

Université de Limoges
École Doctorale Gay Lussac - Sciences pour l'Environnement (ED 523)
Groupement de Recherche Eau Sol Environnement (GRESE)

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

Présentée et soutenue par
Anne RAPIN

Soutenue le 18 décembre 2017

**Mobilité du phosphore sédimentaire en contexte
de retenues de barrage hydroélectrique**

Thèse dirigée par

Pr. Véronique Deluchat ; Dr. Malgorzata Grybos ; Dr. Marion Rabiet

JURY :

Président

M. Michel Baudu, Professeur, GRESE EA 4330, Université de Limoges

Rapporteurs

M. Gérard Gruau, Directeur de Recherche, UMR CNRS 6118, Université de Rennes 1
Mme. Valérie Mesnage, Maître de Conférences (HDR), Laboratoire M2C, Université de Rouen

Examineurs

M. Pierre Anschutz, Professeur, UMR CNRS 5805 EPOC, Université de Bordeaux
M. Brice Mourier, Chargé de Recherche, ENTPE, Université Lyon 1

Invité

M. Tim Kestens, Ingénieur Environnement, EDF



Remerciements

A l'issu de ces trois années de thèse, je réalise à quel point le temps passe vite ! Au départ de cette aventure, une sage personne (qui y est pour beaucoup dans mon parcours de biogéochimiste !) m'a dit : « Tu verras Anne, la thèse c'est que du bonheur ! ». Cette aventure de trois ans m'a effectivement permis de vivre de très beaux moments, autant sur le plan professionnel qu'humain, mais aussi des moments d'hésitation et de faiblesse. Ainsi, ce projet n'aurait pas pu être mené à bien sans l'accompagnement, la formation, l'expertise, le soutien et l'aide de nombreuses personnes que je tiens à remercier ici.

En premier lieu, je souhaite remercier mes encadrantes, Véronique Deluchat, Malgorzata Grybos et Marion Rabiet. Merci de m'avoir prise sous votre aile et d'avoir fait de ce projet un vrai travail d'équipe, tout en me laissant les rênes. Je vous remercie sincèrement pour votre grande implication, dynamisme et disponibilité à toutes, que ce soit pour le terrain, les expériences (découpage de carotte, expérience batch ...), la partie interprétation et surtout pour la dernière ligne droite très serrée ! Un grand merci pour vos multiples corrections, les nombreuses répétitions pour les congrès et pour la soutenance et pour avoir toujours répondu à mes nombreuses interrogations ! Merci pour votre confiance concernant à la fois les analyses, le terrain et pour avoir su trouver en moi la confiance qu'il me manquait au début de la partie rédaction. Bien sûr la direction d'une thèse à plusieurs et de discipline différente peut s'avérer délicat dans le développement d'idées et l'interprétation de certains résultats, néanmoins je suis persuadée que cette multidisciplinarité a été un point fort permettant de peaufiner au mieux ce manuscrit. Nos différents angles d'approches et longues discussions scientifiques m'ont permis d'acquérir et de renforcer mes connaissances scientifiques allant de la géologie, à la chimie, en passant bien sûr par la géochimie, me permettant de travailler au mieux les résultats présentés ici, pour cela merci. De manière plus personnelle, merci d'avoir fait de cette thèse une belle expérience humaine, je n'oublierais pas qu'il est important de « Mixer les idées » (doigts entrecroisés), les quelques fous rires qui venaient ponctuer nos réunions (pas facile d'être crédible en travaillant sur le P !), les souvenirs de terrains mémorables, que ce soit de jour (merci d'avoir pagayer avec joie ! ; je ne démarrerai plus le moteur du bateau lorsqu'il est en position grande vitesse, promis Gosia !) comme de nuit (l'attaque des moucherons), et à quel point l'accouchement n'est pas une chose facile à vivre :p !

Je remercie ensuite la société EDF et la fondation partenariale de l'Université de Limoges qui ont financés ce projet à travers la chaire d'excellence « Grandes Retenues et Qualité des Eaux ». Ce travail s'est déroulé dans les meilleures conditions matérielles possibles. Les comités scientifiques annuels établis dans le cadre de cette chaire ont donné lieu à de nombreux échanges, je remercie ainsi l'ensemble des membres du comité scientifique (membres du laboratoire GRESE, représentants EDF, gestionnaires des bassins versants Vienne, Dordogne, Loire-Bretagne, DREAL Limousin ...). Merci aux membres d'EDF, Tim Kestens (Ingénieur environnement), Frédéric Leblanc (Ingénieur Environnement), Philippe Moreau (MPL du groupement d'usines d'Eguzon) et Laurent Fina (CC PFA Division de Brive) pour votre rapidité et disponibilité lors d'échanges d'informations, de la réalisation des différentes conventions et autorisations d'installation de dispositifs terrain.

Je tiens à remercier le Professeur Michel Baudu de l'université de Limoges, directeur du laboratoire GRESE, d'avoir accepté ma présence au sein de votre laboratoire et de m'avoir permis de participer à de nombreux congrès nationaux et internationaux. Ces derniers ont sans aucun doute joué un rôle important dans ma formation scientifique et l'exercice de mon expression orale. Merci également d'avoir accepté d'examiner ce manuscrit et d'avoir présidé le jury de thèse.

Brice Mourier (Chargé de recherche, Université de Lyon 1), tu n'apparais pas officiellement comme encadrant de cette thèse et pourtant ta participation n'y ait pas moindre. Merci pour ce regard extérieur que tu as su apporter à ce travail, pour avoir su nous recentrer par moment, mais aussi pour ton esprit positif qui a su me booster ! Merci pour ta motivation et présence sur pratiquement toutes les campagnes d'échantillonnage ! Les données « grandes carottes » n'ont pas pu être valorisées comme il se doit dans ce manuscrit, mais le seront par la suite je l'espère !

Je suis sincèrement reconnaissante et honorée de l'attention portée à ce travail thèse par Valérie Mesnage (Maître de Conférences HDR, Université de Rouen) et Gérard Gruau (Directeur de recherche CNRS, Université de Rennes 1), en tant que rapporteurs, mais aussi par Pierre Anschutz (Professeur, Université de Bordeaux) et Brice Mourier en tant qu'examineurs. Merci également à Tim Kestens d'avoir pris part à ce jury. Merci à tous pour les nombreuses remarques et échanges constructifs qui ont eu lieu lors de la soutenance, ceci a permis de « terminer » (une thèse n'est jamais réellement terminée, n'est-ce pas ?) cette aventure de manière dynamique et positive, j'en garde un très bon souvenir. Travaillant sur des thématiques similaires, j'espère sincèrement avoir encore la chance d'échanger avec vous à l'avenir.

Merci à Rachida Zerrouki, directrice de l'ED 523 « Sciences pour l'environnement » (nouvellement ED 1), pour son implication auprès des doctorants (toujours dans le but d'améliorer la formation et les qualités de vie et de travail de ces derniers) et pour son dynamisme. Ce fut un plaisir de participer aux conseils de l'ED auprès de vous.

Je remercie Pierre Anschutz, Michel Baudu, Adeline Charriau (Maître de Conférences, Université de Limoges), Jean Marcel Dorioz (Directeur de recherche, INRA CARRTEL), Emma Gouze (Ingénieur chercheur, EDF), Tim Kestens et Brice Mourier pour leurs participations au comité de suivi de cette thèse. Les remarques et échanges que nous avons eu à mi-parcours ont permis, quand nous le pouvions, de réorienter notre recherche mais aussi de renforcer ce travail de recherche.

L'accomplissement de cette thèse fut également possible grâce à la mise en place de plusieurs collaborations intra et inter laboratoires. Merci à Yoann Gérard pour ton aide et/ou la réalisation des cartes sous SIG, toujours avec patience et bonne humeur ! Un grand merci à Adeline Charriau sans qui la manip « carottes d'interface-DGT » n'aurait pas vu le jour ! Merci pour ta très grande implication dans cette expérience, pour ta précision et ta pédagogie ! Cette expérience fût un peu une course contre la montre, nous pouvons le dire ! Toutefois, je garde de très bons souvenirs des moments passés ensemble sur le terrain mais aussi au laboratoire ! Merci pour m'avoir initiée à la technique DGT ! Une grande partie des données DGT n'ont pas pu être exploitées dans le cadre de cette thèse, mais feront l'objet, espérons-le, d'un beau papier ! Je te souhaite sincèrement beaucoup de choses positives pour la suite ! Cette fameuse manip n'aurait pu se réaliser sans l'utilisation du carottier de l'équipe ECOBIOC du laboratoire EPOC, merci pour ce prêt Pierre ! Je remercie Emmanuelle Chapron (Professeur, Université de Toulouse Jean Jaurès) et Léo Chassiot (doctorant à l'époque ! Courage à toi aussi pour la suite, même si cela semble bien parti !) pour la réalisation des « grandes carottes » et profils sismiques réalisés sur la retenue de Champsanglard. La détermination du stock sédimentaire n'a finalement pas pu aboutir, mais les données sur l'évolution du P en profondeur sont tout à fait à la hauteur ! Je remercie Aurélie Morange, ingénieur d'étude de l'ARS, pour l'ensemble des données cyanobactéries des plages des retenues de Champsanglard et Age. Merci également aux plongeurs du CSL, Alain Dumaignaud et Franck Morange (entre autres !) pour la tentative de récupération des pièges à sédiments !

En parlant de collaboration, il est temps de remercier les stagiaires qui ont fait partis de l'aventure ! Merci à Alexis Faye, stagiaire de M1, qui a su s'adapter à un milieu qui n'était pas le sien. Tu as tenu bon malgré l'importante quantité d'échantillons analysés, la monotonie que peut présenter la réalisation des extractions séquentielles (filtrations, centrifugations, rinçages, ajustement de pH ...) et un petit séjour aux urgences (plus de peur que de mal, heureusement !) : bravo ! Merci à Marion Plançon pour son stage de M2 DGT-Carottes. Un grand merci à Xiao Suo pour toutes les expériences que tu as réalisées, j'avais entièrement confiance dans les données que tu as produit ! Merci pour ton calme, ton sérieux et ta bonne humeur :) ! De manière générale, vous avez tous réussi à me suivre dans les manip malgré la version de moi un peu speed et stressée par moment : bravo ! De plus, j'espère vous avoir transmis au mieux mon goût pour les sciences environnementales qui couples à la fois observations terrain et expériences en laboratoire pour répondre à des problématiques concrètes ! Bon courage à tous pour la suite !

Merci à l'ensemble des personnes du laboratoire GRESE qui ont su me soutenir durant ces trois années. Je remercie François Bordas (merci notamment pour avoir ramé avec nous, dans la bonne humeur, sur les retenues du complexe de l'Age !), Alexandra Courtin-Nomade (toujours disponible pour échanger :-)), Rémy Bussier (merci pour ton aide pour la partie DGT), Stephen Midgley (pour les corrections d'abstracts) et Jean-Claude Bollinger (pour les nombreux articles reçus et pour votre expertise sur l'article « batch »). Merci à Karine Cleries, Emmanuelle Ducloux, Thierry Hak, Sophie Lissalde (merci pour la formation GC-FID ;)) et Patrice Fondanèche pour les nombreux coups de main sur le terrain, en analyse et pour la formation sur divers appareils ! Merci également à Lourdes Ferreira pour les démarches administratives ! Merci à tous pour votre gentillesse, humour et bienveillance ! Un clin d'œil aux fins gourmets du midi, je pense qu'il est impossible de finir une thèse dans ce laboratoire sans manger au moins un bon gâteau par semaine ou un petit plat mijoté par les cuistos Guibaud et fils (entre autres !) !

Cette thèse fut également l'occasion de la naissance de très belles amitiés. Nathalie (le tyran !) et Asmaa (émoticône intello' :p), votre présence et soutien y sont pour beaucoup dans l'accomplissement de ce travail. Que ce soit pour construire un piège à sédiment à 22h, me donner un coup de main durant les manip, refaire le monde en pause-café, se défouler en dansant dans les bureaux, chanter (« hépatite !?! »), cuisiner (le couscous au dîner n'est pas très recommandé :p), boire, rire ou pleurer, vous avez toujours su répondre présente ! Ma vie de thésarde aurait eu un goût amer sans vous, un énorme MERCI pour tout ! Aurélie, tu es arrivée bien plus tard dans cette aventure, mais ta place n'est

pas minimisée pour autant ! Ton dynamisme, ta bonne humeur et ton débit de parole :p ont beaucoup comptés durant cette 3ème année ! De nombreuses personnes ont défilés au laboratoire durant ces trois ans ! Merci à Delphine la vieille fouine pour ton humour sarcastique et pour m'avoir supportée dans mes moments de folie ^^ (vive la danse du crabe !) ; merci à Robin, l'autre fouine !, pour ton dynamisme et ta bonne humeur ; merci à Feishu, pour m'avoir motivée à aller au sport de nombreuses fois !, pour ta folie, ton amitié et ta très grande gentillesse ; merci à Lulu, Omar, Andreina, Audrey, Camille et Franck pour votre soutien et les bons moments que nous avons partagés ! Bon courage à Matthias, Sylvain et Alexandre pour la suite !

Une pensée particulière pour une partie de l'équipe ECOBIOC du laboratoire EPOC (Pierre Anschutz, Dominique Poirier, Céline Charbonnier, Loris Deirmendjian, Damien Buquet) qui a eu un rôle clef dans mon parcours ! Merci pour ma formation « phosphatée », de m'avoir transmis le goût de la biogéochimie et pour les échanges que nous avons eu au cours de ces dernières années.

Merci aux amis, que je n'ai que trop peu vu durant ces trois années, mais qui m'ont toujours apporté leurs soutiens : les chachous, Pauline, Papuche, Franckinette, Anouk, Morane ... Merci aussi à Kelly, Claudie et Camille pour ce beau voyage de début de thèse (qui ne m'a pas vraiment aidé à débiter sans avoir l'esprit ailleurs !).

Enfin, un immense MERCI à ma famille, à qui je dédie ce manuscrit. Un très grand merci à mes parents, Rose et Guy-Marie, de m'avoir sans cesse soutenue tout au long de mes études. Merci pour votre présence, votre amour, pour les bons et nombreux petits plats réconfortants :) et pour m'avoir transmis le goût de la nature (qui explique en partie mon parcours !). Emilie (Mimimimi...), Alexis (Gouzi), Yanis (la terreur :p) et Asia, vous avez aussi énormément comptés par votre écoute et soutien. Une pensée pour la belle petite Elisa qui a vu le jour récemment (un vrai rayon de soleil !), Mimi et Antho : vous avez fait du beau travail ! :p Un tendre merci à Olivier, pour ton écoute sans faille et ton soutien inconditionnel. Merci pour ta patience, ta capacité à me rebooster, toujours avec le sourire, humour et amour. Nous pouvons dire que nous n'avons pas commencé notre périple de la manière la plus simple possible, mais cela nous aura donné, je l'espère, de très bonnes bases pour un avenir solide ;) . Merci à tous pour votre soutien, vos attentions, votre amour, et surtout pour avoir toujours cru en moi : vous êtes ma force !

Sommaire

Abréviations	XV
Introduction générale.....	1
Chapitre I. Synthèse bibliographique.....	5
I.1. Les retenues de barrages	5
I.2. Eutrophisation.....	14
I.3. Le phosphore dans les milieux aquatiques.....	20
I.4. Résumé et conclusion.....	38
Chapitre II. Matériels et méthodes.....	40
II.1. Site d'étude.....	40
II.2. Prélèvements et mesures	55
II.3. Expérimentation en laboratoire : Etude de l'interface eau/sédiment	62
II.4. Méthodes d'analyses	74
Chapitre III. Variations de la réactivité du phosphore des sédiments de surface le long du continuum du complexe de l'Age : influence des trois barrages en cascade.....	90
III.1. Introduction	90
III.2. Article : Sedimentary phosphorus discontinuity across bed sediments in the continuum of three hydropower dams (Creuse River, Central France).....	92
III.3. Phosphorus adsorption capacity of sediments throughout the Age complex continuum: modelling and implication for P release assessments	114
III.4. Résumé et conclusion.....	124
Chapitre IV. Variations spatio-temporelles de la réactivité du phosphore sédimentaire et des caractéristiques physico-chimiques de la masse d'eau de la retenue de Champsanglard ..	126
IV.1. Introduction.....	126
IV.2. Profils physico-chimiques le long de la colonne d'eau	127
IV.3. Variations saisonnières de la distribution du P dans les sédiments de surface de la retenue de Champsanglard au cours d'un cycle hydrologique (mars 2015 à mars 2016).....	139
IV.4. Etude de carottes sédimentaires : variation de la distribution du P sédimentaire et estimation de flux à l'interface eau/sédiment.....	148
IV.5. Conclusion.....	161
Chapitre V. Mobilité du phosphore à l'interface eau/sédiment : effet de l'alternance des conditions d'oxydo-réduction	162
V.1. Introduction.....	162
V.2. Article: Phosphorus mobility at the sediment/water interface under redox oscillations: implication of iron and organic matter dynamics.....	164
V.3. Modélisation des équilibres thermodynamiques à l'interface eau/sédiment par le logiciel Visual MINTEQ 3.1.	186
V.4. Conclusion.....	199
Discussion et conclusion générale.....	200
Perspectives.....	206
Références bibliographiques	208
Annexe 1 : Pièges à sédiments	231
Annexe 2.....	234

Table des illustrations

Figure 1: Apports externes et internes du P en retenue de barrage.....	2
Figure 2 : Répartition des grandes retenues dans le monde, d'après la base de données « Global Reservoirs and Dam database » (Lehner <i>et al.</i> , 2011).	6
Figure 3 : Principaux gradients physico-chimiques et représentation schématique des processus contrôlant le recyclage et la rétention de nutriments au sein d'une retenue de barrage (modifié d'après Van Cappellen & Maavara, (2016).	8
Figure 4 : Schéma simplifié du processus d'eutrophisation.....	15
Figure 5 : Evolution de la moyenne annuelle des concentrations en phosphore total dans le bassin Loire-Bretagne. Données Agence de l'eau Loire Bretagne.	18
Figure 6 : Cycle global du phosphore simplifié, modifié d'après Ruttenberg (2014).	21
Figure 7 : Cycle simplifié du phosphore en contexte lacustre oxygéné, modifié d'après Buquet, (2017). Les acronymes correspondent aux termes suivants : DIP : phosphore inorganique dissous ; DOP : phosphore organique dissous ; PIP : phosphore minérale particulaire ; POP : phosphore organique particulaire.	23
Figure 8 : Séquence diagénétique sédimentaire : consommation successive des oxydants et impacts sur la mobilisation de composés au sein des eaux interstitielles. D'après Gouzy (2004).	29
Figure 9 : a) Vue éclatée d'un DGT piston (Bennett <i>et al.</i> , 2011), b) Vue éclatée d'une DGT sonde avec : 1 et 5 : le socle et le couvercle, 2 : le gel fixant, 3 : le gel diffusif, 4 : le filtre (Yang <i>et al.</i> , 2016).	36
Figure 10 : Localisation des 88 retenues hydrauliques des bassins versants de la Dordogne et de la Vienne. <i>Source : Base de données de la Chaire Grande Retenue et Qualité des Eaux (GRQE).</i>	41
Figure 11 : Localisation du bassin versant de la Creuse et du Complexe de l'Age constitué des barrages de Champsanglard, Chézelles et Age.....	42
Figure 12 : Photos illustrant les barrages de Champsanglard (haut-gauche), Chézelles (haut-droite) et Age (bas).....	43
Figure 13 : Carte topographique des retenues du complexe de l'Age. <i>Source : www.geoportail.gouv.fr</i>	45
Figure 14 : Berges de la retenue de l'Age (photo prise en juillet 2015).	45
Figure 15 : Carte bathymétrique de la retenue de Champsanglard réalisée en avril 2015. <i>Source : données EDF, avril 2015.</i>	46
Figure 16 : Carte bathymétrique de la retenue de Chézelles. <i>Source : données EDF, juillet 2016.</i>	47
Figure 17 : Carte bathymétrique de la retenue de l'Age. <i>Source : données EDF, juin 2016.</i>	48
Figure 18 : Occupation des sols des bassins versants des retenues de Champsanglard, Chézelles, et Age. <i>Source : Corine Land Cover.</i>	50

Figure 19 : Evolution des livraisons d'engrais phosphatés en kgP/ha de sol sur la période 1981-2015. Source : www.unifa.fr/le-marche-en-chiffres/la-fertilisation-en-france.html , consulté le 29 septembre 2017.	50
Figure 20 : Carte géologique des bassins versants des retenues de Champsanglard, Chézelles et Age. Source : www.géoportail.gouv.fr	52
Figure 21 : Teneurs en DIP mesurées dans les eaux de la Creuse à la station 048000 correspondant au pont de Glénic, situé 5 km en amont de la retenue de Champsanglard. Données OSUR.....	53
Figure 22 : Teneurs en N-NO ₃ ⁻ (mg/L) mesurées dans les eaux de la Creuse, à la station 048000 correspondant au pont de Glénic, située 5 km en amont de la retenue de Champsanglard. Données OSUR.....	53
Figure 23 : Evolution du nombre de cellules toxigènes dans les eaux de surfaces des retenues de Champsanglard et Age. Données ARS.....	54
Figure 24 : Localisation des points de prélèvements saisonniers dans la retenue de Champsanglard.....	55
Figure 25 : Sonde YSI EXO2®.	56
Figure 26 : Localisation des points de prélèvement de sédiments de surface le long du continuum fluviale du complexe de l'Age.....	57
Figure 27 : Schéma récapitulatif des protocoles de conditionnement et les analyses effectuées sur les eaux et sédiments de surface de la retenue de Champsanglard.	59
Figure 28 : a) Benne Ekman utilisée pour les prélèvements de sédiments de surface au sein des retenues, b) Pelle plastique utilisée pour les prélèvements de sédiments de rivière.	59
Figure 29 : Carotte sédimentaire prélevée à l'aire d'un carottier UWITECH sur la retenue de Champsanglard. Personnes présentes : Pr. Emmanuel Chapron, Dr. Léo Chassiot.....	60
Figure 30 : a) Prélèvement de carottes sédimentaire d'interfaces ; b) Découpage des carottes sédimentaires en tranches ; c) Conditionnement des sédiments et extraction de l'eau interstitielle sous azote.	61
Figure 31 : Localisation du point de prélèvement du sédiment de surface utilisé pour l'incubation (retenue de Champsanglard).	63
Figure 32: a) Echantillonnage sous boîte à gants : mesures du Eh, pH, Fe(II) et DIP ; b) Flacons contenant la suspension liquide/sédiment mis en œuvre pour l'expérience.	66
Figure 33 : Droite d'étalonnage pour la détermination du coefficient de diffusion des gels DGT.	68
Figure 34 : a) Déploiement de sonde DGT à l'interface eau sédiment, b) Illustration d'une sonde DGT	69
Figure 35 : Exemple d'une isotherme d'adsorption modélisée d'après l'équation modifiée de Langmuir (Zhang <i>et al.</i> , 2016), tenant compte du P initialement adsorbé sur le sédiment et échangeable (NAP). La concentration pour laquelle aucune désorption ou adsorption n'a lieu est nommée « EPC ₀ » pour Equilibrium Phosphorus Concentration.....	73
Figure 36 : Gamme d'étalonnage réalisée dans les matrices NH ₄ Cl 1M et MgCl ₂ 1M pour le dosage du DIP.....	80

Figure 37 : Protocole d'extraction séquentielle modifié d'après Rydin & Welch (1998). La solution d'ascorbate est composée de bicarbonate de sodium (NaHCO_3 0,6 M), citrate de sodium ($\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7$ 0,2 M), acide ascorbique ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ 0,11 M). DB correspond à la solution de Dithionite-Bicarbonate.	82
Figure 38 : Etude du spectre d'absorbance du complexe phosphomolybdique pour les solutions extractantes utilisées dans le fractionnement chimique du P : exemple de la solution ascorbate à 1 mgP/L.	85
Figure 39: Localisation of sampling stations at the Age Complex reservoirs composed of Champsanglard, Chézelles and Age hydroelectric dam-reservoirs.	96
Figure 40: Modified sequential extraction scheme from Rydin & Welch (1998). Ascorbate solution is composed of NaHCO_3 0.6M, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7$ 0.2 M, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ 0.11 M. DB corresponds to the Dithionite-Bicarbonate solution.	100
Figure 41: Evolution of total phosphorus (TP) (mg/g DW) and median sediment grain size D_{50} (μm) in surface sediments along the Age complex continuum.	101
Figure 42: Evolution of TP (mg/g DW) as a function of: (a) median sediment grain size D_{50} (μm); (b) percentage of silt (%).	102
Figure 43: Evolution of total Fe, Al, Mn and Ca content (mg/g DW) in surface sediments along the Age complex continuum.	104
Figure 44: Evolution of organic matter (%) and humification index (HIX) in surface sediments along the Age complex continuum.	105
Figure 45: The content of TP in Champsanglard reservoir in function of total Al, Fe, Mn, Ca contents (mg/g DW) and OM (%).	106
Figure 46: Mean content of P extracted in each reservoir and river section a) in percentage of distribution relative to the sum of P extracted and b) in mg/g DW.	107
Figure 47: Spatial sedimentary P content in a percentage of distribution and b) mg/g DW along the fluvial continuum of Age Complex reservoirs. The blue area in background corresponds to reservoirs and white one to river sections.	108
Figure 48: Linear regression relationship between P-Asc and P-HCl fractions expressed in percentage of total P extracted in sediments from the Age complex.	110
Figure 49: Sorption kinetic of Cha.6 (black line) and F.Up.Cha.2 (red line) sediments fitted using a pseudo second order kinetic model.	117
Figure 50: Phosphate adsorption isotherms. Curves indicate Langmuir Model fitting (24h, $T = 20 \pm 2^\circ\text{C}$). Cross point correspond to desorption experiment.	118
Figure 51: Evolution of native adsorbed P (NAP, mgP/g) and equilibrium P concentration at zero net P sorption (EPC0, mgP/g) along the Age complex continuum.	121
Figure 52 : Variations de la température le long de la colonne d'eau, pour les différentes stations de mesure dans la retenue de Champsanglard au cours des 4 saisons.	129
Figure 53 : Variations des teneurs en phycocyanine ($\mu\text{g/L}$) le long de la colonne d'eau, pour les différentes stations de mesure dans la retenue de Champsanglard le 16 mai 2017. La présence de phycocyanine n'a pas été mise en évidence durant les autres campagnes réalisées en août 2016, novembre 2016 et février 2017.	130

Figure 54 : Variations des teneurs en chlorophylle a ($\mu\text{g/L}$) le long de la colonne d'eau, pour les différentes stations de mesure dans la retenue de Champsanglard et à différentes saisons.	131
Figure 55 : Variations du pH le long de la colonne d'eau, pour les différentes stations de mesure dans la retenue de Champsanglard et à différentes saisons. Suite à un problème technique, les mesures de la campagne de nombre 2016 n'ont pas pu être effectuées. Les mesures réalisées en février 2017 sont issues de mesures effectuées sur des prélèvements ponctuels d'eau à différentes profondeurs.	132
Figure 56 : Variations des teneurs en oxygène dissous (mg/L) le long de la colonne d'eau, pour les différentes stations de mesure dans la retenue de Champsanglard et à différentes saisons.	135
Figure 57 : Etude de la variation des teneurs en DIP (mgP/L) dans les eaux de la retenue de Champsanglard au cours des campagnes de novembre 2016 et mai 2017. Les teneurs en DIP en février et août 2016 étaient inférieures à la limite de quantification ($< 10 \mu\text{gP/L}$).	136
Figure 58 : Suivi des teneurs en DOP (mgP/L) dans les eaux de la retenue de Champsanglard au cours de quatre campagnes réalisées en novembre 2016 et mai 2017. Les teneurs en DOP en février et août 2017 étaient inférieures à la limite de quantification ($< 50\mu\text{g/L}$).	137
Figure 59 : Suivi des teneurs en Fe dissous (mg/L) dans les eaux de la retenue de Champsanglard au cours de quatre campagnes réalisées en août et novembre 2016 et février et mai 2017.	138
Figure 60 : Evolution des paramètres physico-chimiques dans les eaux de surface et de fond de la retenue de Champsanglard de mars 2015 à mars 2016.	141
Figure 61 : Evolution des teneurs en DIP ($\mu\text{gP/L}$), N-NO_3^- , $\text{Fe}_{\text{tot-D}}$ et DOC (mg/L) dans les eaux de surface et de fond de la retenue de Champsanglard de mars 2015 à mars 2016.	142
Figure 62 : Evolution saisonnière des teneurs en MO (%) des sédiments de surface de la retenue de Champsanglard.	144
Figure 63 : Evolution saisonnière des teneurs en TP (mg/g_{sec}) des sédiments de surface de la retenue de Champsanglard.	144
Figure 64 : Evolution saisonnière de la distribution sédimentaire du P dans la retenue de Champsanglard.	146
Figure 65 : Fractionnement chimique du P dans les MES prélevées en mars 2017 aux stations Cha.1 (amont) et Cha.5 (aval). La moyenne des résultats obtenus au cours de l'ensemble des campagnes effectuées pour les sédiments de surface en ces mêmes stations est également présentée.	147
Figure 66 : Photographie et schématisation des carottes sédimentaires prélevées en aval (Cha.15.Av) et amont (Cha.15.Am) dans la retenue de Champsanglard.	149
Figure 67 : Evolution du diamètre médian D50 (μm) dans les sédiments de la retenue de Champsanglard.	150
Figure 68 : Evolution des teneurs en TP (mg/g_{sec}) en amont et aval dans la retenue de Champsanglard. Les horizons marrons correspondent aux horizons composés de macro-restes végétaux.	151

Figure 69: Variations des teneurs TP (mg/g sec) en fonction de la teneur en limons (%) dans les carottes sédimentaires en amont et aval au sein de la retenue de Champsanglard.	152
Figure 70 : Evolution de la distribution du P (mg/g sec) en profondeur en amont et aval dans la retenue de Champsanglard. Les zones marron correspondent aux horizons composés de macro-débris végétaux.	153
Figure 71 : Corrélation des teneurs en P-Asc et TP dans les carottes sédimentaires prélevées en amont et aval dans la retenue de Champsanglard.	154
Figure 72 : Evolution des teneurs en P-Asc et Fe-Asc dans le compartiment sédimentaire de la retenue de Champsanglard.	154
Figure 73 : Concentrations en Fe-Asc (mmol/g) en lien avec les teneurs en P-Asc (mmol/g) dans les carottes sédimentaires de la retenue de Champsanglard. La profondeur Z des échantillons est précisée.	155
Figure 74 : Evolution de la distribution du P (%) en profondeur en amont et aval dans la retenue de Champsanglard. Les zones marronnes correspondent aux horizons composés de macro-restes végétaux.	155
Figure 75 : Evolution des teneurs en MO (%) et TOC (%) dans le compartiment sédimentaire de la retenue de Champsanglard.	156
Figure 76 : Caractérisation de la source de la MO dans les sédiments en amont (Cha.Am.15) et aval (Cha.Av.15) de la retenue de Champsanglard. Diagramme S2/TOC : Pôles terrigène et autochtone de la matière organique sédimentaire (Ariztegui <i>et al.</i> , 2001).	157
Figure 77 : Evolution de la porosité et des teneurs en DIP, DOP, Fe dissous et Mn dissous (mg/L) dans les eaux interstitielles des sédiments de la retenue de Champsanglard en août 2016.	158
Figure 78 : Evolution de teneurs en C_{DGT} (mg/L) (a) et du ratio R (b) en amont et en aval dans la retenue de Champsanglard.	160
Figure 79: Chemical sequential extraction procedure modified from Rydin & Welch (1998). Ascorbate solution composition was $NaHCO_3$ 0.6M, $C_6H_5Na_3O_7$ 0.2 M, $C_6H_8O_6$ 0.11 M. DB corresponded to Dithionite-Bicarbonate extraction.	170
Figure 80: P fractionation of initial sediment (day 0) and sediment after aerobic and anaerobic stages (day 9, 31, 44 and 73 correspond respectively to the end of Ae-1, An-1, Ae-2, An-2).	173
Figure 81: Time courses of pH, Eh and O_2 saturation (A); DIP and DOP (B); Fe(III), Fe(II) and Mn (C); DOC, $SUVA_{254}$, HIX index and TA (D) throughout the incubation experiment.	176
Figure 82: Modélisation de la spéciation aqueuse du FeIII (a) et FeII (b) (répartition entre forme inorganique et forme complexée à la matière organique dissoute (MOD) au cours des incubations batch.	188
Figure 83 : Simulation de la réduction du FeIII en FeII réalisée à partir des données expérimentales du jour 44 (dernier point de la phase Ae-2) avec ou sans matière organique dissoute (MOD).	189
Figure 84 : Modélisation de la spéciation aqueuse du Mn (répartition entre forme inorganique et forme complexée à la matière organique dissoute (MOD) au cours des incubations batch.	189

Figure 85 : Evolution au cours du temps des indices de saturations vis-à-vis des principaux minéraux phosphatés dans l'eau filtrée à 0.45 µm.....	191
Figure 86 : Evolution au cours du temps des indices de saturations vis-à-vis des principaux minéraux de FeIII dans l'eau.	193
Figure 87 : Evolution des teneurs en Ca au cours de l'incubation de sédiment	194
Figure 88 : Evolution au cours du temps des indices de saturations vis-à-vis des principaux minéraux carbonatés dans l'eau.....	195
Figure 89 : Evolution des indices de saturations vis-à-vis des principaux sulfures de fer et de la vivianite lors des deux phases anaérobies.....	196
Figure 90 : Modélisation par Visual MINTEQ de la distribution des phosphates entre phase dissoute et phase adsorbée sur les oxy-hydroxydes de fer au cours du temps.....	198
Figure 91 : Modélisation par Visual MINTEQ de la distribution des espèces adsorbées exprimée en concentration (mol/L) sur les oxy-hydroxydes de fer au cours du temps.	198
Figure 92 : Différentes formes de pièges à sédiments (Bloesch & Burns, 1980).....	231
Figure 93 : Pièges à sédiments élaborés dans cette étude.....	232

Table des tableaux

Tableau 1 : Classification des masses d'eau selon leur degré de trophie (OCDE 1982).....	16
Tableau 2 : Teneurs en phosphore total sédimentaire et statuts trophiques rencontrés dans divers lacs ou retenues à travers le monde.	26
Tableau 3 : Repris d'après Charbonnier (2013) : Réactions primaires d'oxydation de la matière organique, établies selon Froelich <i>et al.</i> , (1979). La quantité d'énergie libre standard (ΔG_0) libérée est calculée pour une mole de carbone organique de type sucrose (CH_2O) à pH 7. Les équations prennent en compte la stœchiométrie de la matière organique marine (106C : 16N : 1P) proposée par Redfield (1934). Les réactions secondaires impliquent la ré-oxydation des espèces réduites au cours de la dégradation de la matière organique (Van Cappellen & Wang, 1996).....	28
Tableau 4 : Caractéristiques concernant les ouvrages et retenues de Champsanglard, Chézelles et Age, ainsi que l'occupation des sols de leur bassin versant respectif. <i>Source : EDF, Corine Land Cover et www.géoportail.gouv.fr.</i>	44
Tableau 5: Pré-tests réalisés en triplicatas visant à déterminer les conditions opératoires de l'incubation de sédiment (ratio solide/liquide et type d'eau) - Résultats obtenus après 31 jours d'incubation en condition fermée du sédiment de la retenue de Champsanglard : Eh (mV), pH, teneurs en Fe(II) et DIP (mg/L) ; σ désigne l'incertitude sur les mesures, définie à partir de triplicat.....	64
Tableau 6 : Composition de l'eau synthétique simulant la composition en éléments majeurs de l'eau de fond de la retenue de Champsanglard.	64
Tableau 7 : Incubation de sédiment : synthèse des conditions expérimentales	65
Tableau 8 : Concentrations en phosphore total (TP) sédimentaire obtenues par les méthodes de Ruban <i>et al.</i> (2001) et US EPA (2007, méthode 3051A). σ désigne l'incertitude sur les mesures, définie à partir de triplicatas.....	79
Tableau 9 : Origine et pureté des produits utilisés pour le fractionnement chimique du P sédimentaire.....	82
Tableau 10 : Eléments interférents dans le développement du complexe phosphomolybdique	86
Tableau 11 : Limites de quantification associées à l'analyse des cations et anions majeurs par Cl.	87
Table 12 : Global characteristics of Champsanglard, Chézelle and Age reservoirs. Source: EDF, Corine Land Cover and www.géoportail.gouv.fr.....	96
Table 13 : Literature data concerning total phosphorus (TP) (mg/g DW) in different lakes/reservoirs sediment throughout the world.....	101
Tableau 14 : Medium grain size (D_{50} , μm), total Al, Ca, Mn, Fe, and TP contents (mg/g DW), organic matter content (%), C/N molar ratio and standard deviation (SD) in surface sediments along the Age complex continuum. Hyphen corresponds to non-measure data.....	103
Table 15: Parameters of pseudo-first and second order kinetic models. Experimental conditions: S/L=1/50; DIP= 5 mgP/L and 1 mgP/L respectively for reservoir sediment (Cha.2) and for river sediment (F.Am.Cha.); pH = $6,5 \pm 0,2$; T = $20 \pm 2^\circ\text{C}$	117

Table 16: Phosphate adsorption characteristics along the Age reservoirs complex, where Q_m is the maximum adsorption capacity (mgP/g DW), K the affinity parameter (L/mg), σ the uncertainties of each parameters. Experimental conditions: $S/L=1/50$; $pH=6.5 \pm 0.2$; $T = 20 \pm 2^\circ C$. Blue: reservoir samples; White: river samples.	118
Table 17: Synthesis of maximum adsorption capacities (Q_m), K_L and TP in sediment from reservoirs, lake and river reported in the literature.	119
Table 18: Native adsorbed P (NAP), equilibrium P concentration at zero net P adsorption (EPC0) and relative affinity of the solid phase and water phase for phosphates (K_p) in the sediments from various water systems. ND- non-detected.	121
Table 19: Quantity (%) of desorption DIP after adsorption experiment and σ uncertainty. ...	123
Tableau 20 : Conditions météorologiques des différentes campagnes de suivi des paramètres physico-chimiques de l'eau de la retenue de Champsanglard	128
Table 21 : Characteristics of Champsanglard reservoir surface sediment (up to 10 cm). Sediment was collected in Champsanglard dam reservoir (Creuse River, France) in August 2015.	173
Table 22: Temporal evolution of $N-NO_3^-$, $N-NH_4^+$ and $S-SO_4^{2-}$ concentrations (mg/L) throughout incubation experiment. Hyphens indicate absence of measurement.	177



Abréviations

ADN	Acide Désoxyribonucléique
Ae-1	Première phase aérobie / First aerobic stage
Ae-2	Deuxième phase aérobie / Second aerobic stage
An-1	Première phase anaérobie / First anaerobic stage
An-2	Deuxième phase anaérobie / Second anaerobic stage
BET	Surface spécifique selon la méthode Brunauer, Emmet et Teller
DGT	Diffusive Gradient in thin films / Diffusion sur gel en fine couche
DIP	Dissolved inorganic phosphorus / Phosphore inorganique dissous
DOC / COD	Dissolved organic carbon / Carbone organique dissous
DOM / MOD	Dissolved organic matter / matière organique dissoute
DOP	Dissolved organic phosphorus / Phosphore organique dissous
EPC₀	Equilibrium phosphorus concentration / Concentration en phosphore à l'équilibre pour laquelle le sédiment ne joue ni le rôle puits ni le rôle de source de P
Fe_{tot-D}	Fer total dissous
HI	Hydrogen index / Indice d'hydrogène
HIX	Indice d'humification
HS / SH	Humic Substance / Substance humique
LOI	Loss on ignition / Perte au feu
LQ	Limite de quantification
MES	Matière en suspension
MO	Matière organique
NAP	Native adsorbed phosphorus / P initialement adsorbé et échangeable
TA	Total alkalinity / Alcalinité totale
TOC	Total organic carbon / Carbone organique total
TP	Phosphore total sédimentaire
PIP	Phosphore inorganique particulaire
POP	Phosphore organique particulaire
P_{tot-D}	Phosphore total dissous



Qm	Capacité d'adsorption maximale d'adsorption
rDOM	Refractory dissolved organic matter / Matière organique dissoute réfractaire
SUVA₂₅₄	Absorbance spécifique aux Ultra-Violets



Introduction générale

Différentes variables environnementales (température, luminosité, biodisponibilité des nutriments) impactent la prolifération des espèces phytoplanctoniques et des macrophytes dans les eaux de surface. Parmi les macronutriments impliqués dans ces développements (azote, phosphore), le phosphore (P) est considéré comme le facteur limitant de la production primaire en contexte d'eau douce (Schindler, 2008). L'eutrophisation anthropique, générée par des apports excessifs de nutriments vers les milieux aquatiques, se traduit par une surproduction de biomasse entraînant un dysfonctionnement écologique de ces milieux et une dégradation de la qualité des eaux. Les effets indésirables notables de ce processus sont entre autres la diminution des teneurs en oxygène dissous, la perte de la biodiversité et la prolifération de cyanobactéries. Différentes réglementations (DCE 2000/60, LEMA (2006), arrêtés relatifs au traitement des eaux usées urbaines (2015) et industrielles (décret n°2007-491) ainsi que l'évolution des pratiques agricoles, ont permis une diminution considérable des entrants en P dans les eaux de surface. Malgré ces efforts, l'eutrophisation reste aujourd'hui encore une problématique majeure de la qualité des eaux de surface à travers le monde (Smith & Schindler, 2009), notamment en contexte de retenue de barrage, où de nombreux cas de proliférations algales sont reportés (Márquez-Pacheco *et al.*, 2013 ; Peng *et al.*, 2013 ; Arunbabu *et al.*, 2014 ; North *et al.*, 2015; Suchora, Szczurowska *et al.*, 2017).

La construction de barrages n'a cessé de se développer depuis la révolution industrielle dans le but de répondre aux demandes en eau et électricité croissante d'une population grandissante. Actuellement, près de 50% du volume en eau des cours d'eau est impacté par la présence de grands barrages et cela pourrait atteindre 90% d'ici 2030 (Grill *et al.*, 2015 ; WCD 2000a). La présence de ces ouvrages perturbe le transit naturel des cours d'eau et est responsable des discontinuités hydrologiques et sédimentaires de ces derniers. Plus de 8 400 km³ d'eau et 4 à 5 Gt/an de sédiments sont stockés dans les retenues (Vörösmarty *et al.*, 1997, 2003).

L'origine du P dans les systèmes de retenue peut être externe ou interne. La contribution externe est soutenue par les apports issus du bassin versant. L'origine interne est soutenue par le compartiment sédimentaire. En effet, le sédiment est le principal puits de P dans les milieux aquatiques (Broecker & Peng 1982 ; Froelich *et al.*, 1982 ; Ruttenberg & Sulak 2011). Son piégeage dans ce compartiment se fait par la sédimentation de particules organiques et inorganiques chargées en P, et/ou lors de mécanismes de sorption (adsorption, (co)précipitation). Selon la littérature, le piégeage de P dans les retenues de barrages peut atteindre plus de 90% des entrants (Donald *et al.*, 2015; North *et al.*, 2015). A une échelle plus globale, il est estimé qu'environ 12% de la charge globale en P total des rivières est stockée



dans les retenues (Maavara *et al.*, 2015). Cette valeur pourrait atteindre 17% à l'horizon 2030, en raison de la construction programmée de plus de 3700 nouveaux barrages dans le monde (Maavara *et al.*, 2015).

L'aptitude d'un sédiment à piéger ou libérer du P est principalement fonction (i) des caractéristiques physiques et chimiques de cette fraction solide (granulométrie, composition minéralogique), (ii) de la distribution du P sédimentaire, (iii) des conditions physico-chimiques du milieu et (iv) de l'activité microbologique. Sa mobilité à l'interface eau/sédiment est en lien étroit avec la dynamique d'éléments métalliques (*e.g.* Fe, Mn, S) et de nutriments (C, N). La désorption du P et/ou la déstabilisation de phases porteuses du P (organiques et minérales), en lien avec les variations de température, de potentiel d'oxydo-réduction et de pH, favorise son passage sous forme dissoute.

La mobilisation du P issu de la charge interne sédimentaire des retenues est directement impliquée dans le retardement de la restauration de la qualité des eaux de surface. En effet, plusieurs études ont souligné que dans des systèmes où les flux de P des entrants avaient été extrêmement restreints, le maintien du statut eutrophe était expliqué par les flux de P sédimentaires (Nikolai & Dzialowski, 2014; Arunbabu *et al.*, 2014; North *et al.*, 2015).

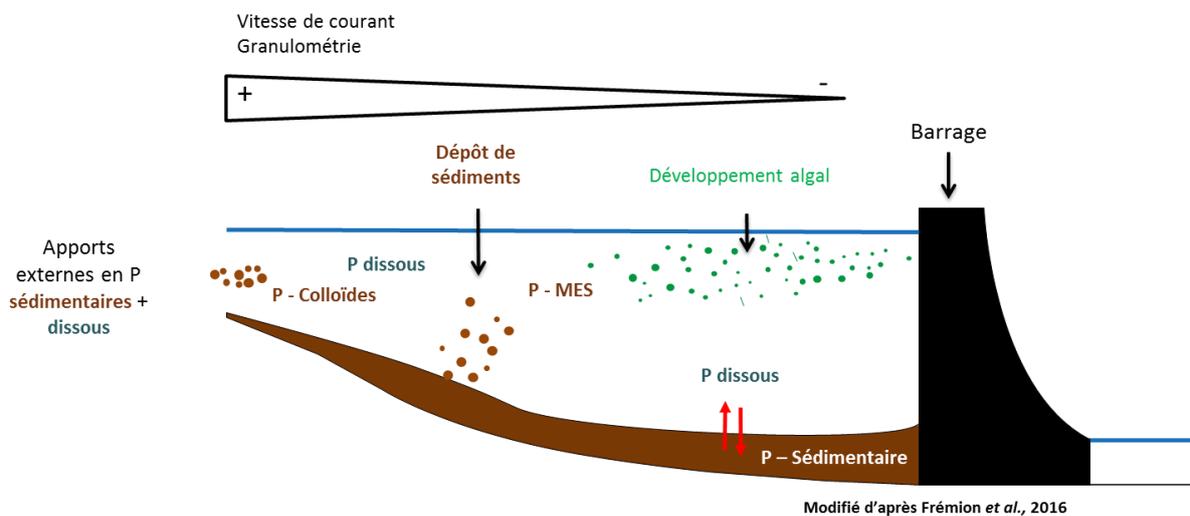


Figure 1: Apports externes et internes du P en retenue de barrage.

Dans ce contexte et dans un souci de remédiation, une attention particulière doit être portée au compartiment sédimentaire. Des connaissances complémentaires sur la mobilité du P sédimentaire, sa distribution et réactivité dans les retenues de barrages et les rivières impactées par ces constructions sont indispensables pour mieux comprendre la géochimie du P dans ces systèmes.

Dès lors, dans un objectif global de meilleure compréhension de la mobilité du P sédimentaire dans le contexte de retenues de barrage hydroélectrique, les questions auxquelles nous nous sommes attachés à répondre dans ce travail de thèse sont les suivantes :

1. Quel est l'impact des barrages sur les teneurs et la distribution du P dans les sédiments le long d'un continuum de barrages? Quels paramètres sont impliqués dans la variabilité spatiale du P ?
2. Quel est le risque de mobilisation du P sédimentaire vers la colonne d'eau ?
3. Comment évolue la mobilité du P à l'interface eau/sédiment lors de variations du potentiel d'oxydo-réduction ?

Dans ce cadre, l'ensemble des travaux présentés dans ce manuscrit a porté sur le complexe de barrages de l'Age (3 barrages en série sur un continuum fluvial de 17 km), localisée sur la rivière Creuse, dont deux retenues sont régulièrement touchées par des efflorescences à cyanobactéries.

Ce travail de thèse s'inscrit dans le cadre de la chaire d'excellence dédiée aux « Grandes Retenues et Qualité des Eaux » portée par la fondation partenariale de l'Université de Limoges et le laboratoire GRESE, avec le soutien d'EDF. Les gestionnaires locaux, EPTB, DREAL et agences de l'Eau, sont associés à ce projet.

Ce travail est restitué à travers cinq chapitres :

Le **Chapitre 1** de ce mémoire est consacré à une synthèse bibliographique relative au contexte des retenues de barrage, à la problématique de l'eutrophisation et à la distribution du phosphore dans l'environnement.

Le **Chapitre 2** présente le site d'étude choisi, ainsi que les matériels et méthodes mis en œuvre pour la réalisation de ce travail.

Le **Chapitre 3** présente les résultats relatifs à l'évolution, le long de ce continuum, de la composition des sédiments (analyses physiques, chimiques et fractionnement chimique du P) et de leur réactivité vis-à-vis du phosphore.

Le **Chapitre 4** vise dans un premier temps à caractériser l'évolution spatiale et temporelle des paramètres physico-chimiques de la masse d'eau du site étudié, puis à mettre en évidence les



variations spatio-temporelles de la réactivité du P sédimentaire (sédiments de surface et carottes).

Le Chapitre 5 fait l'objet d'une expérimentation en laboratoire visant à étudier l'influence des variations du potentiel d'oxydo-réduction sur la mobilité du P sédimentaire.

Enfin, une dernière partie est consacrée à la discussion et conclusion générale englobant les facteurs de mobilité du P en contexte de retenue de barrage, suivie d'une proposition de perspectives.



Chapitre I. Synthèse bibliographique

I.1. Les retenues de barrages

I.1.1. Les retenues de barrage dans le monde et en France

I.1.1.1. Chiffres et usages

Depuis la révolution industrielle, stimulé par des demandes en eau et électricité croissantes, le nombre de barrages dans le monde n'a cessé d'augmenter. On dénombre actuellement jusqu'à 75 000 barrages d'une superficie supérieure à 0,1 km², ou encore, à minima, 58519 grands barrages (ICOLD, 2017), pour une capacité cumulée de plus de 16 000 km³. Ce développement est tel que 48% du volume des rivières est régulé par la présence d'au moins un grand barrage et ce phénomène devrait s'étendre à 90% des rivières d'ici 2030 (Grill *et al.*, 2015 ; WCD 2000a). Par définition, le terme « grand barrage » est utilisé pour des ouvrages possédant une hauteur d'au moins 15 m, depuis la base de sa fondation jusqu'à sa crête, ou bien une hauteur comprise entre 5 m et 15 m mais retenant un volume de plus de 3 million de m³ (ICLG, 2011). La carte de répartitions des grands barrages (Figure 2) proposée par Lehner *et al.* (2011) souligne l'inégalité de la répartition de ces ouvrages. La Chine, les Etats-Unis et l'Inde en regroupent à eux seuls plus de 38000, contre 712 pour la France (ICOLD, 2017).

L'implantation de barrages répond à plusieurs besoins : irrigation de parcelles agricoles, approvisionnement en eau potable et industrielle, production hydroélectrique, régulation des crues mais aussi loisirs et tourisme. Ainsi, la majorité des barrages construits ont une fonction unique, tandis qu'un nombre non négligeable permet différents usages (ICOLD, 2017). Dans le monde, la moitié des barrages a été construit dans le but d'irriguer des terres agricoles, tandis que 12% d'entre eux sont utilisés pour l'approvisionnement en eau potable ou pour l'industrie. L'hydro-électricité est le second usage justifiant l'installation de barrages (ICOLD, 2017). La production hydraulique fournit 19% des besoins en électricité à travers le monde et plus de 50% des besoins en électricité pour un tiers des pays (WCD, 2000a). En France, le parc de production hydraulique fournit 10% de la production d'électricité d'EDF. A l'échelle mondiale, l'édifice de barrages pour la production d'énergie connaît une progression fulgurante. La construction d'au moins 3700 barrages de puissance installée de plus de 1 MW est en cours ou prévue, ce qui permettrait d'augmenter la puissance installée mondiale de 73% (Zarfl *et al.*, 2015).



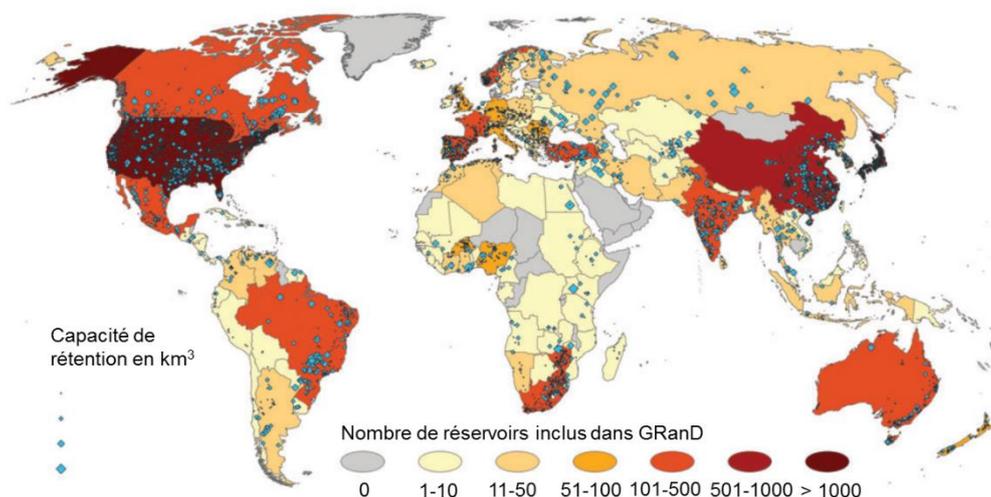


Figure 2 : Répartition des grandes retenues dans le monde, d'après la base de données « Global Reservoirs and Dam database » (Lehner *et al.*, 2011).

I.1.1.2. La production hydraulique

Les barrages hydrauliques fournissent de l'électricité par l'action de l'eau stockée dans leurs réservoirs sur une turbine. L'énergie mécanique produite est transformée en électricité par l'intermédiaire d'un alternateur et est ensuite évacuée par un transformateur. L'énergie peut être directement produite sur place ou dans une usine alimentée en eau par des conduites forcées. La quantité d'énergie produite dépend de la hauteur de chute et du débit.

Il existe trois grandes catégories de barrages hydroélectriques, distinguées en fonction de leur hauteur de chute, du débit et de la topographie du terrain (EDF, 2017). Succinctement, les aménagements hydrauliques de hautes chutes, essentiellement présents en haute montagne, sont dissociés de ceux dits d'écluse ou de moyennes chutes, installés en moyenne montagne, puis des barrages au fil de l'eau ou de basse chute, implantés sur les grands cours d'eau à faible pente. Les aménagements « au fil de l'eau » fonctionnent avec le débit du fleuve et possèdent peu de capacité de stockage, la modulation du débit du cours d'eau y est moindre. Les centrales éclusées ou les grands lacs artificiels créés dans le cas d'aménagements hydrauliques de moyennes et hautes chutes, possèdent eux un stockage d'énergie par rétention de l'eau. La modulation de leur niveau d'eau dépend des besoins en énergie mais aussi des conditions fluviales (*e.g.* crues). Le temps de séjour des masses d'eau varie donc au sein de chaque catégorie d'installation hydraulique, tout comme les conditions hydrodynamiques, les caractéristiques physico-chimiques ainsi que les impacts sur les parties fluviales aval.

En France, les barrages hydroélectriques sont également classés suivant 3 catégories (A, B et C), tenant compte de la hauteur (H, en m) de l'édifice et du volume d'eau retenue (V, en million de m³) (MEDDE, 2015). Ces deux variables permettent ensuite de calculer un paramètre $K = h^2 \times \sqrt{V}$. Ainsi, les barrages de classe A correspondent aux barrages de hauteur supérieure ou égale à 20 m et dont le paramètre K est supérieur ou égal à 1500, les barrages de classe B sont de hauteur supérieure ou égale à 10 m avec un $K \geq 200$, enfin ceux de classe C respectent les conditions $H \geq 5$ m et $K \geq 20$. Ces classes A, B et C englobent respectivement environ, 200, 450 et 2000 ouvrages, pour une puissance installée totale de 25,4 GW, faisant de la France le 10^{ème} pays producteur d'hydro-électricité (EDF, 2017). Parmi eux, 436 barrages sont exploités par EDF, pour une puissance installée de 19,9 GW (hors Dom-Tom et Corse) (EDF, 2017). Ils fournissent en moyenne 10% de la production d'électricité d'EDF (EDF, 2017).

L'important développement de barrages à travers le monde a réduit considérablement le nombre de rivières non-anthropisées (Zarfl *et al.*, 2015) et a quelque peu entravé l'image de la source d'énergie propre initialement donnée à l'hydro-électricité et aux retenues de barrages de manière plus globale.

I.1.2. Conséquences et problématiques environnementales

Au-delà des impacts sociaux (e.g. jusqu'à 80 millions de personnes déplacées dans le monde (WCD, 2000a)) et de la question de la sécurité des ouvrages liée à leur vieillissement (les premiers grands barrages ayant plus de 100 ans), la présence de barrages induit de nombreuses conséquences environnementales, complexes et cumulatives.

I.1.2.1. Les retenues de barrages, entre rivière et lac

La diminution progressive de la vitesse du courant entraîne une augmentation du temps de séjour des masses d'eaux (passant à l'échelle globale de 16 à 47 jours) et de la température au sein des réservoirs (Friedl & Wüest, 2002). S'en suit la formation de gradients longitudinaux physiques, chimiques et biologiques au sein des retenues (Figure 3) (Friedl & Wüest, 2002). Trois zones peuvent être ainsi distinguées : la partie fluviale, la zone de transition et la partie lacustre. La partie fluviale est caractérisée par un hydrodynamisme et une turbidité élevés, dus à une morphologie étroite du lit de rivière. L'apport de matière organique (MO) y est principalement allochtone, provenant du lessivage du bassin versant (BV) et des apports fluviaux (Kimmel & Groeger, 1984). Dans la partie proximale, la morphologie plus évasée et l'augmentation de la profondeur favorisent la diminution de la turbidité (sédimentation) et l'augmentation de la transparence de l'eau, stimulant la production autochtone de MO (Kimmel & Groeger, 1984). Les conditions statiques proches du barrage favorisent également la stratification thermique de la masse d'eau, ce qui diminue les



phénomènes de brassage et l'oxygénation des eaux profondes (Friedl & Wüest, 2002). Les phénomènes de stratification dans les réservoirs de profondeurs modérées tendent néanmoins à être moins permanents qu'en contexte lacustre. En effet, l'hydrodynamisme y est complexe et dépend de la gestion de l'ouvrage. Par exemple, le marnage peut être important en fonction des besoins en eau et énergie, et les prises de fond, favorisent la circulation des eaux de fond. Enfin, la zone de transition possède des caractéristiques intermédiaires entre les deux autres zones.

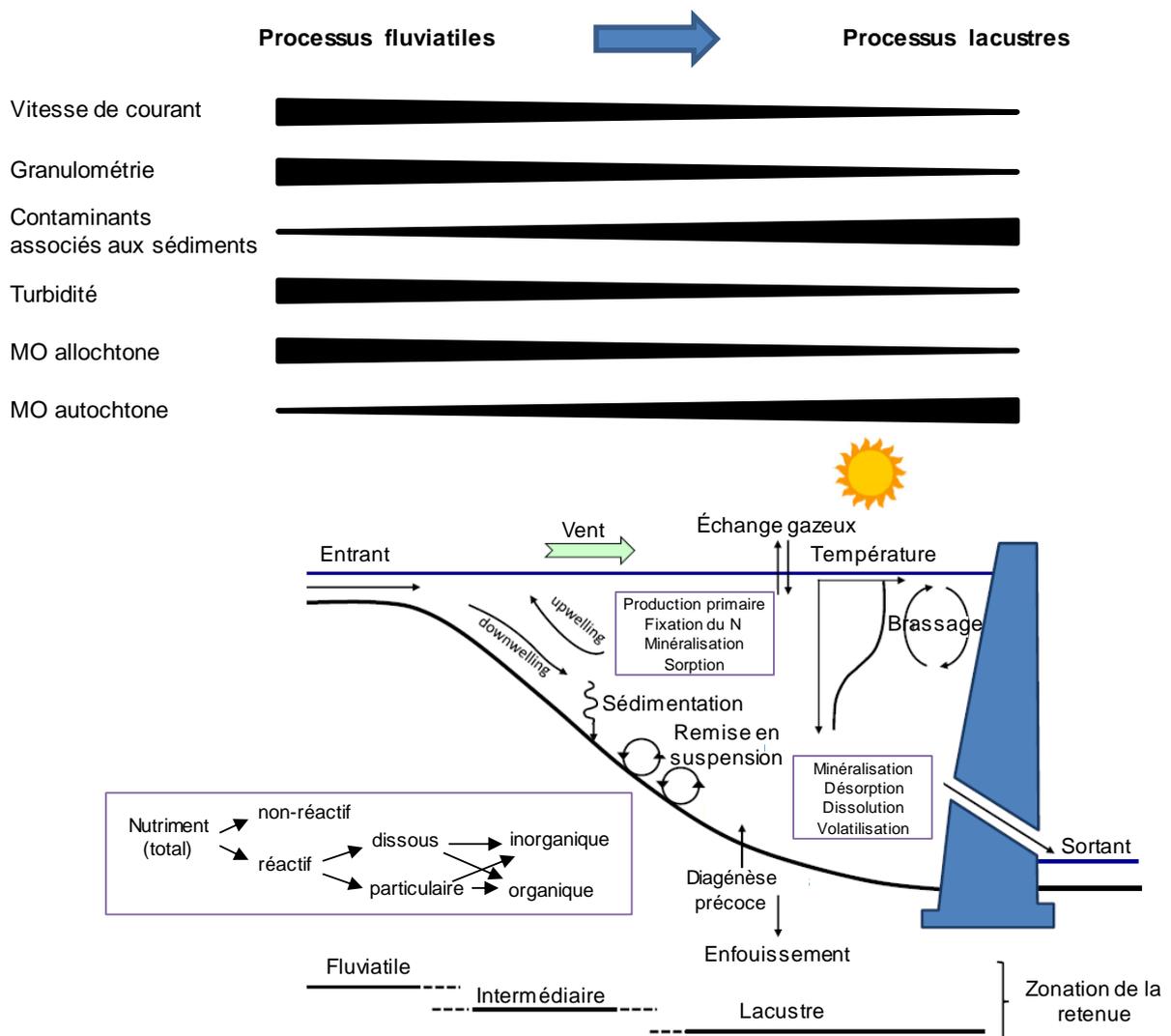


Figure 3 : Principaux gradients physico-chimiques et représentation schématique des processus contrôlant le recyclage et la rétention de nutriments au sein d'une retenue de barrage (modifié d'après Van Cappellen & Maavara, (2016).

I.1.2.2. Charge interne sédimentaire

La diminution de la turbulence au sein des masses d'eau favorise l'accumulation de sédiments. Les sédiments les plus grossiers (sables grossiers, graviers et galets), transportés

par charriage et saltation, se déposent en entrée de retenues. Les particules plus fines (sables fins, limons et argiles), transportées par suspension, nécessitent des temps de décantation plus long et se déposent plus près du barrage. L'ensemble des galets et graviers sont transportés par charriage et donc stoppés par la présence de barrage (Kondolf *et al.*, 2014). Les sables peuvent également être transportés par saltation et ne sédimentent pas tous au sein du réservoir en cas de conditions très turbulentes. L'efficacité de stockage des particules plus fines (limons et argiles) est, elle, dépendante du temps de séjour des eaux (Kondolf *et al.*, 2014). Ainsi, les retenues retiennent une gamme de sédiments très hétérogènes longitudinalement (Figure 3). Cette hétérogénéité physique (et donc chimique) des sédiments peut toutefois être lissée suite à d'importants marnages (López *et al.*, 2016).

Le volume de sédiment stocké au sein des réservoirs au fil du temps varie géographiquement et dépend des effets de turbulences (fonction de la morphologie du réservoir, des débits entrants et sortant), du type de bassins versants drainés (occupation des sols, géologie, conditions hydrologiques) et du mode de gestion (*e.g.* gestion par chasse). A l'échelle globale, Vörösmarty *et al.*, (2003) estiment que 25 à 30% du flux sédimentaire total des rivières et fleuves est stocké dans les retenues de barrages, soit 4 à 5 Gt/an. En effet, les réservoirs sont considérés comme de vrai pièges à particules (Kondolf *et al.*, 2014). Les taux de sédimentation reportés dans des réservoirs peu profonds (profondeur < 5 m) varient de 0,08 à 0,40 g/cm²/an (Baskaran *et al.*, 2015 ; Waters *et al.*, 2015 ; Díaz-Asencio *et al.*, 2017). En contexte profond (profondeur maximale de 14 m) et granitique, Reyss *et al.* (2016) estiment un taux variant de 2,1 à 5,2 cm/an.

Sur le long terme, ce stockage de particules sédimentaires tend à combler les retenues, à diminuer le volume d'eau utile et à entraver la rentabilité des retenues hydrauliques (WCD, 2000a). En effet, dans le monde, les réservoirs perdent en moyenne 1% de leur capacité de stockage par an (World Bank, 1998), menaçant significativement les réserves d'eau. Dès lors, différentes stratégies peuvent être déployées telles que la mise en place de barrages de compensation en amont des retenues, le dragage, la chasse ou des systèmes de by-pass. Toutefois, le caractère parfois contaminé des sédiments de retenues (*e.g.* métaux, HAP, PCB) (Bertrand *et al.*, 2015; Le Faucheur *et al.*, 2016) rend leur gestion problématique, notamment dans le cas de chasse où l'expulsion de sédiments contaminés pourraient fortement impacter les parties aval.

1.1.2.3. Impact sur les cycles biogéochimiques

En plus de conduire à d'importants stocks sédimentaires, le passage de conditions fluviales à lacustres favorise la production primaire, le recyclage d'éléments biogènes (C, N, P, Si), mais surtout leur piégeage au sein des retenues (Bartoszek & Koszelnik, 2016 ; Sow *et*

al., 2016) (Figure 3). Les facteurs physiques, hydrologiques, climatologiques, biologiques et chimiques ont un effet combiné sur les mécanismes de rétention des éléments biogènes (Hansson *et al.*, 2005). Néanmoins, le temps de séjour des masses d'eau apparaît comme un paramètre clef, puisqu'il contrôle directement les deux mécanismes de rétention principaux que sont l'assimilation par le phytoplancton et la sédimentation des particules inorganiques et organiques (auxquelles peuvent être associés ces éléments) (Bartoszek & Koszelnik, 2016; Kõiv *et al.*, 2011). L'efficacité de piégeage de ces éléments aux seins des retenues varie en fonction de l'élément considéré et présente une grande variabilité saisonnière.

Ainsi, par exemple, la retenue de Solina-Myczkowce qui couvre 15% du volume d'eau stockée en Pologne, stoppe annuellement 15 à 30% des apports externes en nutriments (Bartoszek & Koszelnik, 2016). Le piégeage peut être également significatif dans le cas de retenues au fil de l'eau possédant des temps de séjours très courts. En effet, le réservoir de Malause (France) retient 24% du P inorganique dissous, mais aussi 39% des MES ; ce phénomène de rétention du phosphore est favorisé au printemps et en été du fait de l'activité biologique (Sow *et al.*, 2016). Le réservoir de Diefenbaker (Canada) piège jusqu'à 40% des entrants en azote inorganique dissous, 30% de silice dissoute et jusqu'à 60% du phosphore inorganique dissous (Donald *et al.*, 2015 ; North *et al.*, 2015 ; Maavara *et al.*, 2015a). Les études quantifiant les flux entrants et sortant de réservoirs ne concernant que 0,2% de la totalité des retenues dans le monde (Van Cappellen & Maavara, 2016), ces quelques exemples ne sont donc pas généralisables à l'ensemble des masses d'eau.

A partir de modèles, Maavara *et al.*, (2017) ont estimé qu'à l'échelle globale, durant le début du 21^{ème} siècle, les réservoirs sont responsables de 13% (48 ± 11 TC /an) de l'abattement (stockage et minéralisation) de la charge en carbone organique totale transportée par les rivières et que ce nombre pourrait atteindre 19% (83 ± 18 Tg C par an) d'ici 2030. Dans une moindre mesure, ce piégeage représenterait 5,3% ($22,3$ T SiO₂ / an) de la charge globale en silice (silice dissoute et silice réactive particulaire) (Maavara *et al.*, 2014). Le phosphore est l'élément le plus concerné par ce phénomène de rétention, avec 12% de la charge globale des rivières en phosphore total soustraits par les retenues de barrage en 2000, soit 1,3 Gt P /an. Le pourcentage de P retenu devrait atteindre 17% en 2030 (Maavara *et al.*, 2015) ; l'estimation concernant l'azote est quant à elle en cours par cette même équipe de chercheurs.

Cette interruption des flux en éléments biogènes des rivières vers l'océan favorise la production primaire, le recyclage d'éléments biogènes au sein des retenues et modifie les ratios en éléments nutritifs dans les eaux. En effet, dans les réservoirs ou dans les lacs, la coque en silice produite par les diatomées sédimente plus rapidement que les autres espèces de planctons. Ce phénomène permet un piégeage efficace de la silice dans le sédiment, dû à la faible vitesse de dissolution de ces coques (Friedl & Wüest, 2002). Le phosphore est lui

recyclé plus rapidement au sein de la colonne d'eau. Ce processus conduit à une augmentation des ratios N/Si et P/Si, ce qui impacte directement les communautés phytoplanctoniques et l'ensemble de l'écosystème aquatique (Friedl & Wüest, 2002). Par exemple, des ratios N/Si supérieurs à 1 favoriseraient le développement d'espèce non-siliceuse (Turner *et al.*, 1998).

Comme précisé auparavant, le cycle du carbone est lui aussi modifié par la présence de réservoirs. En effet, durant les premières années de mise en service d'une retenue, la submersion de la végétation et sa minéralisation conduisent rapidement à la consommation de l'oxygène dissous et à l'émission de dioxyde de carbone (CO₂) et de méthane qui sont ensuite relâchés dans l'atmosphère (Friedl & Wüest, 2002). Ces émissions de gaz à effet de serre diminuent au cours du temps, et concerneraient toutes les retenues (WCD, 2000a). La quantité produite varie toutefois suivant les latitudes, les réservoirs en régions tropicales étant beaucoup plus sujets à ce type d'émission que ceux de région boréale (Duchemin, 2001; Fearnside, 2001; Rosa *et al.*, 2004). Toutefois, quantifier la réelle contribution des gaz à effets de serre par les retenues de barrages demande des études minutieuses, lourdes et complexes tenant compte notamment de la variabilité de production saisonnière et spatiale au sein d'un même site (Friedl & Wüest, 2002).

Bien entendu, les macro-nutriments ne sont pas les seuls éléments chimiques dont les cycles sont perturbés par la présence de barrage. L'accumulation d'éléments métalliques majeurs ou traces, dont certains (*e.g.* Fe, Mn, Al) possèdent des dynamiques étroitement liés à celles des macro-nutriments, est également favorisée dans les sédiments fins déposés en tête de barrage. Il en résulte un stockage de sédiments parfois hautement contaminés (*e.g.* Audry *et al.*, 2004 ; Palanques *et al.*, 2014), le type de contamination variant en fonction des activités anthropiques exercées dans le bassin versant (BV). Plusieurs exemples de méthylation du mercure (passage du mercure inorganique sous forme de méthylmercure, qui est une forme écotoxique et bioaccumulable du mercure, par l'intervention de bactéries sulfato-réductrices) favorisée en condition anoxique, ont également été reportés dans le contexte des retenues (Friedl & Wüest, 2002). D'autres types de contamination telles que les polluants organiques persistants, regroupant notamment les polychlorobiphényles (PCB) et les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) sont également retrouvés dans les sédiments de retenues. Dans les deux cas (pollutions métallique et organique), ces pollutions présentent des risques sanitaires pour la faune, la flore et l'homme.



I.1.2.4. Impacts sur les zones aval

La présence de barrage n'induit pas que des changements (physiques, chimiques, biologiques) au sein des retenues mais aussi en aval, à quelques km des ouvrages comme bien plus loin, à plusieurs centaines de km, sur les côtes.

Une des premières conséquences en aval due de la construction massive de retenue est la discontinuité hydrologique. A l'échelle globale, environ 8 400 km³ d'eau sont stockés au sein des retenues, tandis que 1 200 km³ s'écoulent dans les rivières (Vörösmarty *et al.*, 1997). La diminution des débits en aval perturbe l'équilibre des systèmes fluviaux à leur embouchure. Ainsi, dans les estuaires, les intrusions salines remontent plus haut et de manière plus permanente, perturbant les conditions physico-chimiques établies et par conséquent la faune et la flore (Friedl & Wüest, 2002).

De plus, la rétention de sédiments dans les réservoirs interrompt la continuité sédimentaire des rivières (Kondolf *et al.*, 2014). La réduction du transport de sédiment par les rivières (Walling & Fang, 2003) change la morphologie des cours d'eau en augmentant l'incision du chenal principal (Kondolf, 1997), engendrant notamment la perte de niches écologiques. Cette perte de matière est également, en partie, à l'origine de l'augmentation du taux d'érosion des zones côtières (Kondolf *et al.*, 2014) et de la réduction de taille des deltas (Syvitski *et al.*, 2009). Ce phénomène est si important, que combiné à l'augmentation du niveau marin, d'ici 2100, 50% des deltas du monde seraient submergés (Chen *et al.*, 2012). Différents dispositifs répertoriés par Kondolf *et al.* (2014) sont aujourd'hui installés sur quelques retenues afin de minimiser les effets de discontinuité sédimentaires.

Le stockage de nutriments dans les réservoirs peut diminuer significativement leurs apports en aval. Par exemple, l'implantation des barrages des Trois-Gorges (Chine), ainsi que d'autres ouvrages en amont, ont réduit de 83% en aval la charge en phosphore particulaire transportée par la rivière Yangtzi (Zhou *et al.*, 2013). Cette diminution des apports en phosphore dans les parties aval peut être bénéfique aux systèmes eutrophes, mais elle peut aussi diminuer d'autant plus l'activité biologique des milieux oligotrophes. Toutefois, contrairement à la silice, des éléments phosphorés et azotés peuvent être apportés en aval par les activités anthropiques (agricole, industrielle, STEU). Dans les zones côtières, ce décalage des ratios P/Si et N/Si favorise le développement d'autres espèces phytoplanctoniques, entraînant des répercussions sur la chaîne alimentaire (Friedl & Wüest, 2002). Par exemple, sur le Danube, la fragmentation par les barrages a causé une forte réduction des apports en silice dans la mer Noire (Friedl *et al.*, 2004) et par conséquent une baisse drastique dans la quantité et de la biodiversité piscicole (Humborg *et al.*, 2000).



Outre la rétention des nutriments au sein des réservoirs, se pose aussi la question de la qualité des eaux déversées par les barrages. Les prises d'eau de fond peuvent conduire au déversement d'eau faiblement oxygénée, rendant le milieu impropre à la faune et à la flore (Friedl & Wüest, 2002). Ces eaux peuvent également contenir de fortes concentrations en contaminants métalliques mais aussi en ammonium, provoquant des effets néfastes pour les poissons. Ces derniers, pour les espèces concernées, sont déjà impactés dans leur migration par la présence d'ouvrage (discontinuité écologique).

L'amélioration des continuités hydrologiques, sédimentaires et écologiques sont aujourd'hui prises en compte au niveau européen (Directive 2000/60/CE ; Directive 2008/60/CE) comme à l'échelle nationale (LEMA, 2006 ; Loi Grenelle I du 3 août 2009) dans la restauration du bon état des cours d'eau.

Les discontinuités hydrologiques, sédimentaires, la modification du cycle des éléments biogènes et des conditions physico-chimiques (hydrodynamique et température en particulier) font, aujourd'hui encore, des réservoirs des milieux propices au processus d'eutrophisation (Márquez-Pacheco *et al.*, 2013 ; Peng *et al.*, 2013 ; Arunbabu *et al.*, 2014 ; North *et al.*, 2015 ; Suchora, *et al.*, 2017), pouvant affecter les systèmes aquatiques au sein des réservoirs, mais aussi leurs parties aval.



I.2. Eutrophisation

Mise en évidence à partir de la moitié du 20^{ème} siècle d'après des observations de développement algal intensif ou de morts d'espèces piscicoles, l'eutrophisation reste aujourd'hui une problématique majeure de la qualité des eaux de surface à travers le monde (Smith & Schindler, 2009).

I.2.1. Définition et description du processus

De nombreuses définitions sont utilisées dans la littérature pour décrire le processus d'eutrophisation. Récemment, stimulé par les ministères en charge de l'Environnement et de l'Agriculture, une expertise scientifique collective (ESCo) menée par le CNRS en partenariat avec l'INRA, l'IFREMER et l'IRSTEA a permis de regrouper les connaissances disponibles sur l'eutrophisation (Pinay *et al.*, 2017). En se basant sur une étude bibliographique, ce rapport propose, deux définitions de l'eutrophisation, qui prennent en compte « les besoins et enjeux opérationnels pour l'action publique » :

Eutrophisation « naturelle » ou géologique : augmentation de la production de matières organiques qui accompagne l'évolution d'un écosystème aquatique sur des temps géologiques, jusqu'à son éventuel comblement.

Eutrophisation anthropique : syndrome d'un écosystème aquatique associé à la surproduction de matières organiques induite par des apports anthropiques en phosphore et en azote.

Ainsi, l'eutrophisation telle qu'elle est abordée actuellement dans les études, fait référence au phénomène anthropique, ce qui sera également le cas dans ce manuscrit. Il se manifeste en plusieurs étapes (Figure 4) :

- Augmentation de biomasse

L'enrichissement des eaux douces en nutriments favorise le développement intensif d'espèces envahissantes de macrophytes (e.g. jacinthes d'eau, renouée du Japon, le myriophylle du Brésil) et de phytoplancton. La couverture végétale créée par cette production de biomasse stoppe dans un second temps le développement de macrophytes immergées (Wetzel, 2001 ; Qin *et al.*, 2013). Le développement de différentes espèces phytoplanctoniques se met en place suivant une dynamique saisonnière. Après la phase hivernale, dès lors que la température et la luminosité commencent à augmenter, un accroissement des populations de diatomées est observé, puis suite à l'épuisement des teneurs en silice, les populations d'algues vertes telles que les chlorophycées prédominent, puis lorsque les teneurs en azote chutent, les cyanobactéries deviennent majoritaires (Leoita & Coute, 2005).

- Fluctuation journalière des paramètres physico-chimiques et développement de l'anoxie

Le développement de blooms phytoplanctoniques conduit à de fortes augmentations du pH, qui favorise la prédominance de NH_3 , et à la production d'oxygène dissous en période diurne. La dégradation de l'ensemble de la biomasse produite provoque un appauvrissement du milieu en oxygène dissous, qui peut conduire à l'hypoxie ou l'anoxie des eaux de fond, particulièrement en période nocturne. L'appauvrissement des teneurs en O_2 dissous conduit à l'utilisation d'autres accepteurs d'électrons (NO_3^- , MnIV , FeIII , SO_4^{2-}) pour oxyder la MO et peut conduire, dans les cas extrêmes, à l'émission de gaz toxiques H_2S et CH_4 .

- Prolifération de cyanobactéries

La prolifération de cyanobactéries est une manifestation courante de l'eutrophisation. Leur faible valeur nutritive, organisation multicellulaire, toxines (filaments ou colonies), et caractère ubiquiste conduisent à une prédominance de cette communauté par rapport aux autres populations phytoplanctoniques. De plus, ces dernières possèdent une forte affinité pour le P, elles sont capables de le stocker sous forme de granule de polyphosphate au niveau intracellulaire. Certaines de ces espèces sont également capables de fixer l'azote atmosphérique. En France, *Microcystis* est la cyanobactérie la plus couramment retrouvée dans les systèmes d'eau douce (Buratti *et al.*, 2017).

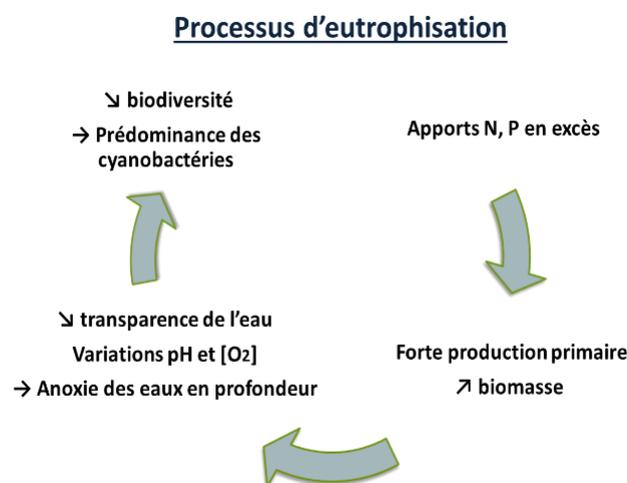


Figure 4 : Schéma simplifié du processus d'eutrophisation

L'OCDE, en 1982, s'est proposée de classer les plans d'eaux en fonction de leurs degrés d'eutrophisation, allant de l'état dit « oligotrophe » pour un milieu très pauvre en phosphore total, à un milieu dit « hypereutrophe » qui est le cas extrême des processus d'eutrophisation (Tableau 1).

Tableau 1 : Classification des masses d'eau selon leur degré de trophie (OCDE 1982)

Degré de trophie	Ptotal $\mu\text{g L}^{-1}$	Chl moyenne $\mu\text{g L}^{-1}$	Chl maximum $\mu\text{g L}^{-1}$	Secchi moyen m	Secchi mini m
Ultra-oligotrophe	<4.0	<1.0	<2.5	>12.0	>6.0
Oligotrophe	<10.0	<8.0	<8	>6.0	>3.0
Mésotrophe	10-35	2.5-8	8-25	6-3	3-1.5
Eutrophe	35-100	8-25	25-75	3-1.5	1.5-0.7
Hypereutrophe	>100	>25	>75	<1.5	<0.7

Chl : chlorophylle *a* dans les eaux de surfaces : indicateur de l'intensité du développement algal
 Secchi : limite de la transparence de l'eau et de la pénétration de la lumière au disque de Secchi

De façon plus générale, la directive cadre sur l'eau (DCE) du 23 octobre 2000 (directive 2000/60) vise la préservation et la restauration de l'état des eaux superficielles et l'atteinte du bon état des masses d'eau sur tout le territoire européen. La date d'atteinte de cet objectif était dans un premier temps fixée à 2015, puis elle fut repoussée à 2021, voire à 2027, en fonction des contextes. La Loi sur l'Eau et les Milieux Aquatiques (LEMA) du 30 décembre 2006 contribue à apporter de nouveaux outils en vue d'atteindre cet objectif de « bon état » des eaux fixé par la DCE. L'arrêté du 27 juillet 2015, modifiant l'arrêté du 25 janvier 2010, présente les règles d'évaluation de l'état des eaux (MEDDE, 2015).

I.2.2. Conséquences

I.2.2.1. Baisse de la biodiversité

La variation des populations de producteurs primaires, dont les valeurs nutritives tendent à diminuer en fonction du degré d'eutrophisation des masses d'eau, impacte directement le développement des communautés de zooplanctons et l'ensemble du réseau trophique (Le Jeune, 2007 ; Auer *et al.*, 2004 ; Zöllner *et al.*, 2003).

De plus, la baisse de la qualité de l'eau avec notamment la baisse des teneurs en oxygène dissous et l'augmentation des teneurs en NH_3 peuvent conduire à des mortalités piscicoles massives dans certains plans d'eau ou rivières (Beupoil & Bornens, 1997).

I.2.2.2. Risques sanitaires et limitation des usages

Tout comme la production de H_2S , les toxines produites par les cyanobactéries présentent un risque sanitaire pour l'homme mais aussi pour les animaux (Backer *et al.*, 2015). Le contact cutané, l'ingestion ou l'inhalation peuvent conduire à des irritations, des gastro-entérites et des dommages au foie et aux reins. Les formes les plus toxiques sont également neurotoxiques (Buratti *et al.*, 2017). Plusieurs cas d'ingestion mortelle ont également montré leur forte toxicité pour les animaux (bétails, chiens).



Ainsi, la réglementation relative aux eaux destinées à la consommation humaine (Décret n° 2007- 49 du 11 janvier 2007) exige une teneur maximale totale de microcystine de 1 µg/L. Dans le contexte de la surveillance des eaux pour les activités de loisir, le dépassement de la teneur de 25 µg/L induit une interdiction de baignade et une limitation des activités nautiques. Depuis 2014, l'ARS applique un seuil d'interdiction de baignade à partir de 50 000 cellules/mL de cyanobactéries toxigènes.

La baisse de la qualité des milieux aquatiques induite par l'eutrophisation conduit donc à une baisse des usages, en limitant les activités de loisirs liées aux retenues mais surtout en limitant les prises d'eau potable (Jia *et al.*, 2017 ; Jayme-Torres & Hansen, 2017).

I.2.3. Facteurs de contrôle

I.2.3.1. Facteurs physiques

Les facteurs physiques tels que la turbulence, la lumière, la température, sont des paramètres majeurs dans le développement de macrophytes et d'espèces phytoplanctoniques (Khan & Ansari, 2005). Ainsi, des eaux peu turbides et avec de faibles conditions hydrodynamiques leurs sont favorables. Des optima de températures allant de 25 à 30°C ont été définis en fonction des espèces présentes, soulignant le risque de majoration du phénomène d'eutrophisation avec le réchauffement climatique (Lürling *et al.*, 2013; Thomas & Litchman, 2016). Ceci est plus particulièrement inquiétant concernant le développement de cyanobactéries qui s'adaptent mieux aux fortes températures par rapport aux autres espèces de phytoplancton (Paerl & Huisman, 2008).

I.2.3.2. Facteurs chimiques

Les facteurs chimiques tels que les teneurs en nutriments (azote et phosphore) sont bien sûr un point majeur de contrôle de l'eutrophisation.

Dès les années 80, les premières études menées sur les grands lacs nord-américains et canadiens (Edmondson & Lehman, 1981) ou encore sur le lac Léman relient ce phénomène aux apports en excès de nutriments d'origines anthropiques effectués dans ces lacs. En 1978, Schindler *et al.* mettent en évidence dans des lacs expérimentaux le rôle limitant du phosphore dans le développement algal. Largement controversé dans un premier temps, Elser *et al.*, (2007) se basent sur plus de 1000 expériences référencées dans la littérature pour mettre en évidence le caractère équitable de l'azote et du phosphore face à la limitation de la production primaire, et ce dans les systèmes continentaux et marins. Néanmoins, l'expérimentation menée sur 277 lacs durant près de 40 ans par Schindler *et al.*, (2008) finit par prouver son caractère limitant en contexte d'eau douce, où les espèces de cyanobactéries présentes sont capables de fixer l'azote atmosphérique (Conley *et al.*, 2009).



I.2.4. Remédiation

Les premières techniques de remédiation mises en œuvre ont été des mesures curatives. Les sels de cuivre ont été utilisés dès les années 1980 afin de contrôler le développement des cyanobactéries (Van Hullebusch, 2002). En effet, les propriétés algicides du cuivre, ainsi que son action plus marquée sur les cyanobactéries (Hadjoudja, 2010) expliquent son succès. Cependant, son application sur des efflorescences est interdite (Arrêté CHSP, 2003), lié au risque de libération de quantités importantes de toxines lors de la lyse des cyanobactéries. La mise en place d'opération de bio manipulation, de façon à agir sur la chaîne trophique, au travers de la structure piscicole, a également été appliquée. Toutefois, l'efficacité de ces opérations fut variable en fonction des sites d'études (Agence de l'eau RMC, 2012).

Le besoin de traiter le problème à la source s'est rapidement avéré nécessaire. Cette action de prévention englobe la diminution de l'utilisation des phosphates dans les produits ménagers (interdiction de l'utilisation de P dans les détergents dans certains pays d'Europe à partir de 1986 et en 2007 en France (Décret n°2007-491) ; l'augmentation des performances d'élimination des nutriments dans les eaux usées urbaines et industrielles ; la mise en place d'une agriculture raisonnée (ajustement des apports en fertilisants, protocole de labour et d'épandage limitant le transfert par ruissellement, mise en place de bandes enherbées le long des cours d'eau, limitation de l'accès direct du bétail aux cours d'eau...). L'ensemble de ces actions a conduit à une baisse importante des teneurs en P dans les eaux de surface, comme le montre l'exemple relevé dans le bassin Loire-Bretagne (Figure 5).

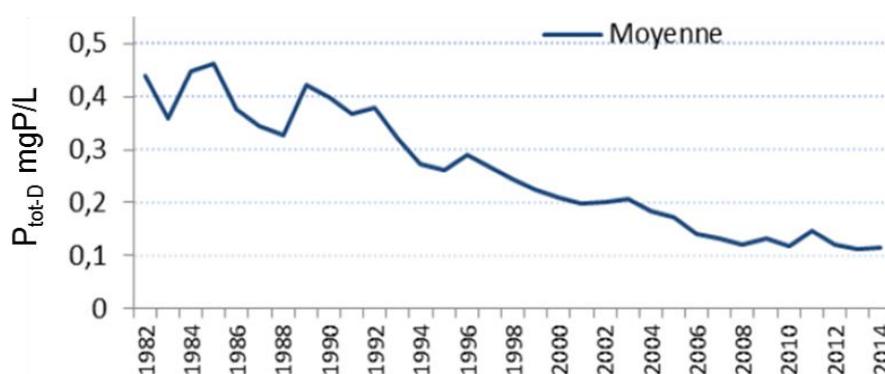


Figure 5 : Evolution de la moyenne annuelle des concentrations en phosphore total dans le bassin Loire-Bretagne. Données Agence de l'eau Loire Bretagne.

Néanmoins, dans de nombreux cas de lacs et retenues, cette diminution des entrants en P n'a pas permis le rétablissement des milieux aquatiques, où la diffusion de P depuis la

charge interne sédimentaire créée durant les années d'apport intensif en P, maintient le statut eutrophe des milieux (Bormans *et al.*, 2016). Pour faire face à cette contamination issue du milieu lui-même, différentes méthodes physiques et chimiques, visant notamment à fixer de manière permanente le P au sein du sédiment ont été mises en œuvre avec plus ou moins de succès. L'ensemble des méthodes curatives de l'eutrophisation sont synthétisées dans la revue de Bormans *et al.* (2016) et dans le rapport de Devidal *et al.* (2007).

Dans les lacs peu profonds, le maintien de l'eutrophisation par les flux de P sédimentaires est possible par la proximité de la zone euphotique et du sédiment source de P (Søndergaard *et al.*, 2003). Dans les lacs profonds, ce lien direct est également possible lors du mélange efficace de la masse d'eau. Lorsque cette masse d'eau est stratifiée, la diffusion du P vers l'épilimnion est limitée mais possible à travers des phénomènes de mélange se propageant le long de la thermocline (Bormans *et al.*, 2016). De plus, les cyanobactéries possèdent des vacuoles de gaz leurs permettant de se déplacer au sein de la colonne d'eau et donc de consommer le phosphore sédimentaire remobilisé dans les eaux de fond, puis de proliférer ensuite en surface (Conley *et al.*, 2009).

Aujourd'hui encore, des exemples de maintien du statut eutrophe dans les retenues, par la charge interne sédimentaire sont reportés (Márquez-Pacheco *et al.*, 2013; Peng *et al.*, 2013; Nikolai & Dzialowski 2014), justifiant l'importance de comprendre le cycle du P dans les milieux aquatiques et plus particulièrement sa mobilité à l'interface eau sédiments.



I.3. Le phosphore dans les milieux aquatiques

I.3.1. Cycle global et impact anthropique

Le phosphore fut découvert pour ses propriétés phosphorescentes en 1669 par Henning Brand. Cet élément chimique appartient à la série des non-métaux et possède un degré d'oxydation allant de $-III$ à $+V$. Dans l'environnement, il existe majoritairement sous l'état d'oxydation $+V$, sous forme de phosphate. Le phosphore est au cœur des systèmes biologiques (Filippelli, 2008). En effet, l'adénosine triphosphate, qui est la biomolécule la plus représentée dans l'environnement (Schlesinger, 1997), est responsable du stockage et du transport d'énergie permettant la réalisation de réactions chimiques intra cellulaires. On le retrouve aussi, par exemple, dans les nucléotides ou encore dans les ponts permettant la formation de l'hélice de l'ADN. Sa présence au sein même de notre squelette, sous forme d'hydroxyapatite ($Ca_5(PO_4)_3(OH)$), souligne également son caractère vital (Elser, 2012).

Paradoxalement, il est naturellement peu présent dans l'environnement et le stock minéral de phosphore disponible pour le vivant est entièrement contenu dans la lithosphère, où il représente en masse moins de 0,1 %. Il est essentiellement trouvé sous forme de fluorapatite ($Ca_{10}(PO_4)_6F_2$) dans les roches ignées et sous forme de carbonate-fluorapatite authigénique dans les dépôts sédimentaires (Filippelli, 2008). Le phosphore est introduit au sein du compartiment aquatique par des mécanismes d'altération (physique, chimique et biologique) des roches, permettant son transfert vers la biosphère terrestre et l'hydrosphère (Figure 6). Une fois dissous, le phosphore inorganique est bio-disponible pour les organismes autotrophes, entamant ainsi un cycle entre phase inorganique et organique (Ruttenberg, 2003). Son transport sous forme dissoute ou particulaire par les fleuves vers l'océan favorise ensuite la production primaire des zones côtières. Puis, il sera piégé par sédimentation, au fond des océans. En effet, les pH élevés des milieux océaniques ne permettent qu'une dissolution lente du phosphore sédimentaire. Enfin, à une échelle de temps beaucoup plus grande (plusieurs millions d'années), le cycle du P se boucle par le soulèvement du plancher océanique et la création de relief continentaux. Contrairement aux cycles de l'azote et du carbone, le phosphore ne possède pas de forme gazeuse significative et n'interagit pas avec l'atmosphère.

Depuis un demi-siècle, l'activité anthropique a conduit au transfert de près d'un demi-milliard de tonnes de P issus des roches phosphatées vers l'hydrosphère (Cordell *et al.*, 2011). Il est principalement extrait pour produire des engrais, afin d'optimiser et d'augmenter le rendement des cultures agricoles. Le P se retrouve également dans les détergents, qui pouvaient, avant les dernières législations (Décret n° 2014-1671 du 30 décembre 2014), contenir plus de 10% en masse de P (Filippelli, 2008). Il est aussi utilisé dans les milieux industriels (majoritairement agro-alimentaire) et est présent dans les rejets de stations



d'épurations ou dans les lisiers et fumiers issus de l'élevage. La multiplication des sources de P diffuses (ruissellement, diffusion), exacerbées par la déforestation, et des sources ponctuelles (élevages, stations de traitement d'eaux usées) a modifié les flux et stocks de P dans l'ensemble des écosystèmes terrestres et marins.

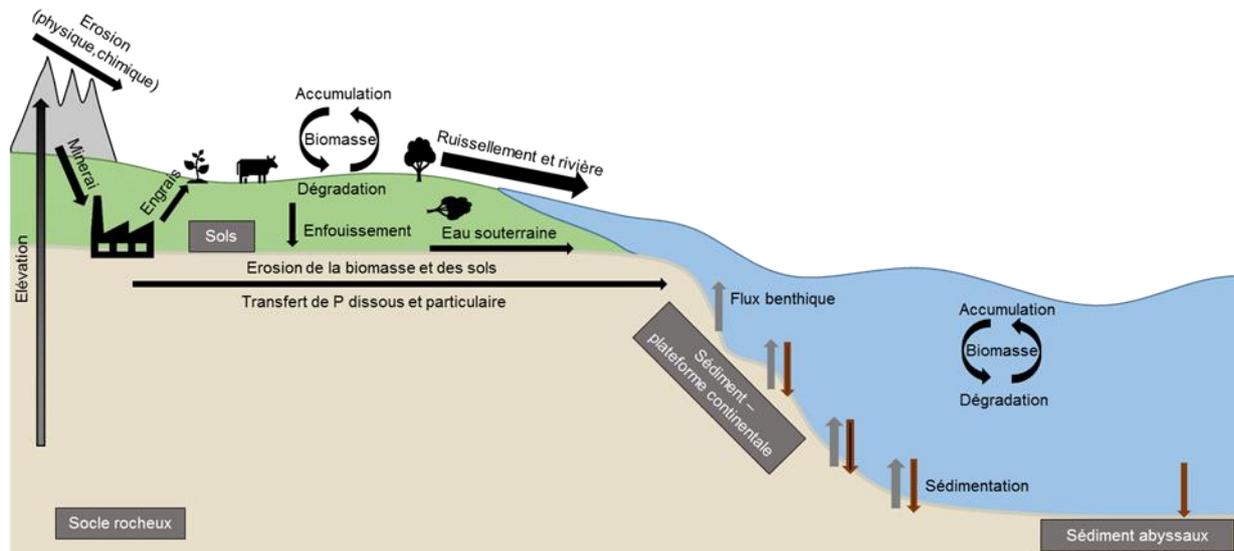


Figure 6 : Cycle global du phosphore simplifié, modifié d'après Ruttenberg (2014).

Le phosphore se trouve aujourd'hui au cœur de deux problématiques environnementales et sociétales majeures. D'une part, la diminution drastique des stocks des roches phosphatées menace la sécurité alimentaire mondiale (Elser, 2012 ; Cordell & White, 2015). La distribution inégale de ces roches fossiles au niveau du globe (le Maroc détenant 85% des ressources minières ; MacDonald *et al.*, 2011) pourrait être à l'origine d'importantes tensions socio-économiques et géopolitiques dans le futur (Cordell & White, 2015). D'autre part, sa présence en trop grande quantité dans les milieux aquatiques conduit à leur dysfonctionnement (eutrophisation), conduisant à une baisse de la qualité des milieux et réduisant l'utilisation des réserves d'eau potable (Elser, 2012).

I.3.2. Cycle biogéochimique et formes du P

Dans cette partie, nous nous pencherons dans un premier temps de manière générale sur la spéciation du P et son cycle dans les milieux aquatiques. Dans un second temps, nous accorderons une attention toute particulière à sa spéciation dans le compartiment sédimentaire et à ses échanges à l'interface eau/sédiment.

I.3.2.1. Spéciation du P, occurrence et cycle

En pratique, la distinction du phosphore dissous et particulaire est définie de manière opérationnelle. Les limites généralement fixées entre ces deux états sont de 0,2 μm , ou 0,45 μm . Il est entendu que cette limite opérationnelle ne définit qu'une évaluation de la fraction dissoute, puisque la fraction colloïdale (comprise entre 1 nm et 1 μm) sera en partie présente dans cette fraction.

Dans la fraction dissoute, le phosphore se répartit entre phosphore inorganique (noté **DIP** pour **Dissolved Inorganic Phosphorus**) et organique (noté **DOP** pour **Dissolved Organic Phosphorus**).

Le **DIP** est représenté par les ortho-phosphates ($\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}/\text{PO}_4^{3-}$; $\text{p}K_{a1} = 2,15$, $\text{p}K_{a2} = 7,15$, $\text{p}K_{a3} = 12,42$) dont la répartition entre les différentes formes dans l'eau est dépendante du pH. Dans les gammes de pH rencontrées dans les milieux naturels (entre 5 et 9), le DIP se présente principalement sous forme d'ions H_2PO_4^- et HPO_4^{2-} .

Les concentrations en DIP dans les eaux de surface varient fortement entre les milieux oligotrophes et hypereutrophes, où elles peuvent, respectivement, être inférieures aux limites de détections analytiques (< 10 $\mu\text{g/L}$) ou supérieures à plusieurs centaines de $\mu\text{g/L}$. Cette forme minérale dissoute est la seule forme directement bio-disponible pour les organismes autotrophes, ce qui lui confère un rôle central dans le cycle du phosphore. Les teneurs en DIP dans les eaux ne dépendent pas seulement des apports externes mais aussi des sources internes sédimentaires, du recyclage du stock disponible au sein de la colonne d'eau par la biomasse et des caractéristiques de cette dernière. Par exemple, la diminution de la turbidité des eaux de surface stimule la production primaire pouvant conduire à une diminution significative des teneurs en DIP dans les eaux (Søndergaard *et al.*, 2003). L'assimilation du DIP par le phytoplancton et les bactéries permet ensuite son évolution au sein de la chaîne trophique. Il peut également être soustrait de la colonne d'eau par liaison avec la fraction solide.

Le **phosphore organique dissous (DOP)** regroupe l'ensemble des produits intermédiaires de la dégradation de la matière organique (MO) ou de la biomasse (lyse). Il peut, en contexte de DIP limitant, être hydrolysé par l'action d'enzymes (Dyhrman *et al.*, 2006; Ji *et al.*, 2017) et ainsi représenter une source importante de DIP pour le phytoplancton (Lin *et al.*, 2016 ; Ji *et al.*, 2017). Le passage du DOP à la forme minérale dissoute peut également se faire lors de processus de minéralisation bactérienne (Zhao *et al.*, 2012).

Dans la suite du manuscrit, nous parlerons effectivement de fraction dissoute pour la fraction inférieure à 0,45 μm .



qui représentent le principal puits de P dans les milieux aquatiques (Broecker & Peng 1982 ; Froelich *et al.*, 1982 ; Ruttenberg & Sulak 2011).

Le sédiment est un milieu poreux constitué de phases particulières minérales et organiques et de vides (pores) remplis d'eaux porales et/ou de gaz. Dans l'eau interstitielle, le phosphore est distribué entre forme organique et inorganique, comme détaillé ci-dessus.

La spéciation sédimentaire du P est un paramètre clef dans l'évolution de son cycle. En effet, sa distribution au sein du sédiment et les conditions physico-chimiques du milieu expliqueront son piégeage de manière permanente ou non. Les formes de P présents au sein d'un sédiment dépendent principalement du contexte géologique et donc de la composition minérale, mais aussi de l'environnement des dépôts.

Une partie du **phosphore sédimentaire** est dite **faiblement lié**. Cette fraction regroupe l'ensemble du P adsorbé à la surface de particules par de faibles forces de liaison (physisorption, forces électrostatiques).

Le **phosphore organique sédimentaire** est distribué entre phases labiles, telles que de la biomasse fraîchement produite et déposée (e.i. phytoplancton, macrophytes) et phases plus réfractaires et stables, telles que la MO lessivée au niveau des bassins versants et apportée par les rivières.

Le phosphore inorganique sédimentaire est classiquement distribué entre formes apatitiques et non apatitiques, qui comprennent le P sorbé avec les phases solides (Pettersson *et al.*, 1988; Andrieux 1991 ; Søndergaard *et al.*, 2003). Dans les environnements carbonatés, les phosphates de calcium (**P minéral apatitique**) peut représenter plus de 50% du P sédimentaire (Wildman & Hering 2011 ; Jin *et al.*, 2013 ; Liu *et al.*, 2017). Ces phases se présentent principalement sous la forme : d'apatite ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{X})$ avec $\text{X} = \text{F}^-$, Cl^- , OH^- , respectivement fluoroapatite, chloroapatite, hydroxyapatite), d'hydroxyapatite ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6, \text{H}_2\text{O}$) et de monetite CaHPO_4 (Andrieux, 1991; Søndergaard *et al.*, 2003). Les phosphates de calcium biogénique ou authigénique, sont très peu solubles (e.i. K_s (Fluoroapatite) = 10^{-59} , K_s (hydroxyapatite) = 10^{-57}) et peuvent donc constituer un piégeage permanent du P en contexte carbonaté.

Dans l'environnement, le **phosphore minéral non apatitique** est couramment associé au fer, à l'aluminium et au manganèse dans des phases minérales secondaires formées suite à l'altération de roches contenant les silicates (tels que des aluminosilicates (feldspaths), silicates ferromagnésiens (pyroxènes)). Les phases cristallines de phosphates de fer et d'aluminium les plus couramment rencontrées sont la strengite ($\text{FePO}_4, 2\text{H}_2\text{O}$), la vivianite ($\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2, 8\text{H}_2\text{O}$) et la variscite ($\text{AlPO}_4, 2\text{H}_2\text{O}$). Certains de ces minéraux peuvent être sous forme amorphes. Le phosphore inorganique particulière peut également être lié à une phase



minérale existante par un processus de liaison de surface (adsorption) ou être capté par un élément au moment de sa précipitation (co-précipitation). C'est notamment le cas pour les oxydes, hydroxydes et oxyhydroxydes de Fe, d'Al et/ou de Mn, avec lesquels le P possède de fortes affinités. L'ensemble de ces fractions sera par la suite résumé sous le terme oxyhydroxydes. Les oxyhydroxydes de Fe et Al cristallins rencontrés dans les milieux aquatiques comme dans les sols sont les suivants : goethite ($\alpha\text{-FeOOH}$), hématite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), wavellite ($\text{Al}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$). Les oxyhydroxydes de Mn sont présents sous formes de MnOOH (manganite, groutite, feitknechtite) et de MnO_2 (todorokite, la pyrolusite et la birnessite) (Buquet, 2017).

Les formes cristallines sont généralement opposées aux oxyhydroxydes amorphes (ferrihydrite ($5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), lépidocrocite ($\gamma\text{-FeOOH}$)) qui possèdent des surfaces spécifiques plus élevées, allant jusqu'à $400 \text{ m}^2/\text{g}$ (Cornell & Schwertmann, 2003) et donc une réactivité et capacité de piégeage du P plus importante. L'ensemble des phases associées au fer, aluminium et manganèse, majoritairement retrouvées dans les fractions les plus fines du sédiment ($< 2 \mu\text{m}$), peuvent supporter la majeure partie du P sédimentaire dans les contextes géologiques de roches silicatées (Lopez *et al.*, 2006 ; Wang & Morrison, 2014 ; Doig *et al.*, 2017).

Le P peut être également adsorbé à la surface de calcite (CaCO_3) et d'argiles.

Les formes **occluses** du P regroupent le P (molécules ou cristaux) piégé dans des matrices cristallines. Ces structures peuvent prendre la forme de phosphates de fer ou d'aluminium piégés dans des matrices d'oxyhydroxydes de fer.

L'ensemble des phases particulières auxquelles le phosphore est associé représente le **phosphore total sédimentaire (TP)**. Les concentrations en TP dans les sédiments dans les milieux eutrophes dépassent fréquemment 1 mgP/gDW (Tableau 2).

Tableau 2 : Teneurs en phosphore total sédimentaire et statuts trophiques rencontrés dans divers lacs ou retenues à travers le monde.

Référence	Type de masse d'eau	Statut trophique	Granulométrie	Concentration moyenne en P _{tot} (mgP/gDW)
(Łukawska <i>et al.</i> , 2013)	Lac Sæbyvannet, Norvège	Eutrophe	35% argile, 25% sable	1,20
(Zhang <i>et al.</i> , 2017)	Lac Taihu, Chine	Eutrophe	-	0,461 - 1,194
(Wang <i>et al.</i> , 2005)	Lac Yue, Chine	Hyper-eutrophe	23% sable, 72 % limon, 6% argile	0,221 - 1,640
(Lucas <i>et al.</i> , 2015)	Lac de barrage Diefenbaker, USA	Mésotrophe	50% argile, 35% limon, 15% sable	0,500 -1,500
(Huang <i>et al.</i> , 2015)	Lac Dianchi, réservoir, Chine	Eutrophe	-	0,951 – 1,396
(Lopez <i>et al.</i> , 2009)	Cascade de 5 réservoirs, Espagne	Eutrophe* ¹ à Méso-oligotrophe* ²	-	0,930* ² – 2,325* ¹

I.3.2.3. Mobilité du phosphore à l'interface eau/sédiment

Le compartiment sédimentaire des lacs ou réservoirs représente une charge interne de phosphore potentiellement disponible pour la colonne d'eau. Le phosphore libéré par le sédiment peut atteindre la zone euphotique et soutenir ainsi le processus d'eutrophisation (Ryding, 1981 ; Andersen, 1982 ; Søndergaard *et al.*, 2003 ; Wang *et al.* 2005; Nurnberg, 2012). Les mécanismes de piégeage ou de mobilisation du phosphore sédimentaire sont multiples et étroitement liés à la diagénèse du sédiment ainsi qu'aux conditions physico-chimiques à l'interface eau/sédiment.

I.3.2.3.1. Diagénèse précoce

Le terme diagénèse fait référence à l'ensemble des processus physiques (compaction) et chimiques (cimentation) qui transforment progressivement les sédiments en roche solide et



cohérente. Le processus de compaction se réalise sous l'effet du poids des sédiments sus-jacents et conduit à une diminution de la porosité par expulsion de l'eau porale. La cimentation se produit suite à la précipitation de minéraux, due à l'état de saturation des éléments chimiques dans l'eau interstitielle. Ceci permet la consolidation des particules entre elles (Billon, 2001). En amont de la réalisation de la diagénèse, l'ensemble des particules qui se déposent à la surface des sédiments subit une suite de processus biologiques et chimiques regroupés sous le terme de diagénèse précoce (Berner, 1980).

La diagenèse précoce fait référence à l'ensemble des réactions d'oxydo-réduction qui se réalisent sein du sédiment, et qui permettent le recyclage de la matière organique (Froelich *et al.*, 1979; Berner, 1980). Cette minéralisation de la MO est soutenue par des processus microbiens de respiration aérobie ou anaérobie, qui permettent la transformation du carbone organique en carbone inorganique (CO₂). Les réactions d'oxydo-réduction associées font intervenir plusieurs accepteurs d'électrons successifs présents dans l'eau interstitielle ou dans les particules du sédiment. La consommation de ces oxydants se fait dans un ordre défini qui est fonction de la quantité d'énergie libre fournie au cours de la réaction (Stumm & Morgan, 1996; Emerson & Hedges, 2003). Ainsi, une séquence verticale (séquence diagénétique) correspondant à la réduction successive des oxydants en profondeur, comme établi par Froelich *et al.* (1979) (Figure 8 et Tableau 3). Tout d'abord, la réduction de l'oxygène se déroule dans les premiers millimètres ou centimètres en dessous de l'interface eau/sédiment. Ensuite, les nitrates, puis le manganèse, le fer et les sulfates sont réduits. En dernier lieu, la MO est utilisée elle-même comme oxydant au cours du processus de fermentation. Cette succession de réactions d'oxydo-réduction peut également s'appliquer dans le temps, dans un contexte d'apport continu en carbone organique. L'application de ce modèle conceptuel dépend de la disponibilité des oxydants et de la présence de bactéries spécifiques. Les produits de ces réactions peuvent ensuite à leur tour être impliqués dans des réactions secondaires (Tableau 3). En effet, la réduction du fer et des sulfates conduit à la production de Fe²⁺ et de sulfures pouvant précipiter sous forme de FeS_x par exemple (Roden and Edmonds, 1997).

Tous les types d'oxy-hydroxydes de Mn peuvent intervenir dans les processus d'oxydation de la MO même si les formes MnOOH sont plus réactives que les formes MnO₂ (Buquet, 2017). En revanche, tous les oxy-hydroxydes de fer présents dans le sédiment ne sont pas des accepteurs d'électrons potentiels. Les formes les plus cristallines (*e.g.* goethite, hématite) sont peu réactives et donc peu sollicitées au cours de ces réactions, contrairement aux formes amorphes (Postma & Jakobsen, 1996). Au-delà de leurs caractéristiques minéralogiques, la taille des minéraux est aussi à prendre en compte. En effet, les minéraux de taille colloïdale (*e.g.* nanogoethite) sont très réactifs (Stumm and Sulzberger 1992; van der Zee *et al.* 2003).



Enfin, des conditions de pH élevés ne favorisent pas les réactions de réduction (Gomez *et al.*, 1999 ; Bethke *et al.*, 2011) puisque ces réactions consomment des protons.

Tableau 3 : Repris d'après Charbonnier (2013) : Réactions primaires d'oxydation de la matière organique, établies selon Froelich *et al.*, (1979). La quantité d'énergie libre standard (ΔG^0) libérée est calculée pour une mole de carbone organique de type sucrose (CH₂O) à pH 7. Les équations prennent en compte la stœchiométrie de la matière organique marine (106C : 16N : 1P) proposée par Redfield (1934). Les réactions secondaires impliquent la ré-oxydation des espèces réduites au cours de la dégradation de la matière organique (Van Cappellen & Wang, 1996).

Réactions primaires		ΔG^0 (kJ/mol)
Oxydation de la Matière Organique (MO) par l'oxygène		
$138 \text{ O}_2 + \text{MO} + 18 \text{ HCO}_3^- \rightarrow 124 \text{ CO}_2 + 16 \text{ NO}_3^- + 122 \text{ H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{PO}_4$		-479
Dénitrification		
$94.4 \text{ NO}_3^- + \text{MO} \rightarrow 52.2 \text{ N}_2 + 13.6 \text{ CO}_2 + 84.8 \text{ H}_2\text{O} + \text{HPO}_4^{2-} + 92.4 \text{ HCO}_3^-$		-453
Oxydation par les oxydes de manganèse		
$236 \text{ MnO}_2 + \text{MO} + 104 \text{ H}_2\text{O} + 364 \text{ CO}_2 \rightarrow 236 \text{ Mn}^{2+} + 470 \text{ HCO}_3^- + \text{HPO}_4^{2-} + 8 \text{ N}_2$		-349
Oxydation par les oxydes de fer		
$424 \text{ FeO}_3 + \text{MO} + 104 \text{ H}_2\text{O} + 740 \text{ CO}_2 \rightarrow 424 \text{ Fe}^{2+} + 846 \text{ HCO}_3^- + \text{HPO}_4^{2-} + 16 \text{ NH}_3$		-114
Oxydation par les sulfates		
$53 \text{ SO}_4^{2-} + \text{MO} \rightarrow 53 \text{ HS}^- + 39 \text{ CO}_2 + 39 \text{ H}_2\text{O} + \text{HPO}_4^{2-} + 67 \text{ HCO}_3^- + 16 \text{ NH}_4^+$		-77
Méthanogenèse		
$\text{MO} \rightarrow 53 \text{ CH}_4 + 53 \text{ CO}_2 + \text{HPO}_4^{2-} + 16 \text{ NH}_4^+$		-30
Réactions secondaires		
Nitrification	Oxydation des sulfures	
$\text{NH}_4^+ + 3/2 \text{ O}_2 \rightarrow \text{NO}_2^- + 2 \text{ H}^+ + \text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_2\text{S} + 2 \text{ O}_2 + 2 \text{ HCO}_3^- \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + 2 \text{ CO}_2 + 2 \text{ H}_2\text{O}$	
$\text{NO}_2^- + 1/2 \text{ O}_2 \rightarrow \text{NO}_3^-$	$\text{H}_2\text{S} + 4 \text{ CO}_2 + 2 \text{ Fe(OH)}_3 \rightarrow \text{S} + \text{Fe}^{2+} + 4 \text{ HCO}_3^- + 2 \text{ H}_2\text{O}$	
$\text{NH}_4^+ + 2 \text{ O}_2 \rightarrow \text{NO}_3^- + 2 \text{ H}^+ + \text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_2\text{S} + 4 \text{ CO}_2 + \text{MnO}_2 \rightarrow \text{S} + \text{Mn}^{2+} + 2 \text{ HCO}_3^-$	
Oxydation de Mn²⁺	Oxydation de Fe²⁺	
$2 \text{ Mn}^{2+} + \text{O}_2 + 2 \text{ H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{ MnO}_2 + 4 \text{ H}^+$	$4 \text{ Fe}^{2+} + \text{O}_2 + 10 \text{ H}_2\text{O} \rightarrow 4 \text{ Fe(OH)}_3 + 8 \text{ H}^+$	
$4 \text{ Mn}^{2+} + \text{O}_2 + 6 \text{ H}_2\text{O} \rightarrow 4 \text{ MnOOH} + 8 \text{ H}^+$	$5 \text{ Fe}^{2+} + \text{NO}_3^- + 12 \text{ H}_2\text{O} \rightarrow 5 \text{ Fe(OH)}_3 + 9 \text{ H}^+ + 1/2 \text{ N}_2$	
$5 \text{ Mn}^{2+} + 2 \text{ NO}_3^- + 2 \text{ H}_2\text{O} \rightarrow 5 \text{ MnO}_2 + \text{N}_2 + 8 \text{ H}^+$	$\text{Fe}^{2+} + \text{MnOOH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe(OH)}_3 + \text{Mn}^{2+}$	
$10 \text{ Mn}^{2+} + 2 \text{ NO}_3^- + 6 \text{ H}_2\text{O} \rightarrow 10 \text{ MnOOH} + \text{N}_2 + 18 \text{ H}^+$	$2 \text{ Fe}^{2+} + \text{MnO}_2 + 4 \text{ H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe(OH)}_3 + \text{Mn}^{2+} + 2 \text{ H}^+$	
Oxydation du méthane	Précipitation du fer et des sulfures	
$\text{CH}_4 + 2 \text{ O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2 \text{ H}_2\text{O}$	$\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{FeS} + 2 \text{ H}^+$	
$\text{CH}_4 + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{HCO}_3^- + \text{HS}^- + 2 \text{ H}_2\text{O}$	$2 \text{ FeS} + 2 \text{ H}^+ \rightarrow \text{FeS}_2 + \text{Fe}^{2+} + \text{H}_2$	
Anammox		
$\text{NH}_4^+ + \text{NO}_2^- \rightarrow \text{N}_2 + 2 \text{ H}_2\text{O}$		

+ Processus d'adsorption/désorption, de dissolution/précipitation (ex : CaCO₃, MnCO₃)

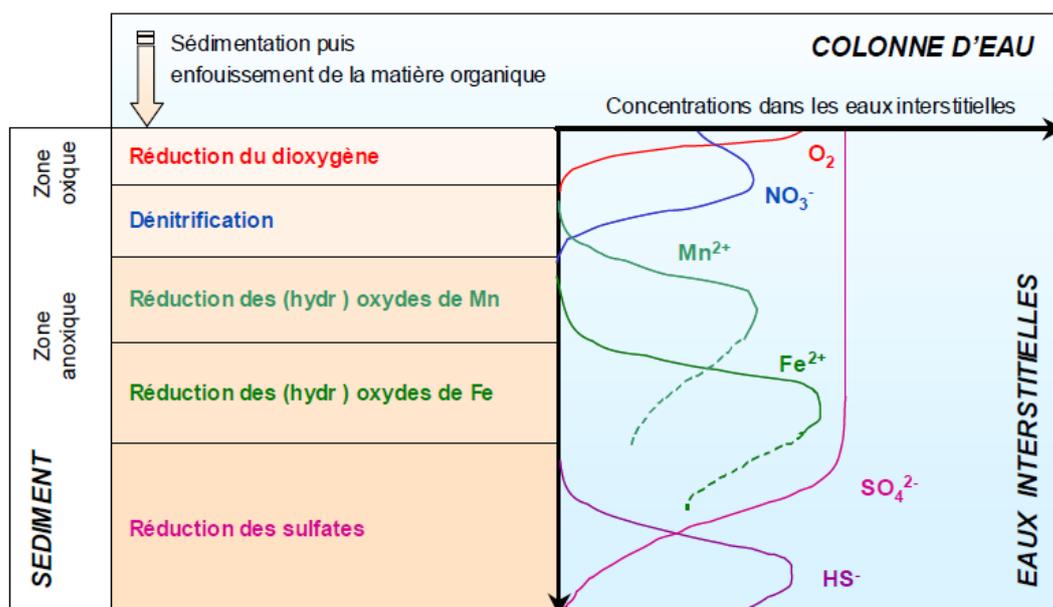


Figure 8 : Séquence diagénétique sédimentaire : consommation successive des oxydants et impacts sur la mobilisation de composés au sein des eaux interstitielles. D'après Gouzy (2004).

I.3.2.3.2. Paramètres, facteurs et mécanismes influençant la mobilité du P à l'interface eau/sédiment

I.3.2.3.2.1. Dissolution /précipitations des phases porteuses

- Phases solides redox-sensibles : oxy-hydroxydes de fer et manganèse

En condition anoxique, la mobilisation simultanée du P et Fe des sédiments a tout d'abord été mise en évidence par les travaux de Einsele (1936) et Mortimer (1941), puis observée dans de nombreux lacs et réservoirs (e.g. Nürnberg *et al.*, 2013; Doig *et al.*, 2017; Wang *et al.*, 2016). La mobilisation combinée du P, Fe et du Mn a ensuite également été soulignée (Davison, 1993; Martin, 2005). En effet, au cours du processus de diagenèse précoce, l'utilisation des oxy-hydroxydes de fer et manganèse comme accepteur final d'électron engendre leur réduction et donc leur dissolution réductive. Cette dissolution permet la libération du phosphore associé (Boström *et al.*, 1988 ; Mortimer, 1941; Sundby *et al.*, 1992 ; Golterman, 2001). Le Fe^{3+} utilisé comme pont entre les argiles ou entre la MO et le DIP peut également être réduit conduisant à la rupture du pont et la libération du DIP.

Le DIP libéré peut ensuite : (i) en condition anoxique, précipiter sous forme d'apatite (Ruttenberg & Berner 1993) ou de vivianite (Rothe *et al.*, 2016) lorsque les conditions de saturation le permettent, ce qui constitue un piégeage principalement permanent du P (ii) diffuser vers la zone oxygénée et précipiter de nouveau avec des oxy-hydroxydes de Fe et Mn

nouvellement formés, (iii) être adsorbés à la surface de minéraux ou (iv) être assimilés par la biomasse (Sundby *et al.*, 1992 ; Châtellier *et al.*, 2013).

Plusieurs mécanismes et facteurs amplifient et/ou favorisent la dissolution réductrice des oxy-hydroxydes, en lien avec la diminution du Eh.

L'augmentation de la profondeur de pénétration de l'oxygène et des nitrates dans les sédiments a un rôle clef dans le retardement de la réduction des oxy-hydroxydes de Fe/Mn et la remobilisation du P associé. En 1992, Jensen & Andersen montrent que la présence de nitrates au cours de l'hiver et en début d'été diminue la remobilisation du P en période estivale. En effet, la présence de nitrates permet de maintenir le milieu en condition suffisamment oxydante pour inhiber l'impact de la charge interne, en abaissant de la mobilité du Fe et Mn et P associé (Beutel *et al.*, 2008, 2016).

A l'opposé, le développement de stratification thermique inhibe le mélange de la masse d'eau et conduit à un isolement de l'hypolimnion, dont les eaux ne sont plus réoxygénées. Ainsi, la stratification des masses d'eau limite la pénétration de l'oxygène et favorise la libération du P sédimentaire (North *et al.*, 2014 ; Wang *et al.*, 2016 ; Tzoraki *et al.*, 2017). D'autre part, dans les milieux eutrophes, l'apport continu de MO à la surface du sédiment favorise le maintien de conditions anoxiques à l'interface eau/sédiment et des conditions favorables à la réduction du FeIII (Søndergaard *et al.*, 2003). Il favorise également la mise en place de la sulfatogénèse, soutenue par un recyclage des formes oxydées et réduites (Holmer & Storkholm, 2001), malgré les faibles concentrations en sulfates généralement observées dans les systèmes d'eau douce. La réduction des sulfates impacte de plusieurs façons la mobilité du P : (i) la production de sulfure en présence de FeII favorise, quand les concentrations le permettent, la formation de sulfure de fer (FeS_x) et l'enfouissement permanent du Fe dans le sédiment. Le fer ne diffusant plus vers la colonne d'eau, l'établissement de conditions aérobies à la surface du sédiment ne suffisent plus à limiter les apports en P sédimentaire vers la colonne d'eau; (ii) la production de sulfure d'hydrogène peut également engendrer respectivement la dissolution de la vivianite favorisant la mobilisation du P sédimentaire (Caraco *et al.*, 1993 ; Roden & Jennifer 1997 ; Gächter & Müller 2003 ; Katsev *et al.*, 2006, Rothe *et al.*, 2016).

➤ Phases porteuses pH-sensibles

Le pH contrôle la solubilité des phases solides. Une augmentation importante du pH, en lien avec une forte production primaire, peut favoriser la précipitation de calcite et l'adsorption ou co-précipitation de P avec le calcium (Hupfer & Lewandowski, 2008). L'augmentation du pH à un seuil supérieur ou égal à 8,5 peut inversement diminuer la capacité de rétention du P par le sédiment par la dissolution des oxy-hydroxydes d'Al (Reitzel *et al.*,



2013). Néanmoins, ces types de processus sont restreints aux systèmes peu profonds où les variations de conditions physico-chimiques dans les eaux de surface impactent directement l'hypolimnion.

Le processus de minéralisation de la MO dans les sédiments produit du CO_2 , synonyme d'une baisse de pH, favorisant la dissolution de calcite déposée.

I.3.2.3.2.2. Sorption/désorption

Le pH, la saturation des sites de sorption ainsi que la composition de la phase aqueuse influencent la sorption ou désorption du P au sein du sédiment.

D'une part, l'augmentation du pH dans les eaux de surface, se traduit par une augmentation des effets de compétitions entre les ions HO^- et les ions H_2PO_4^- et HPO_4^{2-} (Lijklema, 1977) sur les oxy-hydroxydes de Fe, Mn et Al. Ainsi, l'augmentation du pH due à la production primaire dans les eaux de surface peut être synonyme de remobilisation de P sédimentaire (Gao *et al.*, 2012). Ce phénomène est néanmoins restreint aux lacs ou retenues de faible profondeur.

D'autre part, la capacité de sorption du P sur les oxy-hydroxydes dépend du nombre de sites de sorptions libres. Le ratio Fe : P renseigne sur le taux de saturation des oxy-hydroxydes de Fe par rapport au P. Le ratio molaire minimum rapporté pour des oxy-hydroxydes de Fe^{III} fraîchement co-précipité avec du P est de 2 : 1 (Gunnars *et al.*, 2002). En dessous de ce seuil, tous les DIP présents en solution ne sont pas adsorbés sur les oxy-hydroxydes de Fe.

Les oxy-hydroxydes de fer sont également capables de sorber du DOP, mais cela de façon minime en comparaison avec le DIP (Ruttenberg & Sulak, 2011).

I.3.2.3.2.3. Minéralisation de la matière organique

Les systèmes de retenues sont des points clef de la minéralisation de la MO le long du continuum fluvial (Maavara *et al.*, 2017). Cette minéralisation, supportée par les micro-organismes, permet la libération des nutriments associés, dont le DIP (Tableau 3). L'étude de Song & Burgin (2017) compare les mécanismes de remobilisation du P sédimentaire dans des lacs hyper-eutrophes eux-mêmes différenciés entre « moins hyper-eutrophe » et « plus hyper-eutrophe ». Ils montrent que dans les lacs les « plus hyper-eutrophes », le recyclage du P lié à la MO sédimentaire dégradée par hydrolyse enzymatique est un mécanisme majeur de la mobilisation du P de la charge interne sédimentaire. Par opposition, la dynamique du couple Fe-P en condition réduite domine les lacs les « moins hyper-eutrophes ».

I.3.2.3.2.4. Rôle des micro-organismes

L'influence des bactéries sur la mobilisation du P sédimentaire ne s'arrête pas au processus de minéralisation de la MO. Les bactéries peuvent accumuler une quantité importante de P (De Montigny & Prairie, 1993; Hupfer *et al.*, 1995) en condition aérobie et sont capables, en réponse à un stress anoxique, d'en moduler la quantité (Gächter *et al.*, 1988 ; Hupfer *et al.*, 2007 ; Hupfer & Lewandowski, 2008), influençant ainsi les échanges de P à l'interface eau/sédiment.

I.3.2.3.2.5. Température

L'augmentation de la température stimule l'activité bactérienne, et par conséquent favorise la minéralisation de la MO (Gudasz *et al.*, 2010) et amplifie la diffusion du DIP du sédiment vers la colonne d'eau.

De plus, de manière plus indirecte, l'augmentation de la température stimule la production primaire dans les eaux de surface, ce qui accroît les apports de MO fraîche à la surface du sédiment. L'augmentation de ces apports et de l'activité des micro-organismes intensifie les processus de diagénèse précoce (Søndergaard *et al.*, 2003 ; Wang *et al.*, 2015; Jiang *et al.*, 2008).

Ainsi, l'intensité des processus de remobilisation et de rétention du P sédimentaire varient au cours des saisons.

I.3.2.3.2.6. Bioturbation

La bioturbation créée par les invertébrés benthiques influence les flux diffusifs de P du sédiment vers la colonne d'eau. La création de terriers favorise la pénétration de l'oxygène. L'oxygène étant l'oxydant le plus efficace pour minéraliser la MO, cela peut conduire à une augmentation de la remobilisation du DIP issu de cette dernière. Dans des contextes à faibles teneurs en Fe, l'oxygénation du sédiment anoxique par les invertébrés peut accroître les flux de DIP à l'interface eau/sédiment (Søndergaard *et al.*, 2003).

Les oscillations du potentiel d'oxydo-réduction induites par la faune benthique conduisent à une minéralisation accrue de la MO (Aller, 1994 ; Abril *et al.* 2010).

I.3.2.3.2.7. Forçages physiques

La remise en suspension de particules sédimentaires par l'augmentation de turbulences dues au vent est importante en contexte peu profond. Ce phénomène peut également être induit par l'action de la faune, ou dans le cas de retenue, par le courant créé par les affluents. L'augmentation du contact des particules avec l'eau n'implique pas systématiquement une remobilisation du P particulaire vers la colonne d'eau (Søndergaard *et al.*, 2003). Néanmoins,



le changement des conditions physico-chimiques des particules remises en suspension peut induire une mobilisation de P due aux différents paramètres et facteurs décrits ci-dessus.

I.3.2.4. Détermination de la mobilité et biodisponibilité du P sédimentaire

Le terme de biodisponibilité fait référence à l'ensemble du DIP instantanément disponible pour la biomasse (e.g. DIP contenu dans l'eau interstitielle) et à celui qui peut être libéré depuis la fraction solide suivant divers mécanismes naturels : désorption, dissolution ou dégradation enzymatique (Boström *et al.*, 1988).

Plusieurs méthodes ont été utilisées pour estimer la biodisponibilité du P sédimentaire (Némery, 2003). Parmi elles, des bioessais reconstituent des microcosmes où le P est le seul élément limitant la croissance d'une algue et dont la seule source de P est le P sédimentaire (Liu *et al.*, 2016). Des expériences simples de désorption, où une masse connue de solide est mise en contact avec une solution exempte de P rendent compte de la capacité de désorption du sédiment (Zhang *et al.*, 2016). Ce type d'expérimentation a été mené dans le cadre de cette thèse, les détails sont donnés dans le chapitre II.3.3. Des extractions chimiques sélectives du P sédimentaire rendent compte de son fractionnement au sein du sédiment et permettent de déterminer une quantité de P potentiellement mobilisable (Hupfer *et al.*, 1995). Enfin, les flux à l'interface eau/sédiment peuvent être déterminés, in-situ ou ex-situ, à haute résolution, par plusieurs techniques (Mesnage *et al.*, 2013) : dialyse (Hesslein, 1976), DET (diffusion par équilibre en fine couche) et DGT (diffusion sur gel en fine couche) (Zhang & Davison, 1995).

Le fractionnement chimique, qui permet de déterminer une quantité de P sédimentaire potentiellement mobilisable en fonction des conditions physico-chimiques du milieu et la technique DGT sont deux méthodes couramment utilisées aujourd'hui pour l'étude de la charge interne sédimentaire des milieux aquatiques. Ces deux méthodes ont été utilisées dans notre étude et sont détaillées ci-après.

I.3.2.4.1. Fractionnement chimique du phosphore sédimentaire

L'appréciation de la spéciation du P et de la quantification du P associé aux différentes phases permet : (i) de comprendre les mécanismes de piégeage sédimentaire, (ii) de décrire son comportement dans les milieux aquatiques et (iii) d'estimer un potentiel de remobilisation du P sédimentaire.

Les méthodes physiques telles que la diffraction des rayons X ou la résonance magnétique nucléaire (NMR) du ^{31}P ne peuvent pas être utilisées pour déterminer la spéciation du P sédimentaire compte tenu de la complexité de la matrice sédimentaire, des faibles teneurs en P par rapport à la masse totale des particules, et de la sensibilité de ces méthodes (Wang *et al.*, 2013). La NMR à haute résolution est une méthode plus sensible mais qui



nécessite une pré-concentration de l'échantillon utilisant des extractions chimiques (Ahlgren *et al.*, 2006, 2007).

De nombreuses méthodes d'extractions chimiques ont été développées dans le but d'extraire de manière sélective les phases porteuses du phosphore. Le choix du type d'extractant utilisé se base sur la nature et la force de la liaison entre le P et la fraction considérée. Les techniques d'extraction appliquées sont principalement séquentielles. Contrairement aux méthodes sélectives, les extractions chimiques séquentielles ont pour principe d'utiliser successivement des extractants de plus en plus forts sur un même aliquote.

Le premier protocole d'extraction chimique séquentielle du P a été développé par Chang & Jackson (1957) pour les sols. Ensuite, de nombreux protocoles ont été introduits, pour les sols comme les sédiments, en fonction du type d'environnement et de matrice (*e.g.* calcaire ; riches en MO ...). Les principaux protocoles d'extraction séquentielles du P déployés pour les sédiments sont les suivants : Williams *et al.* (1976), Hieltjes & Lijklema (1980), Hieltjes & Lijklema (1980), Psenner & Pucsko (1988), Ruttenberg (1992), Golterman (1996), Jensen *et al.*, (1998) . La diversité des protocoles utilisés rend difficile la comparaison de données obtenues. Ainsi, Ruban *et al.* (2001) proposent la méthode normalisée SMT (Standards Measurements and Testing Program of the European Commission). Cette méthode n'est pas une méthode d'extraction séquentielle au sens strict puisque deux aliquotes sont utilisés pour déterminer d'une part un pool de P inorganique et un pool de P organique, d'autre part le P associé au Ca et celui associé aux oxy-hydroxydes d'Al, Fe et Mn.

La plupart des protocoles impliquent l'extraction du P faiblement lié, suivie de l'extraction des fractions Fe, Al, et Mn par des solutions alcalines, puis une solution acide met en évidence les fractions liées au Ca. Enfin, la fraction résiduelle, dont la nature varie en fonction des extractions effectuées en amont, est calculée à partir de la différence entre le phosphore total et les sommes du P extraits. Il peut également être extrait par des acides concentrés et même après calcination du résidu.

Le P faiblement adsorbé est la fraction qui peut être mobilisée quand les teneurs en DIP diminuent dans l'eau interstitielle. Elle peut être extraite, par effet de compétition, avec une solution de chlorure d'ammonium (Hieltjes & Lijklema, 1980) ou de chlorure de magnésium (Ruttenberg, 1992 ; Jensen *et al.*, 1998).

Pour différencier les oxy-hydroxydes Fe/Mn, différentes solutions réductrices sont utilisées. Une des solutions couramment employée est la solution de dithionite-bicarbonate (DB), introduite par Psenner & Pucsko (1988). Elle permet la réduction de tous les oxydes indépendamment de leurs degrés de cristallinité. Comme précisé auparavant, les oxy-hydroxydes de fer et manganèse amorphes sont réduits plus facilement que les cristallins



(Lovley & Phillips 1988). Ils possèdent également une capacité de sorption du P plus élevée liée à leur plus grande surface spécifique (Cornell & Schwertmann 2003). Ainsi, des solutions comme l'ascorbate (Anschutz *et al.*, 1998 ; Anschutz & Deborde 2016) permettant leur distinction ont été introduites. Récemment, Gu *et al.* (2016) ont proposé une étape (0,2% 2,2'-bipyridine + 0,1 M KCl) permettant de différencier les formes de P associées au Fe (vivianite).

La dissociation entre les oxy-hydroxydes de Fe et Al est importante. Les premiers représentent un piégeage du P temporaire, tandis que les seconds constituent des phases plus stables du sédiment qui peuvent tamponner les quantités de P libérées par la réduction des oxy-hydroxydes de fer (Hansen *et al.*, 2003). L'utilisation de solution de NaOH à différentes concentrations permet de dissoudre les oxydes d'aluminium mais aussi d'extraire le P associé à la matière organique dissoute par désorption (les ions HO⁻ permettant la désorption de la matière organique dissoute) (Williams *et al.*, 1976 ; Hieltjes & Lijklema, 1980). Enfin, le P associé aux phases Ca est extrait par dissolution acide, en utilisant une solution d'acide chlorhydrique (Williams *et al.*, 1976 ; Hieltjes & Lijklema 1980; Psenner & Pucsko, 1988).

Plusieurs revues et études synthétisent les différents protocoles développés, étudient leurs sélectivités et les comparent (Golterman, 2001 ; Lukkari *et al.*, 2007a,b ; Condron & Newman 2011 ; Wang *et al.*, 2013). Même si le but du fractionnement chimique est d'extraire le P associé à une phase solide en particulier, cette définition de spéciation reste opérationnelle. En effet, en vue de la complexité des phases solides sédimentaires et de l'imbrication des différents composés entre eux (e.g. la MO peut être adsorbée à la surface des oxy-hydroxydes de Fe/Mn), la sélectivité des extractant ne peut être parfaitement exacte. Par exemple, une partie du P associée à la MO peut être remobilisée lors de l'application de réactifs acides ou réducteurs.

L'effet des prétraitements et des conditionnements des échantillons sur la préservation de la spéciation initiale du P sont également investigués. Les sédiments utilisés peuvent être séchés à l'air libre ou à 40°C, utilisés frais, être conservés au réfrigérateur ou lyophilisés. Ces trois dernières méthodes sont les plus répandues, mais la lyophilisation reste le meilleur compromis pour limiter l'oxydation du fer et permettre une conservation à long terme (Condron & Newman, 2011).

1.3.2.4.2. Quantification du P labile par DGT

Introduite par Bill Davison et Hao Zhang (Davison & Zhang, 1994 ; Zhang & Davison, 1995), la technique de « diffusive gradients in thin films », DGT, est un dispositif d'échantillonnage passif permettant de quantifier les formes « labiles » des éléments. Ce type de technique se base sur l'existence d'un gradient de concentration entre le milieu étudié et les différents compartiments du DGT. L'espèce étudiée diffuse à travers un gel de diffusion



(épaisseur et coefficient de diffusion connus) puis s'accumule sur une phase fixante spécifique, adaptée au soluté recherché (anion ou cation). L'ensemble des phases constituant un DGT est renfermé dans un dispositif en Téflon (Figure 9-a).

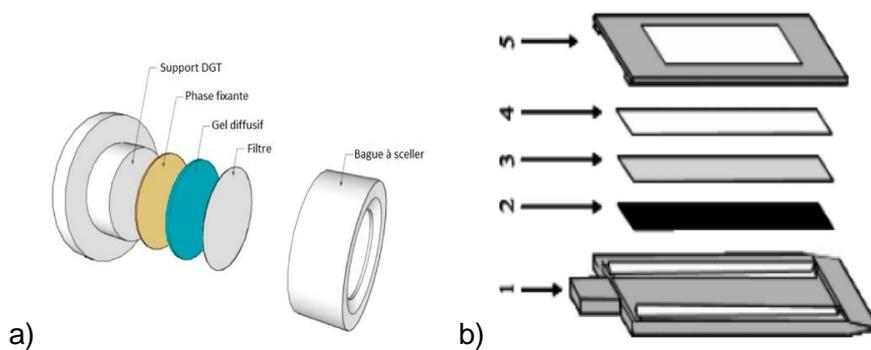


Figure 9 : a) Vue éclatée d'un DGT piston (Bennett *et al.*, 2011), b) Vue éclatée d'une DGT sonde avec : 1 et 5 : le socle et le couvercle, 2 : le gel fixant, 3 : le gel diffusif, 4 : le filtre (Yang *et al.*, 2016).

Initialement les dispositifs DGT ont été développés pour l'étude de la qualité des eaux de rivière. L'exposition de ce dispositif, pendant un temps T connu, suppose que la diffusion du soluté à travers le dispositif n'influence pas la concentration dans le milieu étudié. D'après la 1^{ère} loi de Fick, connaissant le coefficient de diffusion associé au gel, la concentration accumulée dans le DGT est déterminée suivante l'équation 1 :

$$C_{DGT} = \frac{M \cdot \Delta_g}{T \cdot D_g \cdot S} \quad \text{Equation 1}$$

Avec C_{DGT} la concentration disponible dans le milieu déterminée par DGT (mg/L), M la masse accumulée dans la phase fixante (μg), Δ_g l'épaisseur de la couche de diffusion, comprenant le gel de diffusion et le filtre (cm), T la durée d'exposition (s), D_g le coefficient de diffusion dans le gel ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), et S la surface de diffusion (ou surface d'exposition, cm^2).

La technique DGT a ensuite été étendue par Zhang *et al.* (1995) à l'étude des échanges à l'interface eau/sédiment. Ainsi les pistons DGT (Figure 9-a) peuvent être déposés (i) à la surface du sédiment pour mettre en évidence les échanges avec la colonne d'eau ou (ii) directement implantés dans la colonne sédimentaire par le biais de DGT sonde (Figure 9-b). Dans ce cas, le déplacement d'équilibre induit par l'accumulation du soluté présent dans l'eau interstitielle force la désorption de l'élément du sédiment vers cette dernière. Ainsi, la masse de soluté dans le gel peut être exprimée en densité de flux :

$$F_{DGT} = \frac{M}{S \cdot T} \quad \text{Equation 2}$$

Le régime d'accumulation R exprime la capacité du sédiment à compenser la perte de soluté accumulée dans le DGT en fournissant du DIP dans l'eau interstitielle. Il se détermine de la manière suivante :

$$R = \frac{C_{DGT}}{C_{E,I}} \quad \text{Equation 3}$$

Avec C_{DGT} la concentration en soluté déterminée par DGT (mg/L) et $C_{E,I}$ la concentration initiale contenue dans l'eau interstitielle (mg/L). Un $R < 0,1$ indique un régime non soutenu par le sédiment (faible transfert de P du sédiment vers le DGT), un $R > 0,8$ indique un régime rapide et soutenu. L'état intermédiaire correspond à un régime partiellement soutenu.

Des conseils d'utilisation et de réalisation de DGT, dans différents contextes, sont disponibles dans le guide d'utilisation fourni par DGT Research (User's Guide to DGT Technique, 2013). L'application des DGT au phosphore a fait l'objet de plusieurs études dont la théorie, le développement et les applications sont recensées dans la revue de Zhang *et al.* (2014). Deux phases fixantes différentes ont été développées spécifiquement pour la quantification du P labile. La première phase, composée de ferrihydrite (H. Zhang *et al.* 1998; S. Ding *et al.* 2010) possède une capacité de liaison d'environ $2 \mu\text{gP}/\text{cm}^2$. La seconde, composée d'oxyde de zirconium (Ding *et al.*, 2010), possède une capacité de liaison 50 fois supérieure ($> 100 \mu\text{gP}/\text{cm}^2$) et est donc mieux adaptée à l'étude de sédiment riches en P.



I.4. Résumé et conclusion

A travers le monde, environ 50% du volume des rivières et fleuves est impacté par la présence d'au moins un grand barrage et ce chiffre pourrait atteindre 90% d'ici 2030 (Grill *et al.*, 2015). Ces ouvrages conduisent à des discontinuités hydrologiques et sédimentaires des systèmes fluviaux, se traduisant par plus de 8 400 km³ eau et 4 à 5 Gt/an de sédiments stockés dans les retenues (Vörösmarty *et al.*, 1997, 2003). Ces discontinuités permettent le passage de conditions fluviales à lacustres au sein des retenues, favorisant le stockage d'éléments biogènes, et plus particulièrement du phosphore, créant des conditions physico-chimiques (température, turbulence) propices au processus d'eutrophisation.

Le phénomène d'eutrophisation, conduit à une baisse de la qualité des eaux (diminution de la transparence de l'eau, des teneurs en oxygène dissous, développement de cyanobactéries), impactant les écosystèmes aquatiques au sein des réservoirs et en aval, et limitant les aptitudes du milieu aux usages humains (eau potable, loisirs). Depuis près de 40 ans, des mesures de prévention ont permis de réduire significativement les apports en P par les rivières vers les lacs et réservoirs. Pourtant, l'eutrophisation reste aujourd'hui la problématique mondiale majeure de la qualité des eaux de surface (Smith & Schindler, 2009) continentale, et particulièrement dans les systèmes de retenues.

Le P possède une forte affinité avec la phase particulaire, permettant la création de charge interne sédimentaire en P. Ainsi, les apports internes en P sédimentaire vers la colonne d'eau retardent l'amélioration de la qualité des eaux en soutenant le processus d'eutrophisation. Comprendre la dynamique du P à l'interface eau/sédiment est donc un point essentiel pour comprendre le cycle du P dans les systèmes de retenues et pour adapter et améliorer les méthodes de remédiation. La mobilité du P à l'interface eau/sédiment, à court terme, résulte en une combinaison de facteurs physico-chimiques (pH, température, Eh) et biologiques, en étroite relation avec la mobilité d'autres éléments métalliques (*e.g.* Fe, Mn, S) et de nutriments (C, N). La relative influence de chaque mécanisme est principalement dépendante de la spéciation du P au sein du sédiment, mais aussi des conditions physico-chimiques du milieu et du statut trophique du système. Ces mécanismes peuvent évoluer au cours du temps, en lien avec la gestion de la qualité des eaux et la redistribution du P au sein du sédiment, suite aux différents échanges à l'interface eau/sédiment. La complexité des mécanismes qui s'entrecroisent et la diversité de la spéciation du P sédimentaire rencontrée dans divers contextes géologiques explique que sa mobilité soit encore étudiée aujourd'hui. Le rôle limitant du P dans la production primaire en eau douce, notamment en contexte de retenues en transition entre systèmes fluviaux et lacustres, explique également l'intérêt majeur de cette problématique.



A travers le monde, la spéciation du P et les mécanismes influençant sa mobilité en contexte de retenue sont principalement étudiés aux Etats Unis et en Chine dans les grands systèmes de lacs artificiels. En France, la mobilité du P sédimentaire dans les grandes retenues est peu étudiée, et encore moins dans les systèmes granitiques où les quantités de Fe sont importantes. L'ensemble des études préalablement conduites se focalisent principalement sur des systèmes de retenues isolés. Ainsi, en dépit de la présence en nombre de complexe de barrage, peu d'études se questionnent sur l'impact de barrages en cascade sur le stockage de P dans ces systèmes (*e.i.* stockage préférentielle dans la première retenue ?) et sur sa mobilité le long d'un continuum de barrages en cascade. De plus, malgré les implications connues du Fe et de la MO dans la mobilité du P à l'interface eau/sédiment, les rôles respectifs et/ou combinés de ces derniers lors d'alternation de conditions d'oxydo-réduction restent peu connus.



Chapitre II. Matériels et méthodes

II.1. Site d'étude

II.1.1. Les retenues : contexte régionale

La géologie, la topographie et les conditions climatiques de l'ex-région Limousin (aujourd'hui intégrée dans la région Nouvelle Aquitaine) en font un territoire favorable à l'installation de barrages hydroélectriques. Ainsi, l'hydroélectricité est la principale source de production d'énergie dans ce territoire et en 2009, cette production a atteint près de 3% de la production hydroélectrique nationale (1587 GWh) (données DREAL Nouvelle Aquitaine). Elle possède le meilleur taux de couverture de la consommation d'électricité par les énergies renouvelables en France (56%, alors que la moyenne nationale est de 20%) (Réseau de l'intelligence électrique, 2015). Quinze pourcent de la production hydraulique dans cette région est assurée par les petits ouvrages (< 4,5 MW). L'ex-région Limousin est parcourue par les bassins versants (BV) de la Vienne et de la Dordogne. Sur ces bassins versants respectifs, on dénombre 88 barrages (28 barrages, 262 MW sur le BV Vienne et 60 barrages, 1915 MW sur le BV Dordogne) (Figure 10). Les ouvrages les plus importants sont ceux de Bort les Orgues (rivière Dordogne), Vassivière (rivière La Maulde) et Eguzon (rivière Creuse). Le barrage de Bort les Orgues, le plus grand barrage présent sur le bassin de la Dordogne, s'élève à 119 m de hauteur, pour une retenue longue de 21 km, une capacité de 477 million de m³ et une puissance installée de 240 mW. Sur le bassin de la Vienne, les retenues d'Eguzon et de Vassivière possèdent respectivement une hauteur de 58 m et 32 m, pour une capacité de 57 et 106 million de m³ et une puissance installée de 70 et 64 mW.



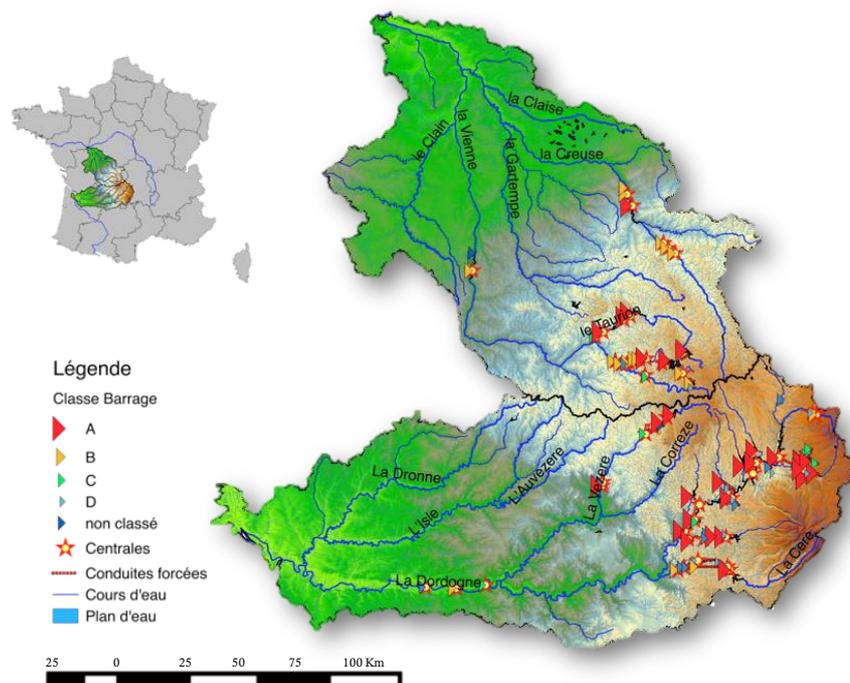


Figure 10 : Localisation des 88 retenues hydrauliques des bassins versants de la Dordogne et de la Vienne. *Source : Base de données de la Chaire Grande Retenue et Qualité des Eaux (GRQE).*

II.1.2. Barrages de la Creuse

La rivière Creuse prend sa source à 811 m d'altitude dans la commune du Mas d'Artigue (sud du département de la Creuse), puis s'écoule sur 264 km vers le nord-ouest avant de se jeter dans la Vienne à 44 m d'altitude, dans la commune de Port de Piles (département de l'Indre). Elle comporte huit barrages hydrauliques dont les noms de l'amont à l'aval sont les suivants : Les combes, Chantegrelle, Champsanglard, Chézelles, Age, Eguzon, La Roche au moine et La Roche bat l'aigue (Figure 11). Excepté pour le barrage de Chantegrelle, la société EDF possède le droit d'exploitation de ces ouvrages.

Parmi eux, Champsanglard, Chézelles et Age constituent le Complexe de l'Age, qui s'étend sur 17 km de continuum fluvial. Il est localisé dans la partie amont du bassin versant de la Creuse et est distant de 35 km avec le barrage amont précédent (Chantegrelle) (Figure 11).



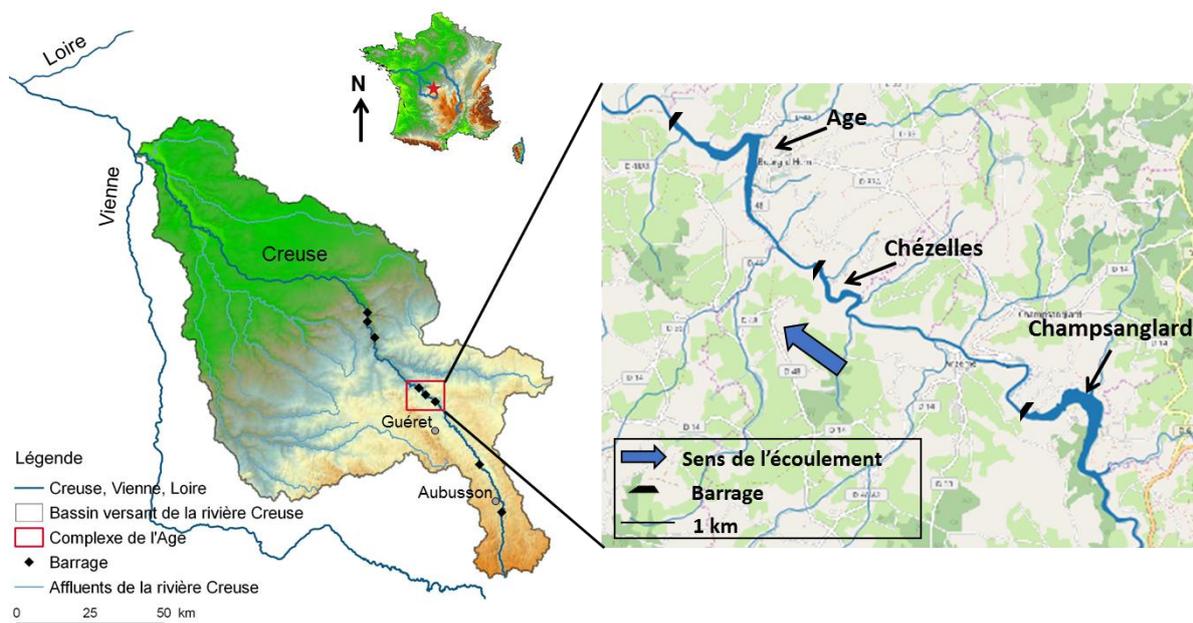


Figure 11 : Localisation du bassin versant de la Creuse et du Complexe de l'Age constitué des barrages de Champsanglard, Chézelles et Age.

II.1.3. Complexe de l'Age

II.1.3.1. Caractéristiques des barrages et des retenues associées

Le complexe de l'Age stocke environ 8 millions de m³ d'eau et produit une quantité d'énergie équivalente à la consommation annuelle de 21 000 habitants. Le barrage Age fut le premier mis en service, en 1981, suivi par Champsanglard en 1984 puis Chézelles en 1985 (Tableau 4). Les 3 barrages possèdent une hauteur d'environ 19 m de haut depuis la base de leur fondation et une largeur de 120 m pour Champsanglard et 80 m pour Chézelles et Age. Ce sont des barrages à voûtes multiples à contrefort (Figure 12) qui disposent chacun d'une puissance installée de 6,9 MW et d'un débit réservé de 1 500 L/s.



Figure 12 : Photos illustrant les barrages de Champsanglard (haut-gauche), Chézelles (haut-droite) et Age (bas).

L'ensemble des caractéristiques des 3 réservoirs et barrages est résumé dans le Tableau 4.

Les réservoirs de Champsanglard, Chézelles et Age ont une superficie respective de 0,55, 0,23 et 0,28 km². Le débit moyen interannuel est d'environ 14 m³/s et les temps de séjours respectifs (calculés à partir du volume total et du débit entrant moyen) de Champsanglard, Chézelles et Age sont de 3,0 jours, 0,90 jours et 1,7 jours. D'après le volume utile et la superficie de chaque retenue, les marnages dans les retenues de Champsanglard et Age peuvent aller jusqu'à environ 3 m, contre 1 m pour la retenue de Chézelles. D'importantes activités de pêche sont présentes sur l'ensemble des retenues. De plus, les retenues de Champsanglard et Age présentent un intérêt économique développé autour des activités nautiques.



Tableau 4 : Caractéristiques concernant les ouvrages et retenues de Champsanglard, Chézelles et Age, ainsi que l'occupation des sols de leur bassin versant respectif. *Source : EDF, Corine Land Cover et www.géoportail.gouv.fr.*

		Champsanglard	Chézelles	Age
Caractéristiques générales	Coordonnées	46,26,08 N 01,87,69 E	46,28,13 N 01,83,47 E	46,30,22 N 01,80,63 E
	Altitude (m)	298	273	251
	Département	Creuse (23)	Creuse (23)	Creuse (23)
	Rivière	Creuse	Creuse	Creuse
	Exploitant	EDF	EDF	EDF
Caractéristiques du barrage	Année de mise en service	1984	1985	1981
	Type	Voûtes multiples à contreforts		
	Gestion	Barrages à débordements		
	Classement de l'ouvrage	B	B	B
	Longueur (m)	120	80	80
	Hauteur (m)	19,4	19,8	19,5
	Puissance installée (MW)	6,9	6,9	6,9
	Débits réservé (l/s)	1500	1500	1550
Caractéristiques de la retenue	Superficie (km²)	0,55	0,23	0,28
	Longueur retenue (km)	2,36	1,41	2,7
	Largeur moyenne	166	77	108
	Ratio largeur / longueur	70	55	40
	Pente du terrain (%)	0,37	0,85	0,55
	Volume total (hm³)	3,56	1,1	2,22
	Volume utile (hm³)	1,365	0,18	0,94
	Volume culot (hm³)	2,195	0,92	1,28
	Débit moyen entrant (m³/s)	13,8	15	15,5
	Temps de séjour (jour)	3,0	0,90	1,7
	Superficie BV (km²)	406	34	33
	Loisirs	Baignade, pêche, activités nautiques	Pêche	Baignade, pêche, activités nautiques
Occupation des sols (%)	Forêts et milieux semi-naturels	30	33	26
	Surfaces en eau	0	1	1
	Territoires artificialisés	4	1	0
	Territoires agricoles	65	66	73

II.1.3.2. Morphologies et bathymétries des retenues

Les morphologies de Champsanglard et Age sont assez similaires avec un seul méandre principal, tandis que celle de Chézelles s'articule autour de deux (Figure 11). Ces trois retenues possèdent des vallées encaissées (Figure 13). D'après l'étude des cartes

topographiques, les berges des retenues de Chézelles et Age présentent des pentes plus fortes que celles de Champsanglard. Ceci explique notamment la présence d'un grand nombre d'infrastructures à but touristiques autour de cette dernière. L'ensemble des berges des retenues est boisé, principalement par la présence de feuillues (Figure 14).



Figure 13 : Carte topographique des retenues du complexe de l'Age. Source : www.geoportail.gouv.fr



Figure 14 : Berges de la retenue de l'Age (photo prise en juillet 2015).

Dans les réservoirs, les pentes moyennes longitudinales des terrains de Champsanglard, Chézelles et Age sont respectivement de 0,37%, 0,85% et 0,55%. Il est difficile d'estimer une profondeur moyenne pour chaque réservoir compte tenu de leurs morphologies étroites et de la variation des pentes des berges au sein des réservoirs. Les cartes bathymétriques (Figure 15, Figure 16, Figure 17), représentant la topographie du fond submergé, permettent de visualiser l'empreinte de l'ancien lit de la rivière. Les taux de sédimentation annuels au sein des retenues ne sont pas connus. Néanmoins, deux relevés bathymétriques effectués sous la direction d'EDF en 2009 et 2016 pour la retenue de l'Age tendent à montrer que la capacité



volumique de la retenue est restée stable durant cette période, indiquant que le réservoir de l'Age n'a pas accumulé de sédiments sur cette période. Toutefois, ce résultat est à prendre avec précaution. En effet, la bathymétrie de 2009 avait été réalisée à l'aide d'un sondeur monofaisceau en 2009 et multifaisceaux en 2016. Le sondeur monofaisceau peut sous-estimer la profondeur dans les zones bathymétriques abruptes, conduisant à une sous-estimation de la différence de capacité volumétrique de la retenue entre ces deux périodes.

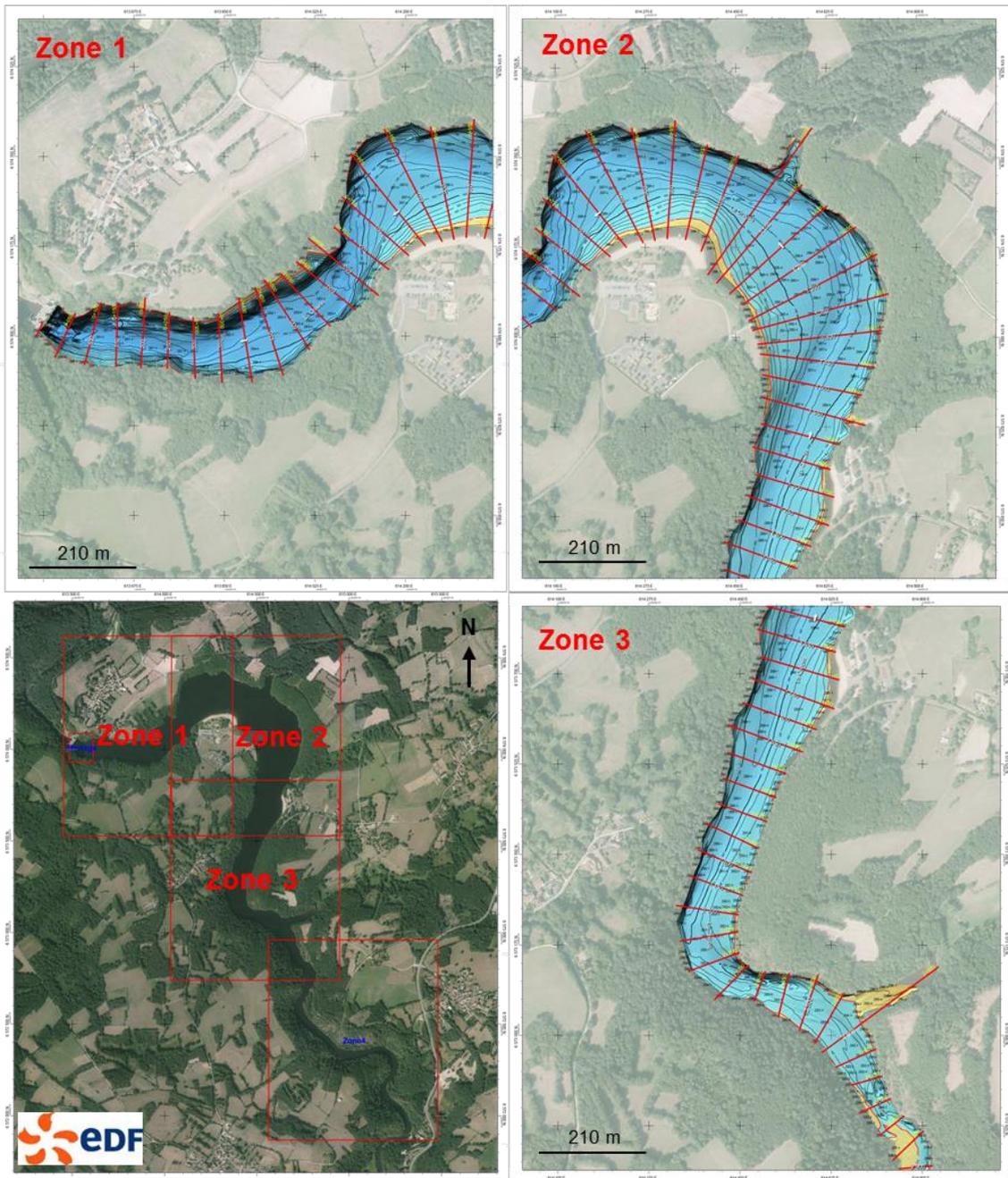


Figure 15 : Carte bathymétrique de la retenue de Champsanglard réalisée en avril 2015. Source : données EDF, avril 2015.

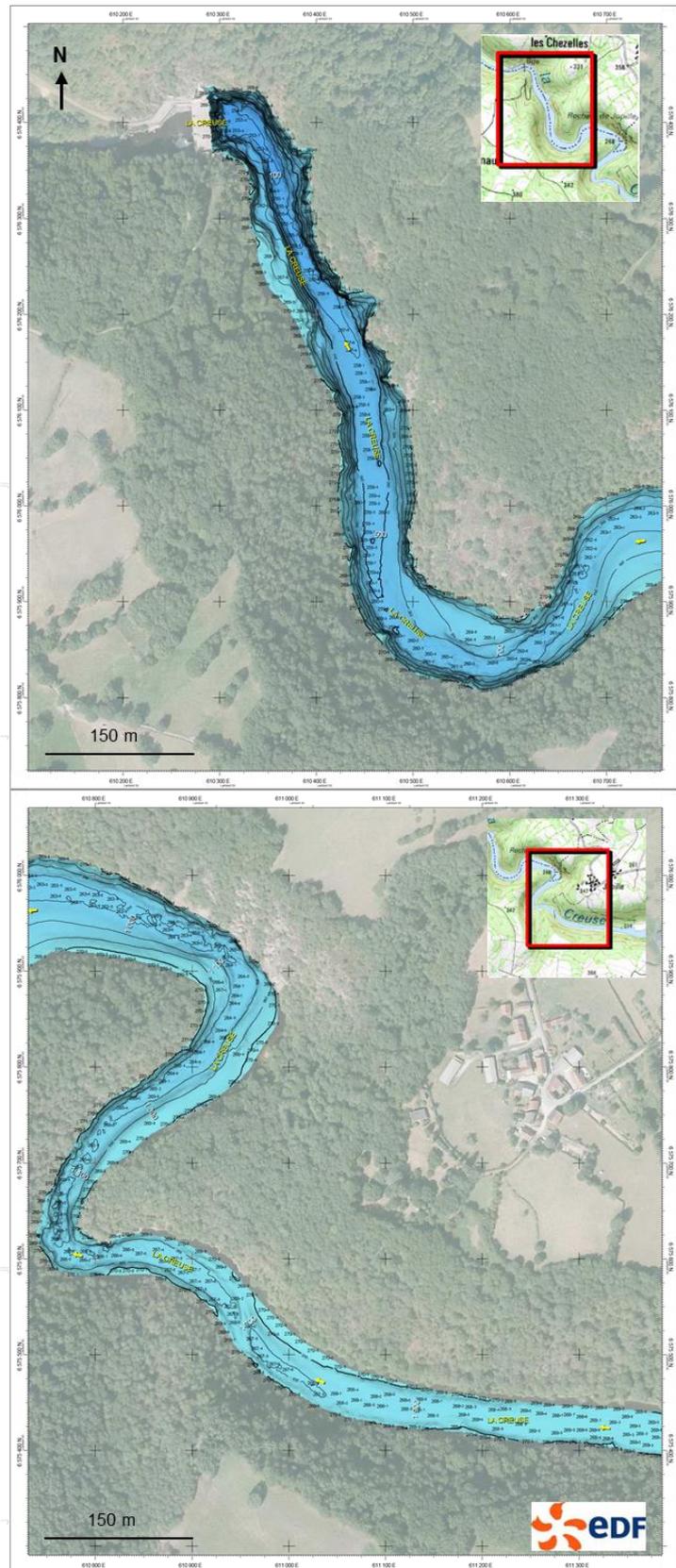


Figure 16 : Carte bathymétrique de la retenue de Chézelles. Source : données EDF, juillet 2016.



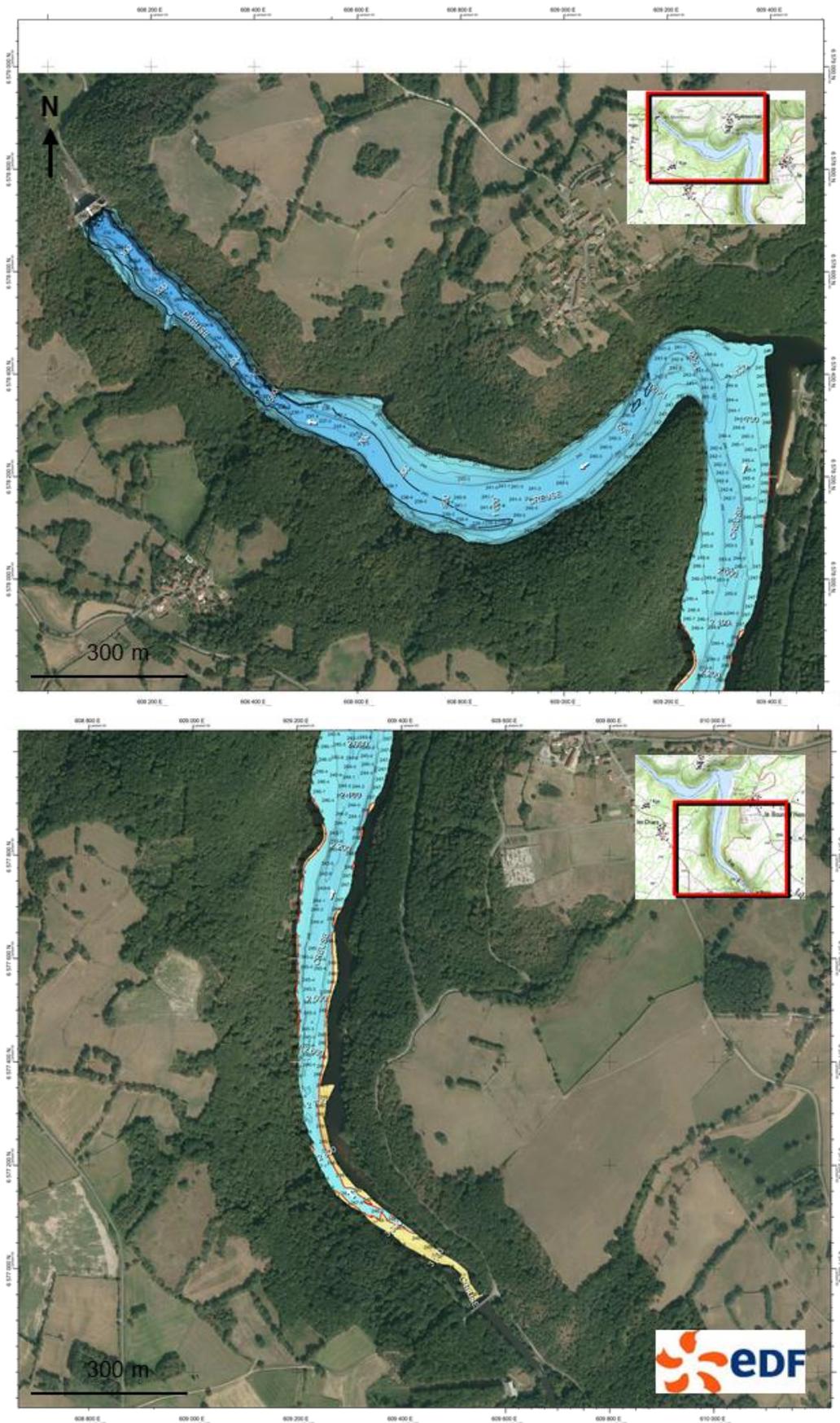


Figure 17 : Carte bathymétrique de la retenue de l'Age. Source : données EDF, juin 2016.

II.1.3.3. Occupation des sols et activités anthropiques

Les bassins versants des retenues de Champsanglard, Chézelles et Age sont respectivement de 406, 34 et 33 km². Les territoires agricoles couvrent plus de 60% des sols de ces bassins et sont majoritairement des prairies utilisées comme pâture pour des élevages bovins et ovins dans une moindre mesure (Figure 18, Tableau 4). L'autre partie des sols est principalement recouverte par des forêts de feuillus.

Le tissu urbain est principalement présent sur le bassin de Champsanglard avec la ville de Guéret (14 114 habitants). Il n'y représente que 4% de la surface occupée, sa contribution à l'enrichissement des milieux en phosphore via les rejets ponctuels (assainissement) est probablement négligeable en comparaison avec les apports d'origine agricole. Le phosphore anthropique via l'agriculture a deux origines, les rejets animaux (lisiers et fumiers) et les amendements phosphorés sur les parcelles.

Outre la quantité de P apporté directement par l'élevage qui n'est aujourd'hui pas quantifiable, il est également difficile de connaître précisément la quantité de phosphore amendée sur les BV de Champsanglard, Age ou Chézelle. Nous disposons néanmoins de données à l'échelle de l'ex-région Limousin sur les livraisons d'engrais phosphatés par hectare entre les années 1981 et 2015 au cours du temps (Figure 19). Sur cette période, la quantité d'engrais phosphorés livrée a diminué de 86%, passant de 13,3 KgP/ha en 1981 à 1,9 KgP/ha en 2015, en lien avec une fertilisation des cultures de plus en plus raisonnée. Ainsi, en relation avec les pratiques agricoles appliquées, l'ex-région Limousin est aujourd'hui la deuxième région la moins consommatrice d'engrais phosphorés derrière la Corse (Ministère de la Transition Ecologique et Solidaire 2014). Cette diminution des apports en engrais appliqués à l'échelle de la région a très certainement contribué à diminuer les apports exogènes de P via l'agriculture au sein des retenues depuis l'installation des 3 barrages. Les cultures représentent 27, 28 et 41% des 60% des surfaces agricoles sur les bassins de Champsanglard, Chézelles, et Age ; on peut ainsi estimer un amendement approximatif en 2015 de 142, 12 et 20 kgP respectivement sur leurs bassins versants respectifs.



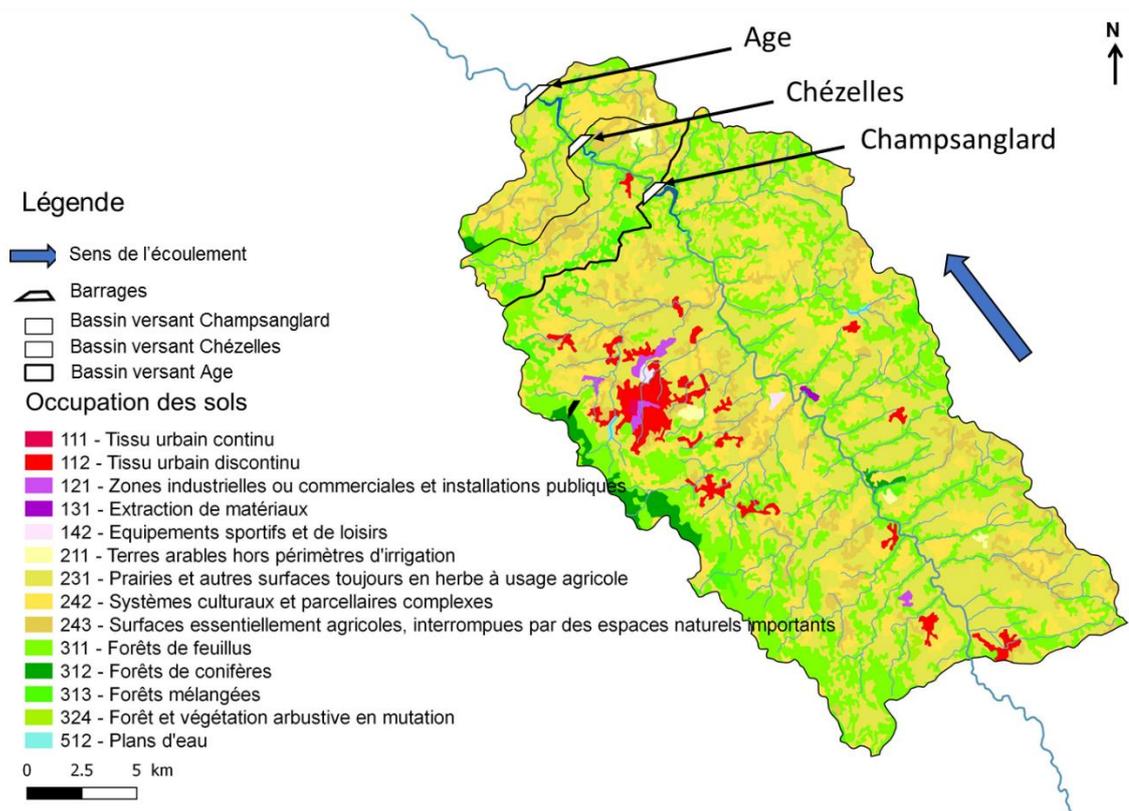


Figure 18 : Occupation des sols des bassins versant des retenues de Champsanglard, Chézelles, et Age. Source : Corine Land Cover.

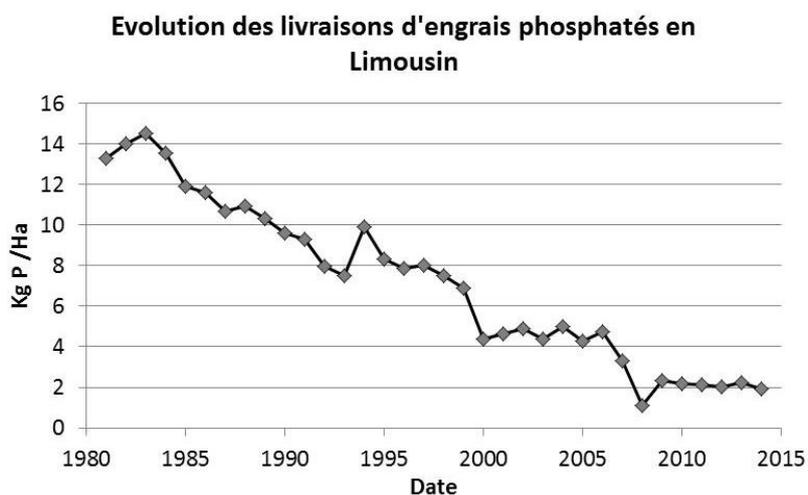


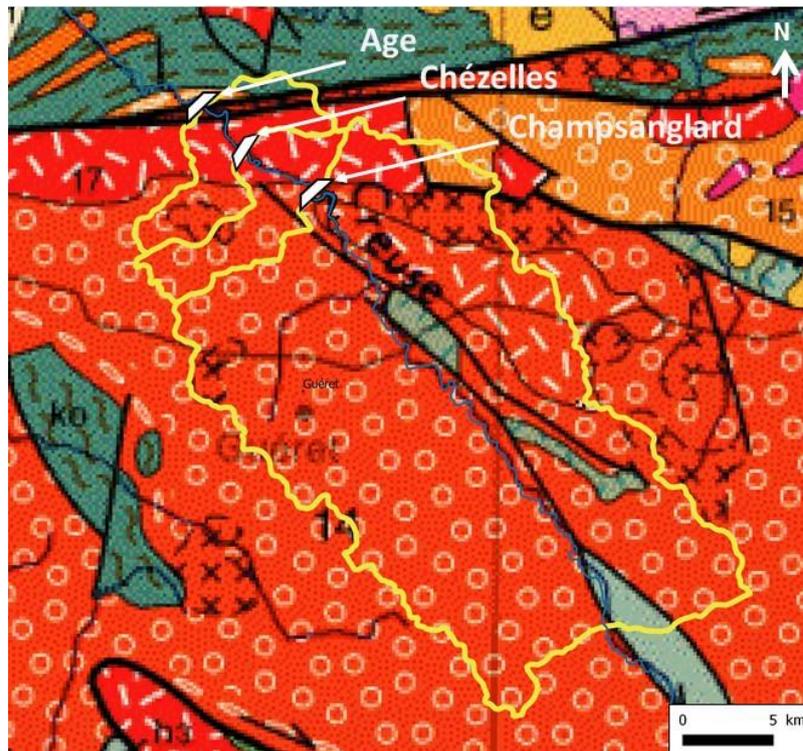
Figure 19 : Evolution des livraisons d'engrais phosphatés en kgP/ha de sol sur la période 1981-2015. Source : www.unifa.fr/le-marche-en-chiffres/la-fertilisation-en-france.html, consulté le 29 septembre 2017.



II.1.3.4. Contexte géologique

La partie Ouest I du sous-sol du Massif Central est presque exclusivement formée de roches cristallines datant du paléozoïque. La couverture sédimentaire mésozoïque est absente et il y a très peu de couverture sédimentaire cénozoïque. Le socle cristallin est principalement composé de roches métamorphiques recoupées par d'abondants massifs de roches plutoniques, des filons et autres petits corps de roches volcaniques. La lithologie, la taille et l'âge de ces corps sont variables. Les roches cristallines et cristallophylliennes du socle se présentent sous forme altérée sur une épaisseur variable de 2 à 10 cm (BRGM, 2009).

Le contexte géologique du bassin versant du Complexe de l'Age est caractéristique de celui de cette zone du Massif Central auquel il appartient. Le sous-sol y est composé à plus de 90% de roches granitiques (monzogranite, granodiorite, leucomonzogranite) et c'est le seul type de roche qui constitue le bassin de la retenue de Chézelles (Figure 20). Ces roches sont des roches acides, composées principalement de quartz, micas (biotite, muscovite) et feldspath (potassique et plagioclases). La silice en est donc le constituant principal, et les teneurs en aluminium sont importantes. Dans le bassin versant de l'Age on retrouve également des diorites, qui sont des roches plutoniques pauvres en silice et des roches métamorphiques issues de la fusion partielle, sous contrainte, des roches granitiques. Des thufs rhyodacitiques (roches volcaniques) sont également présents dans le bassin de Champsanglard. Les fonds de vallée sont constitués d'alluvions (argiles et sables plus ou moins grossiers, graviers roulés et blocs de roches). Les altérites sablo-argileuses ou argileuses développées sur le socle varisque sont présentes sous forme de petites lentilles réparties sur l'ensemble du territoire.



Légende simplifiée associée au bassin versant du complexe de l'Age



Figure 20 : Carte géologique des bassins versants des retenues de Champsanglard, Chézelles et Age.
Source : www.géoportail.gouv.fr

II.1.3.5. Conditions climatiques

Le climat du Limousin est de type océanique continental avec des perturbations atmosphériques provenant de l'ouest. En moyenne (période de 1981-2014), la pluviométrie mensuelle varie de 60 mm à 175 mm sur une année et les températures mensuelles moyennes fluctuent entre 4°C et 19°C (AGRESTE Limousin, 2015).

II.1.3.6. Statut trophique et développement algal

Une station de l'observatoire de l'eau en Bretagne (base de données Osur) se situe à Glénic (rivière Creuse) à moins de 5 km en amont de la retenue de Champsanglard. Les données physico-chimiques recueillies permettent de caractériser les entrants du principal affluent de la retenue de Champsanglard depuis plusieurs années. Les teneurs en DIP dans les eaux entrantes de Champsanglard dépassaient régulièrement 200 µg/L jusqu'en 2006, et fluctuent depuis autour de 40 µg/L (Figure 21). Depuis dix ans maintenant, les teneurs en N-

NO_3^- sont voisines de 1 mgN/L (Figure 22). Ces concentrations moyennes classent ce cours d'eau comme étant en très bon à bon état au regard de l'arrêté du 27 juillet 2015 (MEDDE, 2015).

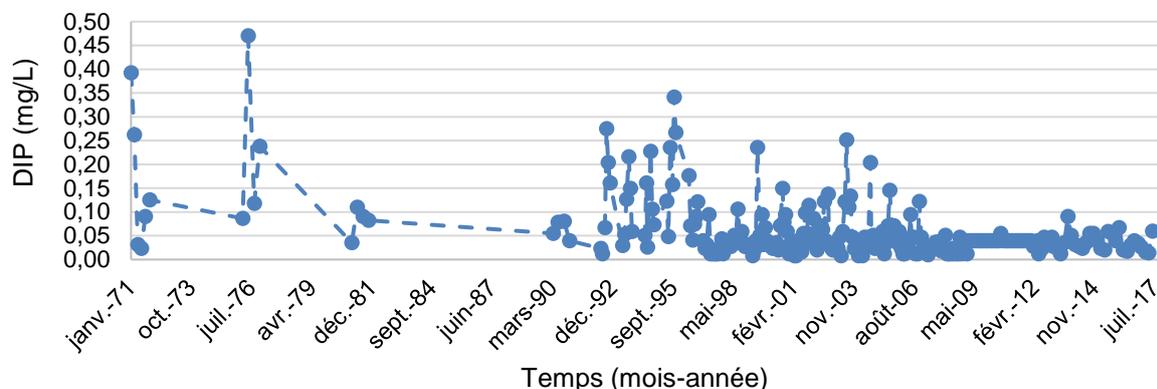


Figure 21 : Teneurs en DIP mesurées dans les eaux de la Creuse à la station 048000 correspondant au pont de Glénic, situé 5 km en amont de la retenue de Champsanglard. Données OSUR.

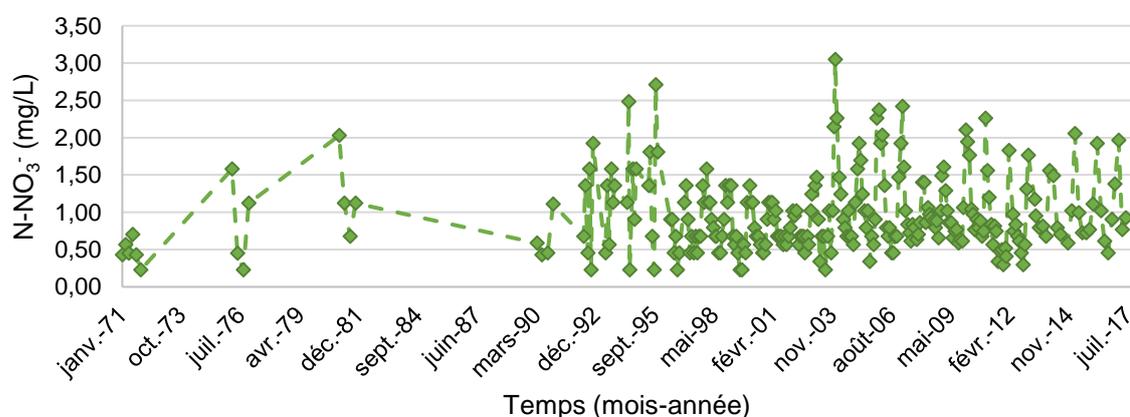


Figure 22 : Teneurs en N-NO_3^- (mg/L) mesurées dans les eaux de la Creuse, à la station 048000 correspondant au pont de Glénic, située 5 km en amont de la retenue de Champsanglard. Données OSUR.

Nous ne possédons pas de suivi sur la qualité des eaux de surface des retenues de Champsanglard, Chézelles et Age. Néanmoins, depuis plusieurs étés maintenant sur ces trois retenues, d'importantes efflorescences ponctuelles de cyanobactéries ont été référencées. Le seuil de 50 000 cellules de cyanobactéries toxigènes par millilitres au-dessus duquel la baignade est interdite (Directive 2006/7/CE, N° DGS/EA4/2014/166) a été dépassé à plusieurs reprises durant l'été 2017 (Figure 23). Au début du mois de juillet 2017, au niveau de la plage

de Péchadoire de la retenue de Champsanglard, les colonies de phytoplanctons étaient distribuées entre environ 6% de diatoméphyces, 17% de chlorophycées et 77% de cyanobactéries. Ces dernières représentaient 99% des colonies de phytoplanctons (Données ARS).

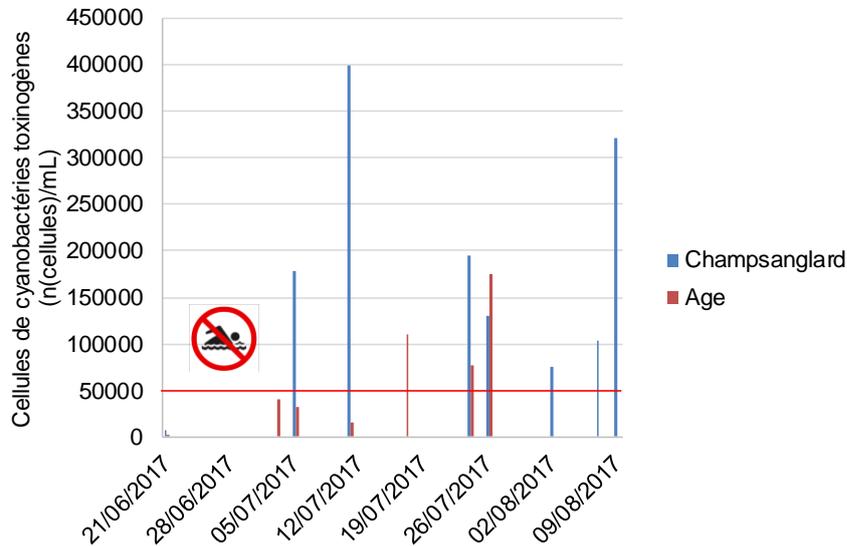


Figure 23 : Evolution du nombre de cellules toxigènes dans les eaux de surfaces des retenues de Champsanglard et Age. *Données ARS.*

Ainsi, la récurrence des développements de cyanobactéries, une concertation avec les gestionnaires (agence de l'eau, EDF) de la région et les premières analyses concernant les teneurs en phosphore total sédimentaire ont été des éléments clefs dans la sélection de ce site d'étude.



II.2. Prélèvements et mesures

II.2.1. Campagnes de prélèvements d'eau et de sédiment

Afin de répondre aux objectifs scientifiques de ce travail de recherche, des campagnes de prélèvements d'échantillons (eaux, sédiments) ont été réalisées d'une part sur la retenue de Champsanglard (Chapitre II.2.1.1) qui représente le site d'étude principal mais aussi sur le complexe de l'Age dans sa globalité (Chapitre II.2.1.2).

II.2.1.1. Retenue de Champsanglard

II.2.1.1.1. Suivis saisonniers des eaux et sédiments de surface

Au cours de la période de mars 2015 à mars 2016, cinq campagnes saisonnières (12/03/2015, 18/06/2015, 25/08/2015, 02/11/2015, 31/03/2016) de prélèvements d'eaux et de sédiments de surface ont été réalisées au sein de la retenue de Champsanglard. Lors de chaque campagne, différents prélèvements ont été effectués : des eaux à différentes profondeurs dans la colonne d'eau (surface, milieu et fond) et des sédiments de surface. Les méthodes de prélèvements utilisées seront détaillées dans le chapitre II.2.2.

Les prélèvements ont été effectués en 6 points dans la retenue, répartis longitudinalement et dans les zones de profondeurs maximales (Figure 24). Ces stations ont été nommées de Cha.6 pour la station située en queue de retenue (amont), à Cha.1 pour la station la plus proche du barrage (aval). Ce dernier point est situé juste avant la zone interdite à la navigation (environ 150 m avant le barrage). La limite en queue de retenue a été déterminée selon la limite géographique établie par EDF, elle est affichée physiquement sur le site par un panneau.

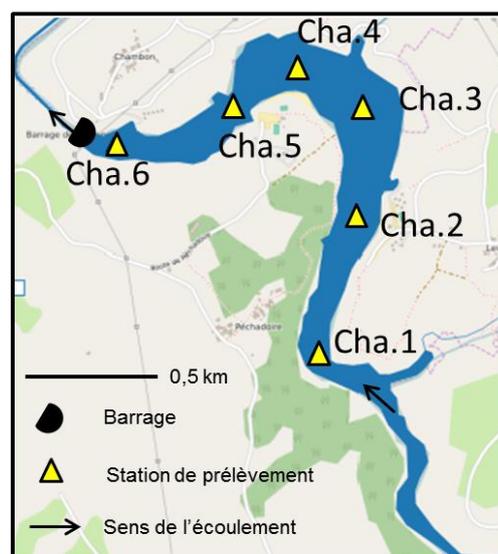


Figure 24 : Localisation des points de prélèvements saisonniers dans la retenue de Champsanglard.

II.2.1.1.2. Profils physico-chimiques le long de la colonne d'eau

Dans le but d'étudier l'évolution des caractéristiques de la masse d'eau de la retenue de Champsanglard au cours d'une année hydrologique, quatre campagnes de mesures physico-chimiques sur l'ensemble du profil vertical ont été réalisées entre août 2016 et mai 2017 (25/08/2016, 25/11/2016, 08/02/2017, 16/05/2017). Ces profils ont été réalisés à l'aide d'une sonde YSI EXO2® (Figure 25), au niveau de trois stations de la retenue réparties de l'amont vers l'aval (Cha.6 ; Cha.4; Cha.1). Au cours de la première campagne, le temps d'acquisition des données était de 1 s. Ce temps d'acquisition trop court pour la stabilisation des capteurs a été ajusté à 6 s pour les autres campagnes. La vitesse de descente de la sonde était d'environ 1 m/min.

Pour coupler ces données avec l'activité biologique et la dynamique du phosphore, des prélèvements d'eau pour les dosages en DIP, NH_4^+ et NO_3^- ont également été effectués (Figure 27).



Figure 25 : Sonde YSI EXO2®.

1.2.1.1.3. Carottes sédimentaires

Deux campagnes de prélèvements de carottes sédimentaires ont été réalisées sur la retenue de Champsanglard au cours desquelles un prélèvement amont (Cha.5) et un aval (Cha.1) ont été effectués.

La première campagne du 3 juillet 2015 s'est réalisée en collaboration avec l'université d'Orléans (Pr. Emmanuel Chapron et Dr. Léo Chassiot) et a permis le prélèvement de deux carottes sédimentaires de plus de 60 cm de long : CHA.15.Am (amont) et CHA.15.Av (aval). Ce matériel permettra de décrire l'évolution de la composition du sédiment et du fractionnement du P en fonction de la profondeur.

Lors de la seconde campagne du 19 avril 2016, trois carottes sédimentaires d'interface par site ont été prélevées dans le but d'étudier les flux de P à l'interface eau/sédiment par des

outils de DGT (Diffusive Gradients in Thin film technique). Les méthodes de prélèvement et de conditionnement seront détaillées dans le chapitre II.2.2.

II.2.1.2. Complexe de l'Age : Sédiments de surface

Onze échantillons de sédiments de surface ont été collectés le long du continuum fluvial du Complexe de l'Age (Figure 26) les 6 et 7 juillet 2016. Ces sédiments ont été prélevés dans les parties amont et aval au sein des retenues de Chézelles (respectivement Ché.1 et Ché.2) et Age (respectivement Age.1 et Age.2), mais aussi, dans les tronçons fluviaux localisés en amont des retenues (F.Up.Cha.1, F.Up.Cha.2, F.Up.Ché, F.Up.Age) et en aval de chaque barrage (F.Do.Cha, F.Do.Ché, F.Do.Age). L'initiale F pour fluvial, correspondent aux tronçons fluviaux, Up pour upstream à la localisation amont par rapport au réservoir et Do pour downstream à la localisation aval au barrage.

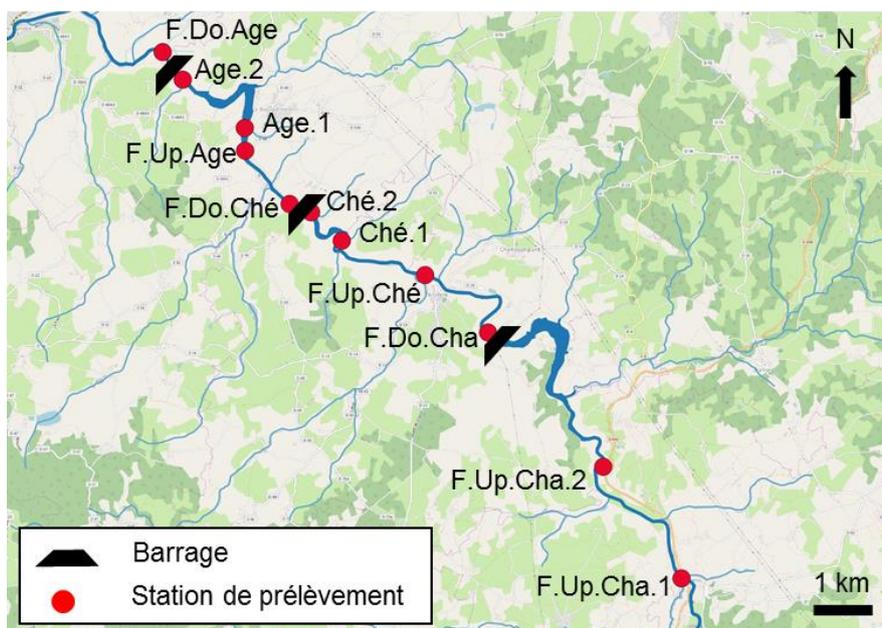


Figure 26 : Localisation des points de prélèvement de sédiments de surface le long du continuum fluviale du complexe de l'Age.

II.2.2. Méthodes de prélèvement des échantillons et conditionnement

Des flacons en polyéthylène haute densité (HDPE) ont été utilisés pour stocker les échantillons d'eau et de sédiment. Avant les prélèvements d'eau, tout le matériel a préalablement été rincé trois fois avec l'échantillon.

L'ensemble des prélèvements au sein des retenues (eaux, sédiments de surface, carottes) a été réalisé depuis un bateau. Pour les prélèvements en rivière, les prélèvements ont été effectués directement dans le cours d'eau, en se plaçant face au courant.

II.2.2.1. Eaux

Les eaux de surface de la retenue de Champsanglard ont été prélevées directement dans des flacons en HDPE. Les eaux de profondeurs intermédiaires (le long de la colonne d'eau) ont été échantillonnées à l'aide d'un préleveur horizontal Kemmerer en téflon de 1,2 L (WILDSCO®) tandis que les eaux de fond (à 60 cm au-dessus des sédiments) ont été prélevées avec un préleveur en polyéthylène de 5 L.

Suite aux prélèvements, les échantillons ont été séparés en différentes fractions avec des conditionnements variables en fonction des analyses réalisées et transvasés dans des flacons en HDPE en minimisant au maximum la quantité d'air résiduel :

- Fraction 1 : échantillon brut (non acidifié, non filtré) et réfrigération 4°C pour l'analyse de l'alcalinité (TAC) et du phosphore total (P_{tot}) réalisée dans les 24 h après le prélèvement,
- Fraction 2 : échantillon filtré à 0,45 μm (filtres en acétate de cellulose, LLG Labware) : (i) réfrigération 4°C pour l'analyse des ions ammonium (NH_4^+), du phosphore inorganique (DIP), du phosphore total dissous ($P_{\text{tot-D}}$) réalisée dans les 24 h après le prélèvement, (ii) congélation à -20°C pour analyse du carbone organique dissous (COD),
- Fraction 3 : échantillon filtré à 0,2 μm (filtres en acétate de cellulose, LLG Labware) et congélation - 20°C pour l'analyse des cations et anions majeurs (NO_3^- , NO_2^- , SO_4^{2-} , Cl^- , F^- , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} et Ca^{2+}),
- Fraction 4 : échantillon filtré à 0,45 μm (filtres en acétate de cellulose, LLG Labware), acidifié à pH 2-3 (avec HNO_3 65%) et réfrigération 4°C pour l'analyse du fer, de l'aluminium et du manganèse.

Le transport du terrain vers le laboratoire a été réalisé dans une glacière à $6 \pm 2^\circ\text{C}$.

Un récapitulatif des modes de conditionnement et des analyses réalisées sur les eaux et sédiments de surface est présenté sur la Figure 27. Le détail des protocoles analytiques est présenté au chapitre II.3.



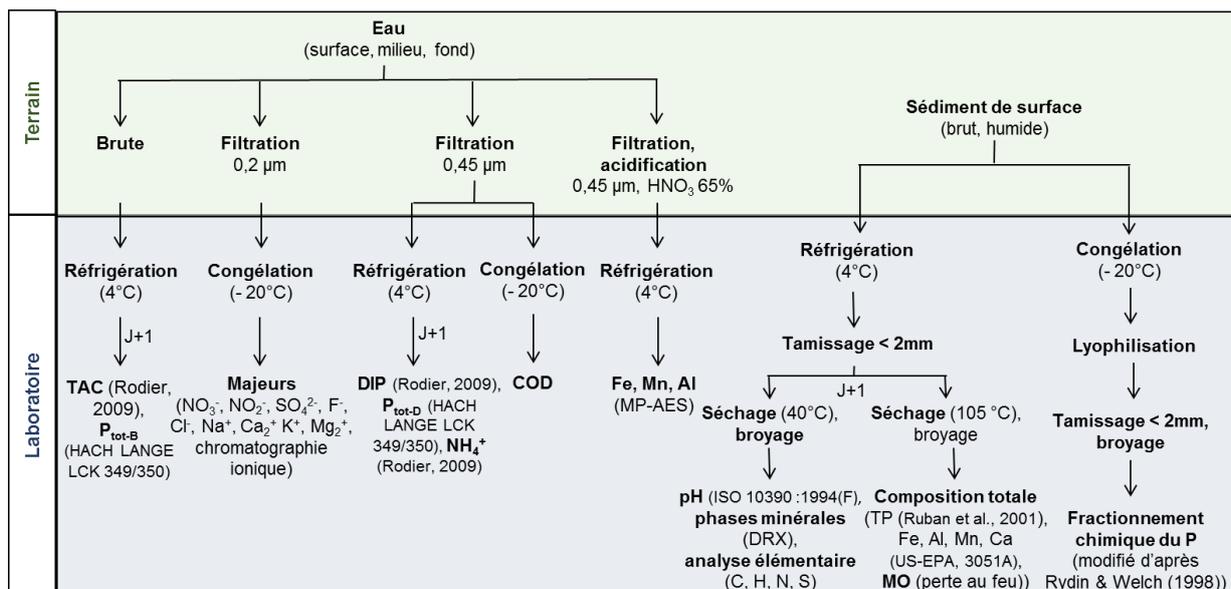


Figure 27 : Schéma récapitulant les protocoles de conditionnement et les analyses effectuées sur les eaux et sédiments de surface de la retenue de Champsanglard.

II.2.2.2. Sédiments de surface

Les sédiments de surface (jusqu'à 10 cm) des différentes retenues ont été prélevés depuis une barque à l'aide d'une benne Eckman (Figure 28-a). Pour les sédiments des tronçons fluviaux, une pelle en plastique a été utilisée (Figure 28-b).

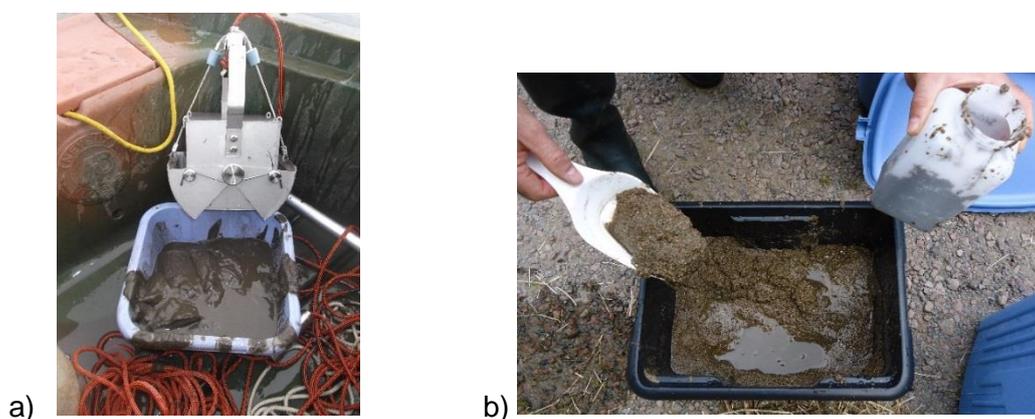


Figure 28 : a) Benne Eckman utilisée pour les prélèvements de sédiments de surface au sein des retenues, b) Pelle plastique utilisée pour les prélèvements de sédiments de rivière.

Chaque prélèvement de sédiment de surface est divisé en deux sous échantillons (Figure 27). Le premier sous échantillon est stocké dans un flacon complètement rempli de sédiment de façon à minimiser les contacts avec l'oxygène de l'air. Cet échantillon destiné au fractionnement chimique du phosphore est stocké à -20°C avant d'être lyophilisé puis tamisé à 2 mm (tamis en nylon) et broyé dans un mortier en agate.

Le second aliquote est stocké à 4°C. Dans les 24 h suivant le prélèvement, l'échantillon est tamisé à 2 mm puis une partie est séchée à 40°C puis ensuite broyée pour les analyses de pH et la détermination des phases minéralogiques (par DRX). Une autre partie est séchée à 105°C puis broyée pour quantifier par la suite les teneurs totales en P, Fe, Mn, Al, Ca, MO, CaCO₃, C, H, N et S.

L'ensemble des échantillons de sédiment n'a pas fait l'objet de toutes les analyses, notamment les concentrations totales en Fe, Mn, Al, Ca, qui n'ont été déterminées que sur deux campagnes saisonnières (août 2015 et mars 2016). De même, l'analyse DRX n'a été réalisée que sur les échantillons Cha.6 et Cha.1 de la campagne d'août 2015 et F.Do.Cha, F.Up.Age, Age.1, Age.2, F.Do.Age.

II.2.2.3. Carottes sédimentaires

La présence de couches de dépôts organiques, l'augmentation de la cohésion du sédiment avec la profondeur ont constitué les principaux critères de différenciation des fasciés des carottes, justifiant les pas de coupes choisis.

- CHA.15.Am : 0 à 15,5 cm ; 15,5 à 26,5cm ; 26,5 à 37 cm ; 37 à 49 cm ; 49 à 59 cm ; 59 à 60 cm; 60 à 69 cm; 69 à 71 cm ; 71 à 78 cm ; 78 à 79 cm ; 79 à 83 cm ; 83 à 93 cm ;

- CHA.15.Av : 0 à 15 cm ; 15 à 30 cm ; 30 à 45 cm ; 45 à 61,5 cm ; 61,5 à 62,5 cm; 62,5 – 73 cm.).

Deux carottiers UWITECH de type « hammer action » ont été mis successivement à notre disposition par les Universités d'Orléans (Laboratoire ISTO – Pr. Emmanuel Chapron) et Bordeaux (Laboratoire EPOC- Pr. Pierre Anschutz) pour le prélèvement de colonne sédimentaire (Figure 29).



Figure 29 : Carotte sédimentaire prélevée à l'aire d'un carottier UWITECH sur la retenue de Champsanglard. Personnes présentes : Pr. Emmanuel Chapron, Dr. Léo Chassiot.

Les carottes sédimentaires prélevées le 3 juillet 2015 ont été transportées au laboratoire en position horizontale pour limiter les phénomènes de tassement et conservées à 4°C. Elles ont ensuite été ouvertes dans la longueur les jours suivants du prélèvement. La première moitié de chaque carotte a été conservée intacte pour une analyse élémentaire haute résolution au Core Scanner Avaatech au laboratoire EDYTHEM (Chambéry). L'autre moitié fut découpée à l'aide d'une spatule en plastique en fonction des différents faciès sédimentaires observés.

Après homogénéisation de chaque tranche, les sédiments ont été conditionnés et analysés selon les méthodes décrites dans le chapitre II.2.2 pour l'analyse du fractionnement chimique du phosphore, du phosphore total (TP), de la teneur et caractérisation de la MO.

Concernant les carottes sédimentaires collectées en avril 2016, l'eau surnageante a été conservée (Figure 30-a). Les carottes ont ensuite été transportées jusqu'au laboratoire verticalement pour garder la colonne intacte et éviter tout remaniement et stockées à 4°C. Dans les 24 h après le prélèvement, l'une des trois carottes de chaque site de prélèvement (amont/aval), destinée à l'analyse du solide et des eaux interstitielle, a été découpée à l'air libre, à l'aide d'ustensiles en PVC, en tranches de 1 cm de 0 à 15 cm de profondeur, puis de 2 cm de 15 à 21 cm de profondeur, et enfin en tranche de 3 cm jusqu'à 30 cm de profondeur (Figure 30-b). Chaque tranche fut immédiatement transférée dans un sac plastique purgé à l'azote. Ensuite, sous boîte à gant à atmosphère contrôlée (teneur en oxygène dissous inférieure à 0,07 mg/L), les tranches ont été homogénéisées puis redistribuées dans des tubes en polyéthylène, destinés aux différentes analyses sur le solide (TP, MO, porosité, granulométrie, fractionnement chimique du P) et l'eau interstitielle (DIP, Fe, Mn). L'extraction de l'eau porale après centrifugation (6000 rpm, 20 min), le conditionnement des échantillons pour analyses des métaux (fer, aluminium, manganèse) et du DIP se sont déroulées sous boîte à gant (Figure 30-c).

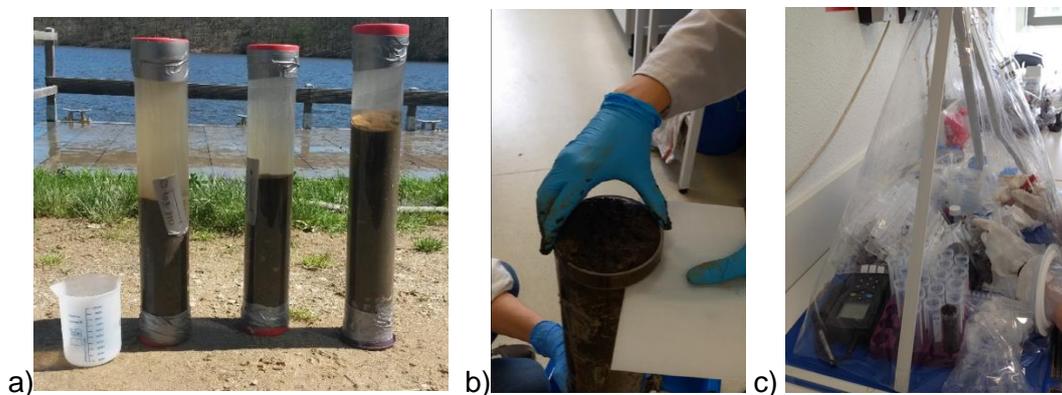


Figure 30 : a) Prélèvement de carottes sédimentaire d'interfaces ; b) Découpage des carottes sédimentaires en tranches ; c) Conditionnement des sédiments et extraction de l'eau interstitielle sous azote.

II.2.3. Mesure in situ des paramètres physico-chimiques

Les paramètres physico-chimiques déterminés lors des suivis saisonniers sur la retenue de Champsanglard et le long du continuum fluvial du complexe de l'Age ont été réalisés en plongeant directement les sondes dans les eaux de surface, ou dans des flacons en HDPE sur les échantillons non filtrés pour les eaux collectées à des profondeurs variables. La conductivité, le pH et le Eh ont été mesurés avec des sondes WTW® calibrées avant chaque utilisation (boîtier WTW pH 197-S et Cond 197i). La solution étalon de conductivité est une solution de KCl (NORMAPUR) 10^{-3} M à 141 μ S/cm. Les solutions tampon pH utilisées sont de pH 7 et 4 sauf au cours de l'été où les solutions étaient de pH 7 et 10, qui sont plus adaptées au domaine de pH mesuré au cours de cette période. La température et les teneurs en oxygènes dissous (concentration et saturation) sont mesurées par un oxymètre HACH HQ-30d flexi dont la saturation est vérifiée sur place. La turbidité est déterminée à l'aide d'un turbidimètre Hach étalonné à partir de solutions à 5 et 50 NTU.

Les paramètres suivis à partir de la sonde YSI EXO2® étaient : la profondeur, la température, le potentiel d'oxydo-réduction (Eh), le pH, la conductivité électrique (μ S/cm), turbidité (NTU), les teneurs en oxygène dissous (mgO_2/L et %saturation O_2), la matière organique dissoute fluorescente (fMOD), la chlorophylle a et la phycocyanine ($\mu\text{g}/\text{L}$). La sonde neuve a été calibrée en usine avant livraison. Néanmoins, avant chaque utilisation, la pression et la teneur en oxygène dissous sont calibrées sur le terrain en plaçant les sondes dans l'air juste au-dessus de la surface de l'eau. Le pH et la conductivité sont également étalonnés.

Les valeurs de Eh obtenues en référence à une électrode de platine combinée à une électrode Ag/AgCl ont été corrigées par rapport à l'électrode standard à hydrogène, selon l'équation 4 (Bohn 1971) :

$$Eh_{\text{corrigé}} (\text{mV}) = Eh_{\text{mesuré}} (\text{mV}) + 230 - 0,76 \times (T - 25) + 60 (\text{pH}-7) \text{ (Equation 4)}$$

Avec $Eh_{\text{mesuré}}$ le potentiel redox mesuré par rapport à l'électrode standard Ag /AgCl, T la température ($^{\circ}\text{C}$).

II.3. Expérimentation en laboratoire : Etude de l'interface eau/sédiment

L'ensemble de la verrerie utilisée pour les manipulations et analyses en laboratoire a été préalablement lavé au détergent (dépourvu de phosphates), rincé à l'eau osmosée et trempé pendant 24 h dans un bain de HCl 10% (AFNOR-ICS 13.060.40). La verrerie est ensuite rincée 2 fois à l'eau osmosée et 2 fois à l'eau ultra pure.

II.3.1. Incubation de sédiments en conditions aérobie et anaérobie

Afin d'étudier l'influence de conditions aérobie et anaérobie sur la mobilité du P à l'interface eau/sédiment et de comprendre les mécanismes mis en jeu, une incubation mettant



en contact des sédiments de surface avec de l'eau synthétique a été réalisée. Le sédiment utilisé a été prélevé le 25 août 2015 dans la partie aval de la retenue de Champsanglard (Figure 31), tamisé à 2 mm, séché à 40 °C puis écraser (sans broyer) à l'aide d'un mortier en agathe.

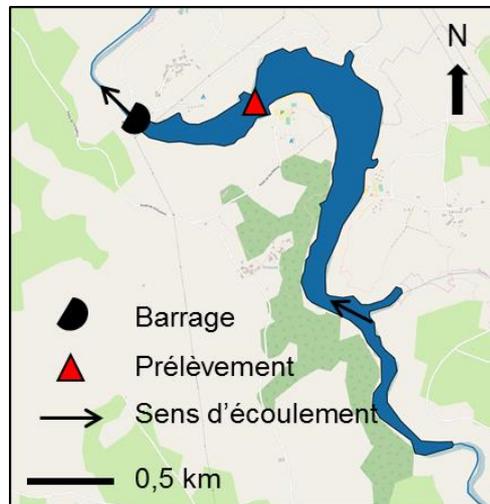


Figure 31 : Localisation du point de prélèvement du sédiment de surface utilisé pour l'incubation (retenue de Champsanglard).

L'incubation s'est opérée dans l'obscurité, en triplicat, dans des flacons en verre de 250 mL, à 22°C et sous agitation orbitale (150 rpm, KS 501 Digital). Les flacons ont été successivement ouverts puis fermés deux fois pour simuler la mise en place de deux cycles aérobie-anaérobie consécutifs. En conditions ouvertes, les réacteurs étaient recouverts d'un Parafilm® perforé pour limiter l'évaporation, tout en permettant les échanges avec l'oxygène atmosphérique. En conditions fermées, les réacteurs étaient clos à l'aide d'un bouchon hermétique et de Parafilm®.

La température de $22 \pm 2^\circ\text{C}$ choisie correspond à des valeurs que peuvent atteindre les eaux de fond de la retenue en période estivale et durant lesquelles les variations du Eh sont les plus fortes. L'agitation a été optimisée pour permettre au mieux l'homogénéisation du solide et du liquide, tout en évitant la perte de matière lors des conditions ouvertes. Le choix du type d'eau (synthétique ou naturelle) et du ratio solide/liquide a résulté de tests préliminaires (Tableau 5). Ils consistaient à incuber en duplicat et en condition fermée, du sédiment avec (i) deux ratios différents couramment utilisés pour ce type d'expérience (1/10 : 25 g/250 mL et 1/20 : 12,5 g/250 mL ; balance Nahita d = 0,1 g) et (ii) deux types d'eau : une eau naturelle prélevée directement sur site puis filtrée à 0,45 μm et une eau synthétique simulant la composition en éléments majeurs de l'eau de fond de la retenue de Champsanglard (Tableau 6). L'eau synthétique possède une force ionique de 1,6 mmol/L et un pH de $6,8 \pm 0,1$. Après 31 jours d'incubation en condition fermée, les mesures suivantes ont été effectuées dans le surnageant : Eh, conductivité, pH et concentrations en DIP. D'après ces résultats et dans le

but de travailler dans des conditions contrôlées, les conditions expérimentales retenues (Tableau 7) sont :

- Ratio solide/liquide de 1/10 permettant de disposer de suffisamment de solide pour les analyses de caractérisation ultérieures.
- Incubation avec de l'eau synthétique permettant une maîtrise de la composition du milieu en contact avec le sédiment.

Tableau 5: Pré-tests réalisés en triplicatas visant à déterminer les conditions opératoires de l'incubation de sédiment (ratio solide/liquide et type d'eau) - Résultats obtenus après 31 jours d'incubation en condition fermée du sédiment de la retenue de Champsanglard : Eh (mV), pH, teneurs en Fe(II) et DIP (mg/L) ; σ désigne l'incertitude sur les mesures, définie à partir de triplicat.

Ratio solide/liquide	Eau	Eh (mV)	σ	pH	σ	DIP (mg/L)	σ
1/10	Synthétique	-41	23	6,80	0,04	5,6	0,8
1/10	Naturelle	-34	14	6,56	0,01	5,5	0,6
1/20	Synthétique	-45	-	6,4	0,1	4,9	0,3
1/20	Naturelle	-45	3	6,51	0,08	5,5	0,1

Tableau 6 : Composition de l'eau synthétique simulant la composition en éléments majeurs de l'eau de fond de la retenue de Champsanglard.

Ion majeur	Concentration (mg/L)	Sels utilisés	Origine et pureté des sels
Ca ²⁺	5,4	CaCl ₂ ; Ca(NO ₃) ₂ ,4H ₂ O	Prolabo, 96% ; Normapur, 98%
Mg ²⁺	1,6	MgSO ₄ ,7H ₂ O	Sigma, 99%
K ⁺	8,6	KHCO ₃	Normapur, 100%
Na ⁺	9,2	NaNO ₃ ; NaHCO ₃	Fluka, 99%
S-SO ₄ ²⁻	2,1	MgSO ₄ ,7H ₂ O	Sigma, 99%
N-NO ₃ ⁻	1,13	NaNO ₃ ; Ca(NO ₃) ₂ ,4H ₂ O	Fluka, 99% ; Normapur, 98%
Cl ⁻	8,5	CaCl ₂	Prolabo, 96%
HCO ₃ ⁻	34,8	KHCO ₃ ; NaHCO ₃	Normapur, 100% ; Normapur, 98,5%

Avant incubation, le sédiment est ré-hydraté pendant 48 h avec 50 mL d'eau synthétique en condition aérée, pour stimuler l'activité microbienne. Les 200 mL d'eau restant ont ensuite été ajoutés au jour 0. Des blancs contenant seulement de l'eau synthétique ont été réalisés. L'expérience s'est déroulée sur 74 jours et de manière sacrificielle (63 flacons ont été mis en œuvre au début de l'expérimentation, Figure 32-b) afin de maintenir le ratio solide/liquide constant. Les temps d'incubation de chaque phase ouverte et fermée (ouverte 1 (Ae-1) : j0 à j9 ; fermée 1 (An-1) : j10 à j31 ; ouverte 2 (Ae-2) : j32 à j44 ; fermée (An-2) : j35



à j73) devaient être assez courts pour reproduire les variations retrouvées dans le milieu naturel (Parsons *et al.*, 2017) et assez longs pour tendre vers un équilibre chimique.

A chaque pas d'échantillonnage (0, 4, 9 (Ae-1), 11, 14, 18, 24, 31 (An-1), 32, 35, 39, 44 (Ae-2), 46, 49, 53, 59, 66, 73 (An-2)) et après environ 15 minutes de repos pour permettre au sédiment de décanter, trois flacons ont été sacrifiés pour les analyses chimiques et les mesures du pH et du Eh. Lors des conditions fermées, l'échantillonnage (mesure du pH et Eh, mesures des teneurs en Fe(II), DIP, conditionnement des échantillons et du sédiment) s'est déroulé sous boîte à gants (Captair pyramide, Erlab) dans un environnement azoté (Ultra High Purity Grade ; 5.0) pour éviter toute oxydation (Figure 32-a). Les teneurs en oxygène ne dépassaient pas 0,1 mg/L.

A chaque prélèvement, du surnageant a été extrait à l'aide d'une seringue. Une première partie a été dédiée aux analyses immédiates du Fe(II), FeT et DIP (échantillons filtrés à 0,45 µm, LLG Labware) et du TAC (échantillon brut). Le reste du surnageant a été conditionné dans des tubes en polypropylène puis filtré à (i) 0,45 µm et acidifié pour les analyses en Mn ; (ii) 0,45 µm puis congelé à -21 °C pour les analyses de COD, SUVA₂₅₄ et NH₄⁺ ; (iii) 0,2 µm et conservé à - 21°C pour les analyses de NO₃⁻, NO₂⁻ et SO₄²⁻. Une fois le surnageant conditionné, les électrodes de pH et Eh ont été directement insérées dans le réacteur, en évitant tout contact avec le sédiment. Enfin, une fois l'eau retirée, le sédiment a été introduit dans des pots en polypropylène puis congelé à -21°C avant lyophilisation pour détermination des teneurs en C, H, N, S et le fractionnement chimique du P. La composition minéralogique des sédiments prélevés au début de l'expérience puis à la fin de chaque nouvelle phase a été effectuée par DRX.

Tableau 7 : Incubation de sédiment : synthèse des conditions expérimentales

Traitement du sédiment	Tamisé à 2mm ; séché à 40°C ; écrasé
Ratio solide/liquide	1/10
Eau	Synthétique
Température (°C)	22 ± 2
Agitation	Orbitale, 150 rpm
Prélèvement	Sacrificiel
Temps des différentes conditions d'incubations (jours)	Ouverte 1 : 10 jrs ; Fermée 1 : 21 ; Ouverte 2 : 12 ; Fermée : 27
Pas de prélèvement (jours)	0, 4, 9, 11, 14, 18, 24, 31, 32, 35, 39, 44, 46, 49, 53, 59, 66, 73



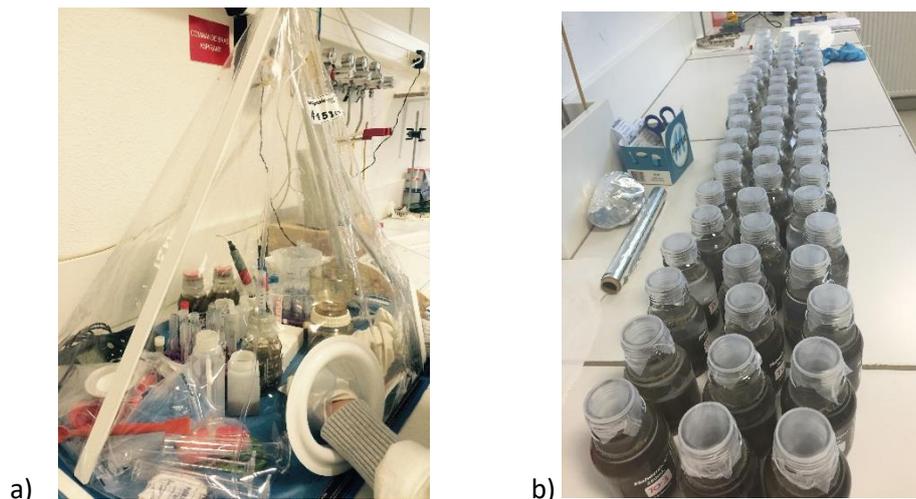


Figure 32: a) Echantillonnage sous boîte à gants : mesures du Eh, pH, Fe(II) et DIP ; b) Flacons contenant la suspension liquide/sédiment mis en œuvre pour l'expérience.

II.3.2. Etude du P labile sédimentaire par DGT

La biodisponibilité du P sédimentaire a également été étudiée par le biais de l'outil DGT. Le but de cette expérience était de quantifier l'évolution de la quantité de P labile dans le compartiment sédimentaire en queue de retenue et près du barrage, dans la retenue de Champsanglard. Cette expérimentation a été possible grâce à une étroite collaboration menée avec Adeline Charriau (MC, Université de Limoges). Cette expérience a été menée sur deux carottes sédimentaires par site étudié. La première étape de cette manipulation consistait à élaborer les dispositifs DGT (gel de diffusion et phase réceptrice) et déterminer le coefficient de diffusion associé. L'ensemble de ces étapes, jusqu'à la récupération des DGT après déploiement sont détaillées ci-dessous.

II.3.2.1. Elaboration du gel diffusif

Le gel diffusif est réalisé selon le protocole décrit par Zhang *et al.*, (1998). Il est préparé à partir d'une solution de gel constitué de 15% d'acrylamide à 40% (Fisher Scientific) et 0,3 % d'agent réticulant (Cross-Linker, DGTResearch Ltd) dans de l'EUP. Pour 10 mL de cette solution, 70 μ L de solution de persulfate d'ammonium à 10% (préparée le jour même) et 25 μ L de Tétraméthyléthylènediamine (TEMED, Sigma Aldrich) sont ajoutés. La solution réalisée est rapidement et minutieusement coulée entre deux plaques en verres, séparée d'un écarteur en téflon d'épaisseur de 0,5 mm. Les plaques en verres sont refroidies à 4°C avant coulage pour prévenir de la formation de bulle dans le gel. Elles sont ensuite placées à 45°C pendant 45 min pour permettre la polymérisation du gel. Le gel est ensuite réhydraté et rincé dans un bain d'EUP régulièrement renouvelé durant 24h, afin d'éliminer les résidus de réactifs n'ayant pas réagi lors de la polymérisation. L'épaisseur du gel ainsi obtenu est de $0,77 \pm 0,22$ mm. Il est stocké à 4 °C dans une solution de NaNO_3 à 10^{-2} M (Prolabo) jusqu'à utilisation.



II.3.2.2. Elaboration de la phase fixante

La phase fixante est réalisée sous forme de gel et est coulée entre des plaques en verres d'épaisseur de 0,25 mm. Après l'étape d'hydratation, la phase est immergée dans une solution de zirconium à 0,1 M (Sigma Aldrich) pendant 2h, sous agitation à 140 rpm, Après un rinçage à l'EUP, il est inséré pendant 40 min à 140 rpm dans une solution de MOPS (3-(N - morpholino) propanesulfonique, Fluka) à 0,25 M ajustée à pH 7 par ajout de NaOH 1M (Prolabo). Une dernière étape de rinçage dans un bain d'EUP régulièrement renouvelé est réalisée durant 24h. Le gel possède une épaisseur finale de $0,40 \pm 0,03$ mm et est stocké à 4°C dans de l'EUP jusqu'à utilisation.

II.3.2.3. Assemblage des DGT piston et sondes

Les supports de DGT pistons et sondes ont été obtenus auprès de DGTResearch et possèdent respectivement une fenêtre d'exposition de 2 cm de diamètre et 1,8 cm par 15 cm (largeur x longueur). Une fois les gels découpés, les dispositifs sont montés avec une phase fixante, puis un gel de diffusion, surmonté d'un filtre en nitrate de cellulose à 0,45 µm et de 0,12 mm d'épaisseur (Sartorius). Les dispositifs sont stockés avant utilisation à 4°C dans un sac hermétique en polyéthylène contenant quelques gouttes d'EUP.

II.3.2.4. Détermination du coefficient de diffusion

Les DGT pistons ont été utilisés pour déterminer le coefficient de diffusion du gel diffusif. Ils ont été déployés en duplicat, à 7 pas de temps différents (1,5h, 2h, 3h, 4h, 6h, 7h, 15h) dans trois solutions de concentration en P différente : 5, 10 et 20 mgP/L, ajustées à pH 7. L'expérimentation s'est déroulée sous agitation (barreau aimanté), à $20 \pm 2^\circ\text{C}$; le pH et la conductivité ont été suivis. A chaque pas de temps, deux DGT ont été retirés des solutions et stockées dans un sac en polyéthylène humidifié avec de l'EUP et placé à 4°C. A la fin de l'expérimentation, les phases réceptrices ont été éluées dans du NaOH 1M pendant 24h puis la masse de P accumulée déterminée.

Le coefficient de diffusion est ensuite déterminé grâce à l'équation 1 (I.3.2.4.2).

Le coefficient de diffusion moyen déterminé est de $4,481 \cdot 10^{-6}$ cm²/s (Figure 33).



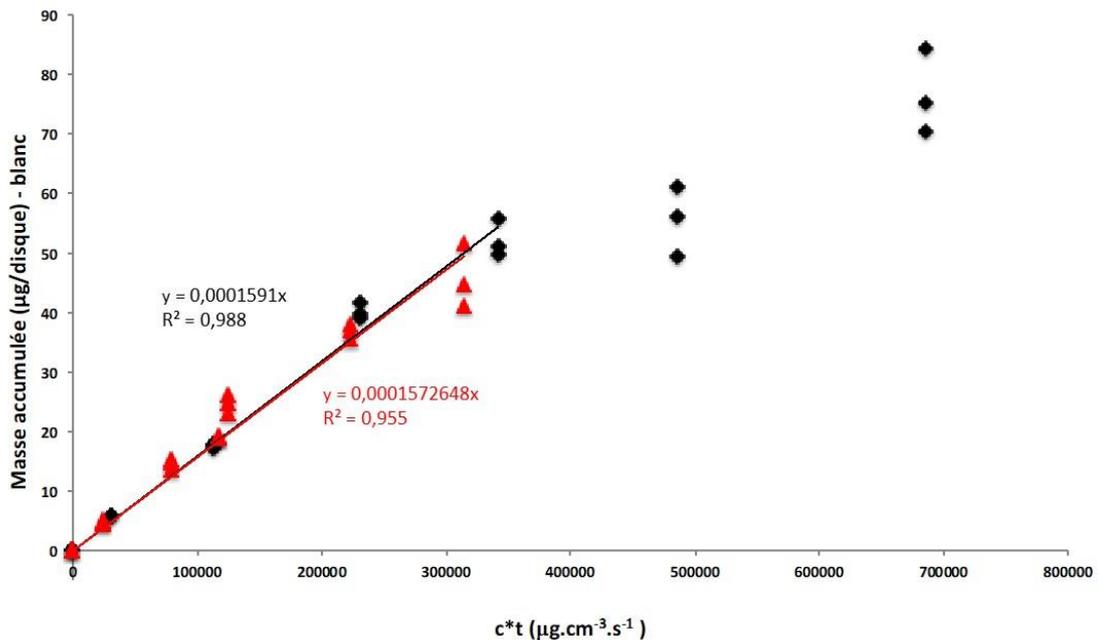


Figure 33 : Droite d'étalonnage pour la détermination du coefficient de diffusion des gels DGT.

II.3.2.5. Déploiement

Le lendemain du prélèvement, les carottes ont été incubées à 20 ± 2 °C, ce qui correspond aux températures atteintes en été dans les eaux de fond de retenue. Après désoxygénation pendant 24h, deux sondes DGT ont été introduites dos à dos, le plus verticalement possible, dans chaque carotte sédimentaire (Figure 34). Une des deux sondes a été traitée directement par technique de coloration directement sur le gel (Ding *et al.*, 2013), dans le but de comparer la méthode d'élution traditionnellement utilisée et la méthode de coloration développée récemment. Les résultats de cette comparaison ne font pas l'objet de discussion dans cette thèse, seules les données obtenues par élution ont été exploitées. La température de l'eau surnageant est contrôlée au moment du déploiement et au cours du déploiement. Le temps optimal de déploiement des DGT correspond à un temps t nécessaire pour qu'une quantité mesurable de DIP diffuse vers le gel mais qu'il ne soit pas saturé. Dès lors, deux temps de déploiement de 23h et 46h ont été utilisés. A la fin de la période d'incubation, les sondes DGT ont été nettoyées abondamment rincées à l'eau EUP. La phase fixante est ensuite méticuleusement découpée sur une plaque en verre avec des pas de 0,5 cm. Les tranches sont ensuite éluées dans 4 mL d'une solution de NaOH 1M durant au minimum 24h. La masse en DIP accumulée dans cette couche fût déterminée par méthode colorimétrique (II.4.2.1). Les concentration C_{DGT} sont calculés selon la méthode l'équation 1 (I.3.2.4.2).

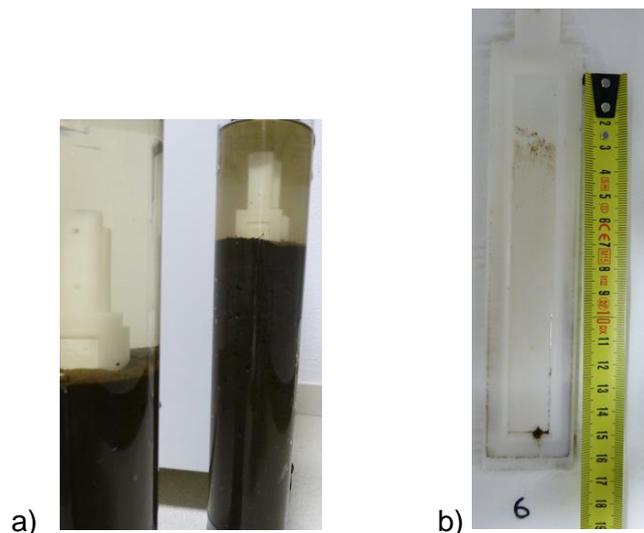


Figure 34 : a) Déploiement de sonde DGT à l'interface eau sédiment, b) Illustration d'une sonde DGT

II.3.3. Etude des capacités d'adsorption et de désorption des sédiments

L'objectif de cette expérimentation était de caractériser le type de sorption et la capacité d'adsorption maximale des sédiments (en condition oxygène) vis-à-vis des ions phosphates, le long du continuum fluvial du complexe de l'Age. Les expérimentations ont été réalisées sur des sédiments séchés à 40°C, écrasés dans un mortier en agate et tamisés à 2 mm.

II.3.3.1. Capacité d'adsorption : Expérimentation

✚ Cinétique d'adsorption

En première approche, les cinétiques d'adsorption ont été étudiées sur un sédiment de rivière prélevé en amont de la retenue de Champsanglard (F.Up.Cha.2) ainsi que sur un sédiment de la retenue de Champsanglard (Cha.1). Ces deux types de sédiments (rivière et retenue) sont supposés représentatifs des autres sédiments qui seront étudiés par la suite.

Deux grammes de sédiments ont été mis en contact avec 100 mL d'eau synthétique de composition similaire à celle de la retenue de Champsanglard (Tableau 6) dans des flacons en verre. Les teneurs en DIP dans l'eau synthétique du sédiment de retenue étaient de 5 mgP/L et de 1 mgP/L pour le sédiment de rivière. Le pH est resté constant lors de l'expérimentation ($6,8 \pm 0,2$). La différence de teneur en P a été sélectionnée d'après des pré-tests. L'expérience a été réalisée en triplicat, à l'obscurité, à $22 \pm 2^\circ\text{C}$ et sous agitation orbitale à 150 rpm (HK 501 Digital IKA-WERKE). Le pH est resté constant au cours de l'expérience. Les flacons étaient recouverts de Parafilm® légèrement perforé pour assurer la bonne oxygénation du système tout en évitant le phénomène d'évaporation. Pour suivre la cinétique d'adsorption, des prélèvements ont été effectués aux pas de temps suivants : 0,5 h ; 1 h ; 2 h ; 4 h ; 6 h ; 8 h ; 11 h ; 24 h ; 32 h ; 48 h. Le volume total prélevé n'a pas excédé 10% du

volume initial de la solution. Les échantillons prélevés ont été filtrés à 0,45 µm (acétate de cellulose, LLG Labware), puis les teneurs en DIP ont été déterminées.

Isotherme d'adsorption

Les isothermes d'adsorption ont été effectuées dans les mêmes conditions opératoires que les cinétiques d'adsorption, en duplicat, sur les sédiments Cha.Up.2, Cha.6, Cha.1, F.Do.Cha, F.Up.Age, Age.1, Age.2 et F.Do.Age. Huit teneurs différentes en DIP ont été utilisées, ces dernières étant plus élevées pour les sédiments de retenues (0 ; 2 ; 4 ; 8 ; 10 ; 15 ; 20 à 30 mgP/L) que pour les sédiments de rivière (0 ; 0,5 ; 0,75 ; 1 ; 2 ; 4 ; 6 ; 10 mgP/L). Le temps d'équilibre sélectionné suite aux cinétiques d'adsorption était de 24 h pour les deux types de sédiments. Une fois l'équilibre atteint, les teneurs en DIP sont mesurées dans le surnageant de chaque batch.

II.3.3.2. Capacité d'adsorption : modélisation

L'ensemble des modélisations, par régression non linéaire, ont été réalisées avec le logiciel STATISTICA 6.1.

II.3.3.2.1. Cinétique de sorption

Les vitesses d'adsorption chimique d'un soluté vers la surface d'un adsorbant (e.g. sédiment) dépendent de plusieurs paramètres physico-chimiques (pH, force ionique, température) et des propriétés du solide. Différents modèles existent pour représenter ces cinétiques d'adsorption. Dans cette étude, deux modèles ont été utilisés pour exploiter les données cinétiques.

→ Pseudo premier ordre

Le modèle du premier ordre a été construit à partir de l'équation cinétique empirique proposée par Lagergren (1898). Dans ce modèle, la vitesse d'adsorption à un temps t est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre et la quantité adsorbée au temps t (Equation 5).

$$\frac{dQ_t}{dt} = k_1(Q_e - Q_t) \quad (\text{Equation 5})$$

Q_e et Q_t (mg/g) sont respectivement les capacités d'adsorption à l'équilibre et au temps t et k_1 (h^{-1}) la constante de cinétique du pseudo premier ordre.

Ce modèle est basé sur plusieurs hypothèses. L'hypothèse principale considère une adsorption limitée entre la molécule en solution et le site actif. De plus, selon ce modèle, l'adsorption est réversible (Calvet 2003) et considère un mécanisme unique d'adsorption. Cela signifie que (i) un soluté s'adsorbe sur un seul site d'adsorption, (ii) les molécules adsorbées



ne réagissent pas entre elles (iii) l'adsorption se fait en monocouche (tous les sites de surface ont la même énergie) (iv) la vitesse de désorption est négligeable (Barthélémy, 2012).

→ Pseudo second ordre

Le modèle de pseudo-second a été proposé par Ho *et al.* (1999, 2006) pour décrire le phénomène de fixation de contaminants sur un adsorbant :

$$\frac{dQt}{dt} = k_2(Qe - Qt)^2 \quad (\text{Equation 6})$$

avec k_2 ($\text{g.mg}^{-1}.\text{h}^{-1}$) la constante de vitesse du pseudo second ordre, Qe et Qt (mg/g), respectivement, les capacités d'adsorption à l'équilibre et au temps t .

Ce modèle est basé sur trois hypothèses : (i) la vitesse d'adsorption est proportionnelle aux nombres de sites de surface, (ii) l'adsorption est spécifique (chimiosorption), (iii) les sites de surfaces sont hétérogènes (Ho, 2006).

II.3.3.2.2. Isothermes d'adsorption

Une isotherme d'adsorption relie la quantité de soluté adsorbée à la surface de l'adsorbant (*e.g.* sédiment), à l'équilibre, avec sa concentration restant dans la phase liquide, définissant ainsi une relation d'équilibre thermodynamique. La quantité de soluté adsorbée à un temps t est calculée par la relation suivante :

$$Qt = (C_0 - C_e) \frac{V}{m} \quad (\text{Equation 7})$$

Avec Qt la quantité adsorbée (mg/g), C_0 la concentration initiale du soluté (mg/L), C_e la concentration à l'équilibre de ce même soluté (mg/L), V le volume de la solution (L) et enfin m la masse d'adsorbant utilisée (g).

Plusieurs modèles existent pour décrire les isothermes d'adsorption, en fonction de leur allure et de leur pente initiale (Giles *et al.*, 1974). Les modèles de Freundlich et de Langmuir sont les plus couramment utilisés pour décrire l'adsorption des phosphates sur un sédiment.

→ Modèle de Freundlich

Le modèle empirique de Freundlich s'exprime selon la relation suivante :

$$Q_e = k_F C_e^n \quad (\text{Equation 8})$$

Avec : k_F ($\text{mg}^{n-1/n} \text{L}^{1/n} \text{g}^{-1}$) le coefficient d'affinité, n la constante de linéarité, C_e (mg/L) la concentration du soluté à l'équilibre et Q_e (mg/g) la quantité adsorbée à l'équilibre. Ce modèle considère une variation des énergies d'adsorption avec la quantité de soluté adsorbée. Il ne considère pas de limitation de l'adsorption mais prend en compte l'existence d'interactions



entre les molécules adsorbées. Ainsi, il s'applique dans les cas où l'adsorption s'effectue en multicouches.

→ Modèle de Langmuir

Le modèle de Langmuir caractérise les isothermes de type « L », qui se présentent sous la forme d'une courbe concave possédant ou non un plateau. La présence de plateau souligne une capacité d'adsorption limitée de l'adsorbant. L'équation associée à ce modèle est la suivante :

$$Q_e = \frac{Q_m k_L C_e}{1 + k_L Q_m} \quad (\text{Equation 9})$$

Avec Q_e la quantité de P adsorbé à l'équilibre (mg/g), Q_m la capacité maximale d'adsorption (mg/g), k_L la constante d'équilibre (L/mg) et C_e la concentration à l'équilibre (mg/L).

Ce modèle suggère une capacité d'adsorption limitée de l'adsorbant, soit Q_m . Il considère également que tous les sites sont identiques et indépendants, ils ne peuvent complexer qu'une seule molécule et que l'adsorption est localisée (le soluté est adsorbé sur un site précis). Enfin, l'adsorption se réalise en monocouche et l'interaction entre les molécules adsorbées est négligeable (Ho, 2000 ; Lowell, 2006).

Dans le cas d'étude de l'adsorption du P sur des sédiments ou des sols, l'adsorbant possède déjà une quantité de P initialement adsorbé et échangeable, nommée NAP ou « Natively Adsorbed Exchangeable P » (mg/g) (Figure 35). Ainsi, Huang *et al.* (2015) ont modifié l'équation 6 pour en tenir compte. L'équation utilisée dans cette étude est donc la suivante :

$$Q_e = \frac{Q_m k_L C_e}{1 + k_L C_e} - \frac{Q_m k_L C_e^0}{1 + k_L C_e^0} - Q_e^0 \quad (\text{Equation 10})$$

Avec Q_e^0 et C_e^0 la quantité de P adsorbé (mg/g) et la concentration en solution (mg/L), respectivement, lorsque la concentration initiale en P ajoutée est égale à 0 mg/L.

La Figure 35 permet de visualiser le NAP sur un exemple d'isotherme de sorption. Il est défini par l'expression suivante :

$$NAP = \frac{Q_m k_L C_e^0}{1 + k_L C_e^0} + Q_e^0 \quad (\text{Equation 11})$$

De plus, en solution, la concentration en DIP pour laquelle aucune désorption ou adsorption n'a lieu ($Q_e = 0$ mg/L) se nomme EPC_0 (Equilibrium Phosphorus Concentration) :

$$EPC_0 = \frac{NAP}{k_L(Q_m - NAP)} \quad (\text{Equation 12})$$



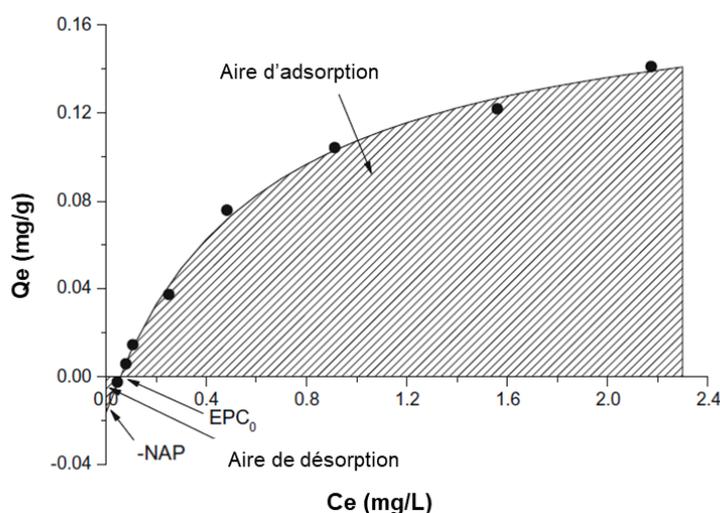


Figure 35 : Exemple d'une isotherme d'adsorption modélisée d'après l'équation modifiée de Langmuir (Zhang *et al.*, 2016), tenant compte du P initialement adsorbé sur le sédiment et échangeable (NAP). La concentration pour laquelle aucune désorption ou adsorption n'a lieu est nommée « EPC₀ » pour Equilibrium Phosphorus Concentration.

II.3.3.3. Capacité de désorption

Une expérimentation de désorption a été menée sur les sédiments utilisés préalablement pour la réalisation d'isotherme d'adsorption, décrite ci-avant. L'objectif de cette manipulation est de caractériser au mieux le type de sorption (réversible et irréversible). Elle a été menée seulement pour les sédiments mis en contact avec les solutions les plus concentrées en P : 10 mg/L pour les sédiments de rivières et 30 mg/L pour les sédiments de retenues.

Pour cela, après l'étape d'adsorption, la suspension est centrifugée (22°C, 20 min, 7000 rpm) puis la solution est séparée des sédiments. Les sédiments sont ensuite rincés à l'EUP. Cette eau de rinçage est également retirée après centrifugation. Ensuite, 100 mL d'eau synthétique exempte en P sont ajoutés aux batch et mis sous agitation à 150 rpm, à 22 °C. Après 120 h (temps d'équilibre déterminé au préalable lors d'un test) le surnageant est prélevé pour l'analyse des teneurs en phosphates.

II.4. Méthodes d'analyses

II.4.1. Fraction solide

L'ensemble des analyses de la phase solide ont été réalisées pour la fraction inférieure à 2 mm, ce qui correspondait à l'intégralité des sédiments en dehors des macro-éléments (> 1cm).

II.4.1.1. Caractéristiques physico-chimiques générales

II.4.1.1.1. Granulométrie

La granulométrie a été déterminée par diffraction laser (MALVERN® MASTERSIZER 3000 ; laboratoire GÉHCO - université de Tours), par voie humide après dispersion par ultrasons dans de l'EUP. Deux rayons laser passent au travers d'un échantillon, dilué dans de l'eau, situé dans une lentille, puis la diffraction est mesurée par des capteurs. L'angle de diffraction et l'intensité du rayonnement diffracté sont dépendants de la taille des particules. Les résultats bruts sont traités à l'aide d'un modèle de dispersion ce qui permet d'afficher la distribution du pourcentage volumique des particules en fonction de leur diamètre. Les données sont ensuite analysées par la macro Excel GRADISTAT 8.0 (Blott & Pye, 2001) pour rendre compte de leur répartition au sein de trois classes granulométriques (2 mm > sables > 0,02 mm > limons > 0,002 mm > argiles) et pour calculer les paramètres statistiques liés à leur distribution (moyenne, médiane) (Folk & Ward, 1957).

II.4.1.1.2. Porosité

La porosité (φ) a été déterminée pour les carottes d'interfaces réalisées en avril 2016 dans la retenue de Champsanglard. Elle est définie comme le volume de liquide contenu dans les pores d'un sédiment rapporté au volume total de sédiment (Equation 13). La densité des sédiments de retenue a été estimée à partir de la masse d'un volume connu de sédiment dans un tube pré-pesé. Ainsi, elle est de 1,1 g.cm⁻³ pour les sédiments de la retenue de Champsanglard.

$$\varphi = \frac{\text{volume des pores}}{\text{volume total}} = \frac{m_{\text{eau}}/d_{\text{eau}}}{m_{\text{eau}}/d_{\text{eau}} + m_{\text{particules}}/d_{\text{particules}}} \quad (\text{Equation 13})$$

II.4.1.1.3. Teneur en eau

La teneur en eau des sédiments a été définie après le séchage d'un sédiment humide pendant 24h à 105°C. La différence de masse entre le sédiment sec et humide, est divisée par la masse de sédiment humide utilisée.

II.4.1.1.4. pH

Le pH du sédiment est déterminé suivant la norme ISO 10390 :1994(F), utilisée pour l'étude des sols. Une suspension de sédiment sec à un ratio de 1/5 v/v est préparée à partir



d'EUP ou d'une solution de KCl 1 M. Après 5 min d'agitation à 150 rpm sur plaque orbitale, les suspensions reposent pendant au moins 2 h avant la lecture du pH qui doit être effectuée dans les 24h.

II.4.1.1.5. Perte au feu

La perte au feu (ou LOI pour Lost Of Ignition) a permis de quantifier les teneurs en matières volatiles généralement associées aux teneurs en MO des échantillons. Pour cela, 2 g de sédiments séchés à 105°C sont calcinés à 550°C pendant 2 h dans des creusets en porcelaines. Heiri *et al.*, (2001) préconisent dans leur étude une calcination d'au moins 4 h. Des essais sur nos sédiments ont montré une différence de teneur de moins de 1% entre les valeurs obtenues après calcination durant 2 h et 4 h justifiant notre choix de 2 h.

La teneur en MO est déterminée en pourcentage massique en lien avec la perte de masse suite à la calcination.

II.4.1.1.6. Surface spécifique par Brunauer, Emmet et Teller

La méthode de Brunauer, Emmet et Teller (BET) permet d'estimer la surface spécifique d'un solide. Elle est déterminée en mesurant la quantité de molécules d'azote sorbées à sa surface et considérant une sorption en monocouche. L'analyse a été réalisée sur les échantillons de surface F.Up.Cha.2, Cha.1, Cha.6 et F.Do.Cha, séchés à 40°C, avec un appareil ASAP 2020 Micromeritics. Une étape préalable de dégazage de l'échantillon a été réalisée sous vide à 1.10^{-3} mbar, à 30°C pendant 10 min puis à 50°C pendant 16h.

II.4.1.2. Composition minéralogique

La composition minéralogique des sédiments a été effectuée par une méthode de diffraction de rayons X, de longueur d'onde connue, sur la matière cristalline. Un détecteur permet la mesure de l'intensité du rayon X diffracté dans certaines directions dans le respect des conditions de Bragg. Les mesures ont été conduites à température ambiante, sur des sédiments lyophilisés et finement broyés. Le diffractomètre Bruker-AXS- D8 Advance utilisé possédait un rayonnement $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.541874 \text{ \AA}$) balayant de 2° à 60° tous les 0,04° et avec temps d'acquisition de 2 secondes. Les données obtenues se présentent sous la forme d'un diffractogramme où l'intensité des rayons X diffractés est fonction des angles de diffraction. L'identification des pics a été réalisé avec le logiciel Eva et la base de données ICDD (International Center for Diffraction Data).

II.4.1.3. Caractérisation de la matière organique par pyrolyse Rock-Eval

Initialement mise en œuvre pour la recherche pétrolière, la pyrolyse Rock Eval (Espitalié *et al.*, 1985a, 1985b; Lafargue *et al.*, 1988; Beha *et al.*, 2001) renseigne sur plusieurs

paramètres de la matière organique d'une roche ou d'un sédiment : état de maturité ; signature et quantité de carbone organique. L'appareil Rock-Eval 6 de l'Université d'Orléans (laboratoire ISTO) a été utilisé pour nos analyses. Il est muni d'un four pyrolyse et d'un four oxydation. L'échantillon subit un premier craquage thermique sous diazote (la pyrolyse), puis ce résidu est oxydé sous air dans un second four.

Durant la première étape, une spectrométrie à ionisation de flamme permet de quantifier les hydrocarbures libres S_1 (libérés jusqu'au palier de 300°C); puis les hydrocarbures S_2 issus de la pyrolyse (libérés entre 300 et 650°C), reflétant le potentiel pétrolier du matériel. Des cellules infrarouges mesurent en continu, le CO et le CO₂ relargués.

Sur le même principe, les produits d'oxydation des résidus de pyrolyse sont analysés grâce à des cellules infrarouges et différenciés selon leur origine organique ou minérale.

Les différents signaux sont ensuite utilisés pour déterminer certains paramètres, comme le Carbone Organique Total (COT, %) et l'Indice Hydrogène ($IH=S_2/COT$, mgHC/gCOT), qui seront utilisés dans le cadre de notre étude pour définir la signature de la matière organique sédimentaire.

Le principe de la pyrolyse Rock Eval, ainsi que le calcul des différents paramètres sont entièrement décrits par Espitalié *et al.* (1985, 1985b), Lafargue *et al.* (1998), Behar *et al.* (2001).

II.4.1.4. Analyse élémentaire C, H, N et S

L'analyseur élémentaire Thermo Scientific Flash Smart a permis de déterminer les concentrations en C, H, N, S de certains sédiments de surface. Une masse connue d'échantillon comprise entre 1 et 3 mg (balance Mettler Toldeo) est insérée dans une nacelle en étain. Au cours de la mesure, l'échantillon est pyrolysé à 950°C sous un mélange d'hélium et d'oxygène (3% d'oxygène). Les gaz diazote, dioxyde de carbone, eau et dioxyde de soufre associés sont ensuite séparés sur une colonne chromatographique puis détectés par un catharomètre. L'intégration de leurs pics permet leur quantification.

L'étalonnage de l'appareil se fait par la préparation de trois étalons à base de méthionine (Thermo Scientific). La même masse de vanadium (Thermo Scientific) est ajoutée à chaque échantillon ou étalon afin d'augmenter la réponse du souffre.

II.4.1.5. Teneurs totales en Fe, Al, Mn, Ca, P

II.4.1.5.1. Digestion acide assistée par micro-onde

La composition des sédiments en éléments métalliques est fréquemment déterminée par attaque totale-triacide (HCl, HNO₃, HF), ou par d'autres attaques non totales (eau régale).



L'Agence de Protection Environnementale des Etats-Unis, US EPA, propose des protocoles détaillés de digestion par l'utilisation de micro-onde (méthodes 3052 et 3051A). Ils permettent une minéralisation par attaque acide avec une montée rapide en température et en pression. En plus du gain de temps, ce type de digestion consomme peu de réactif et augmente la sécurité du manipulateur. En comparaison avec des méthodes classiques, les rendements obtenus sont meilleurs et plus reproductibles (Garcia *et al.*, 1999).

Dans le cadre de notre étude, nous avons appliqué la méthode non totale 3051A (US EPA, 2007) qui ne permet pas la dissolution des phases siliceuses, un résidu est donc présent à la fin de la manipulation. Les éléments contenus dans ce résidu ne sont pas mobiles dans les conditions environnementales, leurs quantifications ne présentent donc pas d'intérêt dans le cadre de notre étude.

Une masse de 250 mg de sédiment en poudre séché à 105°C est introduite dans un tube en téflon. Une première étape de dégradation de la matière organique est réalisée en ajoutant 2 mL d'H₂O₂ concentré (30%, Merck). Après une nuit de dégazage, 6 mL de HNO₃ (65%, Fisher Chemical) et 3 mL de HCl (37%, Normapur) concentrés sont introduits dans les tubes. Ce mélange d'eau régale inversée permet de diminuer les quantités de chlorures qui interfèrent ensuite dans les analyses. Après 4 heures de réaction, les tubes sont placés dans le four micro-onde (Anton Paar Multiwave Go) à 180°C pendant 40 min. La pression maximale atteinte dans les tubes est de 20 bars. Le temps d'attente après l'ajout des acides évite des dégazages trop importants au moment de la montée en température, ce qui diminuerait la montée en pression et l'efficacité de la minéralisation. Une séquence de minéralisation par four micro-onde comprend deux blancs, l'utilisation d'un sédiment certifié (n°7126-94-BIL-1, fourni par l'institut ICRM) en duplicata, et 4 échantillons en duplicata. Après minéralisation, à température ambiante, les échantillons sont récupérés dans des fioles de 50 mL puis filtrés à 0,45 µm (filtre en acétate de cellulose, LLG Labware).

Les teneurs en Fe, Al, Mn sont ensuite déterminées par spectrométrie d'émission atomique dans un plasma d'azote (Agilent 4200 MP-AES). Les valeurs de recouvrement obtenues pour les sédiments certifiés sont au minimum de 75%. Les valeurs des blancs sont soustraites aux données des échantillons. Pour des raisons de recouvrements, les teneurs en Ca ont été analysées par spectrométrie d'absorption atomique en mode flamme (Varian SpectrAA220).

II.4.1.5.2. Analyses du Fe, Al et Mn

La spectrométrie d'émission atomique se base sur le principe qu'un élément excité émet de la lumière dans une longueur qui lui est caractéristique lorsqu'il retourne à son état fondamental. Dans le cas de la spectrométrie d'émission atomique à plasma micro-onde, un



échantillon nébulisé est introduit dans un plasma d'azote. Le passage de l'échantillon atomisé dans le plasma permet l'excitation des électrons. L'utilisation d'une solution standardisée d'eau de rivière naturelle (SLRS-5, Conseil National de Recherches, Canada) permet de contrôler l'étalonnage. La limite de quantification, associée à l'appareil Agilent 4200 MP-AES, est de 20 µg/L pour Fe, 20 µg/L pour Al et 4 µg/L pour Mn.

II.4.1.5.3. Analyse du Ca

Les concentrations en Ca des minéralisats de sédiments ont été déterminées par spectrométrie d'absorption atomique en mode flamme (SAA-Flamme). A l'inverse de la spectrométrie d'émission, la spectrométrie d'absorption mesure la quantité de lumière absorbée par un atome pour passer de l'état d'excitation à l'état fondamental. Les échantillons analysés sont transformés en aérosols puis atomisés par une flamme (mélange de protoxyde d'azote et d'acétylène) à 3100°C. Une lampe à cathode creuse, spécifique à l'élément étudié, émet un spectre lumineux dépendant de l'élément analysé. Une gamme d'étalonnage permet de relier l'intensité d'absorption à la concentration de l'élément. La limite de quantification du Ca par cette méthode est de 0,1 mg/L (Varian SpectrAA220).

II.4.1.6. Teneurs en phosphore total

Plusieurs méthodes sont couramment utilisées pour déterminer les teneurs en phosphore total des sédiments (TP) : calcination puis attaque acide (Ruban *et al.*, 2001; Strickland & Parsons 1968), ou encore attaque acide portée à haute température (Hupfer *et al.*, 1995). Ruban *et al.* (2001) ont établi une méthode normalisée du dosage du TP à travers le protocole SMT (Standards Measurements and Testing program of the European commission). Malá & Lagová (2014) proposent ensuite de comparer cette méthode et d'autres protocoles couramment utilisés (fusion par Na₂CO₃ ; dissolution par H₂SO₄ seul ou avec ajout de H₂SO₄ et H₂O₂, protocole SMT), appliqués à différents sédiments de rivière. Ils mettent en avant une différence significative entre résultats obtenus suivant les protocoles utilisés et soulignent l'importance d'un protocole adapté à la composition du sédiment étudié. La méthode combinant H₂SO₄ et H₂O₂ y est recommandée pour l'ensemble des sédiments étudiés (teneurs en MO et TP variant respectivement entre 7% et 10% et 0,5 et 3 mgP/g sec). Dans une même démarche, Ostrofsky (2012) ne démontre pas de différences significatives entre différents protocoles testés (oxydation au K₂S₂O₈, calcination et digestion par HCl ou H₂SO₄ + H₂O₂), appliqués à des sédiments de rivière possédant des teneurs en carbone organique particulaire variant de 2 à 35%. Cette étude rejette néanmoins la méthode par oxydation au persulfate, peu efficace dans le cas de sédiment très organique.

Dans le cadre de cette étude, nous voulions déterminer si la méthode de minéralisation totale par micro-onde (US EPA, méthode 3051A), pouvait également être utilisée pour



déterminer le TP et quelle était son efficacité par rapport à la méthode normalisée (Ruban *et al.*, 2001). Ainsi un sédiment de la retenue de Champsanglard et un sédiment certifié GBW07318 (teneur en MO = 5,6 ± 0,5) ont été analysés suivant ces deux méthodes. Les teneurs en DIP ont été analysées par méthode colorimétrique après ajustement du pH (II.4.2.1.1). D'après ces résultats (Tableau 8), le recouvrement en TP obtenu pour le sédiment certifié est de 94% et de 85% par la méthode US EPA. De même, pour le sédiment de Champsanglard, la teneur en TP déterminée est par la méthode de Ruban *et al.* (2001) est 12% plus élevée.

Tableau 8 : Concentrations en phosphore total (TP) sédimentaire obtenues par les méthodes de Ruban *et al.* (2001) et US EPA (2007, méthode 3051A). σ désigne l'incertitude sur les mesures, définie à partir de triplicatas.

		Sédiment certifié GBW07318		Sédiment de la retenue de Champsanglard	
		TP (mg/g sec)	σ	TP (mg/g sec)	σ
Valeur de référence		1	0,03	-	-
Méthode	US EPA, 3051A	0,85	0,02	1,69	0,03
	Ruban <i>et al.</i> (2001)	0,94	0,01	1,91	0,05

Ainsi, la méthode utilisée dans le cadre de notre étude a été celle décrite par Ruban *et al.*, (2001). Une masse de 200 mg de sédiment séché à 105°C est calcinée pendant 3 h à 450°C dans un creuset en porcelaine. Cette calcination permet de casser les liaisons organiques et permettra l'extraction du P issu de la MO. Afin d'éviter toute erreur liée à la perte de masse lors du transfert du sédiment calciné dans un tube à centrifuger en polyéthylène : (i) la masse de sédiment avant et après calcination est mesurée, (ii) la masse exacte de sédiment calciné transféré dans le tube est notée. Le sédiment est ensuite attaqué avec 20 mL de HCl 3,5 M préparé à partir d'une solution à 37% (NormaPur). Au bout de 16 h, l'échantillon est centrifugé à 2000 g pendant 15 min puis filtré à 0,45 μ m (filtre en acétate de cellulose, LLG Labware). L'analyse du DIP dans le surnageant est réalisée selon la méthode décrite au chapitre II.4.2.1.1, après ajustement du pH par ajout de NaOH 0,1M. La concentration finale en TP est calculée de la manière suivant :

$$TP = \frac{[DIP]*V}{M} \quad (\text{Equation 14})$$

Avec [DIP] la concentration en mg/L de P mesurée dans l'extractant, V le volume de solution HCl en L (0,02 L) et M la masse de sédiment attaquée à 105°C.



II.4.1.7. Fractionnement chimique du phosphore

II.4.1.7.1. Détermination des différentes fractions du P sédimentaire

Le protocole d'extraction séquentielle appliqué à nos sédiments est une version modifiée du protocole proposé par Rydin & Welch (1998). Il se base sur la méthode de Hieltjes & Lijklema (1980) à laquelle il ajoute (i) d'une part une extraction au bicarbonate-dithionite (solution réductrice) (Psenner *et al.*, 1984), (ii) d'autre part une étape de digestion de la solution NaOH (Furumai & Ohgaki, 1982).

Nous avons également apporté trois modifications au protocole de Rydin & Welch (1998). Premièrement, la solution de NH₄Cl 1M proposée pour extraire le P faiblement lié provoque des interférences dans le développement du complexe phosphomolybdique utilisé pour le dosage du DIP (Figure 36). Au moment de nos recherches dans la littérature (début 2015), les auteurs utilisant cette solution ne proposaient pas de méthode pour outrepasser cette interférence. Il semblerait donc que dans de nombreux cas, les teneurs en P faiblement lié du sédiment aient été sous-estimées. Depuis, Anschutz & Deborde (2016) proposent une version modifiée de la méthode classique de dosage de P (Murphy & Riley, 1962) extrait avec une solution de NH₄Cl 2 M. Dans notre étude, l'extractant NH₄Cl fût changé par du MgCl₂ 1 M (Jensen *et al.*, 1998), permettant d'obtenir des gammes d'étalonnage linéaires et reproductibles (Figure 36).

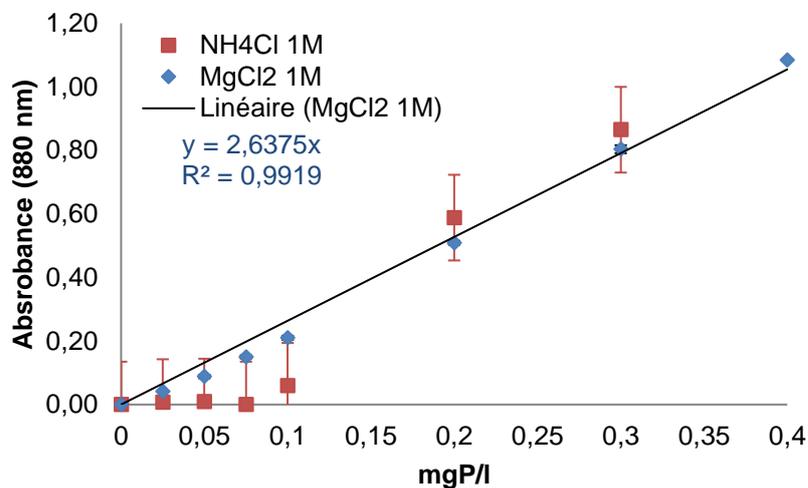


Figure 36 : Gamme d'étalonnage réalisée dans les matrices NH₄Cl 1M et MgCl₂ 1M pour le dosage du DIP.

Ensuite, une extraction à l'ascorbate (Anschutz *et al.*, 1998; Anschutz & Deborde, 2016) a été introduite avant l'étape au bicarbonate-dithionite dans le but de dissocier les oxy-hydroxydes de fer et manganèse amorphes caractérisés comme étant les plus réactifs (Kostka & Luther

1994). La réduction de ces oxydes permet la libération du P associé (Anschutz et al. 1998). Enfin, la fraction de P résiduel n'a pas été déterminé par différence entre la teneur en TP et la somme du P extraits dans les fractions précédentes, mais par une dernière étape d'extraction où l'échantillon subit une calcination puis une attaque acide, selon la méthode de Ruban *et al.* (2001).

Ainsi, sept fractions de P ont été définies (Figure 37). Le P-MgCl₂ correspond à la fraction de P faiblement liée, extraite par effet de compétition par une solution MgCl₂ à 1M, après 4 h d'agitation. Le P-Asc est extrait par une solution d'ascorbate. Elle est composée (i) d'acide ascorbique (0,11 M), qui permet la dissolution réductive des oxy-hydroxydes de Fe et Mn amorphes, (ii) de bicarbonate de sodium (0,6 M) qui tamponne la solution à un pH proche de 8 et (iii) du citrate de sodium (0,2 M) qui permet la complexation des métaux en solution. Le P-DB est extrait grâce à une solution de bicarbonate dithionite (Jensen & Thamdrup, 1993), il permet la dissolution réductive des oxy-hydroxydes de Fe et Mn cristallisés. Le rP-NaOH est le P réactif extrait par la solution de NaOH 0,1 M, il correspond au P associé aux oxy-hydroxydes d'aluminium dissous à pH élevé. Le nrP-NaOH est lui attribué au P issu de la MO sédimentaire. Il est calculé par la différence entre le rP-NaOH et le P total dosé après digestion de la solution NaOH. Le P-HCl est extrait par dissolution des phases Ca par une solution de HCl 0,5 M pendant 16 h. Enfin, le P résiduel est déterminé par la méthode décrite par Ruban *et al.* (2001) (II.4.1.6). Les concentrations des solutions et les temps d'agitations de chaque étape sont précisés dans la Figure 37. Les références et pureté des réactifs utilisés sont détaillés dans le Tableau 9.

Les extractions ont été réalisées avec 20 mL de solution d'extractant sur 200 mg de sédiment lyophilisé, en duplicat, à 22 ± 2°C sous agitation latérale (KS 501 Digital) à 150 rpm. Après agitation, la suspension est centrifugée à 4500 rpm pendant 20 min (Heraeus Multifuge X3 FR), puis le surnageant est filtré à 0,45 µm (acétate de cellulose, LLG Labware). Lorsque l'ensemble du surnageant est extrait, en prenant soin de ne pas perdre de particules, 20 ml d'EUP sont ajoutés pour rincer le résidu, puis cette eau est retirée après agitation et centrifugation. Après extraction, les échantillons d'ascorbate et DB sont dilués dans de l'acide chlorhydrique 0,2 M et 0,1 M respectivement. L'ensemble des échantillons ont été conservés à 4°C avant analyse.

Les concentrations en P-Asc sont déterminées suivant la méthode décrite par Anschutz & Deborde (2016). Le P_{tot-D} de la fraction NaOH est dosé suivant la méthode décrite au chapitre II.4.2.1.2. Le reste des échantillons est dosé, après ajustement du pH, suivant la méthode normalisée NFT90-023 (Murphy & Riley, 1962). Le dosage de la fraction P-MgCl₂ a été réalisé dans les 24h suivant l'extraction. Le dosage des autres fractions a été effectué dans le mois

suivant les extractions. Les gammes d'échantillonnage ont été réalisées à partir des solutions d'attaque ayant subi le même traitement que les échantillons.

Tableau 9 : Origine et pureté des produits utilisés pour le fractionnement chimique du P sédimentaire

Produits	Référence	Pureté (%)
Chlorure de magnésium	Panreac	99,0 – 102,0
Acide ascorbique	Aldrich	99,0
Bicarbonate de sodium	Prolabo	99,5
Citrate de sodium	Normapur	99,5
Bicarbonate de sodium	Prolabo	-
Hydroxyde de sodium	Fisher Scientific	99,8
Acide chlorydrique	NormaPur	37

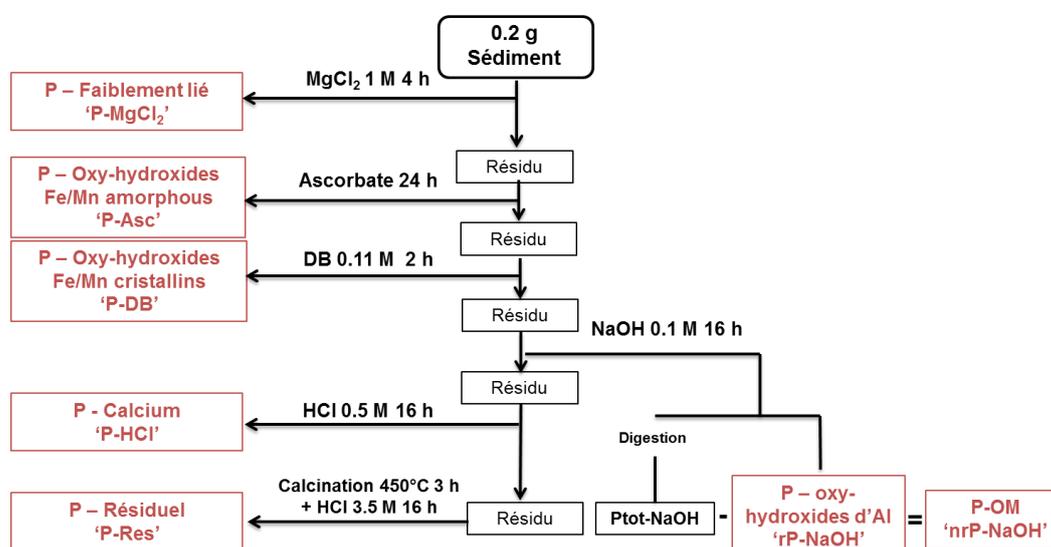


Figure 37 : Protocole d'extraction séquentielle modifié d'après Rydin & Welch (1998). La solution d'ascorbate est composée de bicarbonate de sodium (NaHCO_3 0,6 M), citrate de sodium ($\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7$ 0,2 M), acide ascorbique ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ 0,11 M). DB correspond à la solution de Dithionite-Bicarbonate.

Comme détaillé plus tard dans le manuscrit, la somme des quantités de P extraits ne représente environ que 70% du TP mesuré. Plusieurs hypothèses peuvent justifier cette perte :

(i) la perte de particules au cours des différentes étapes d'extraction et de rinçage du résidu, (ii) l'extraction de P sous forme organique, non dosé, (iii) la sous-estimation de la teneur en DIP au cours d'un dosage, (iv) le traitement de l'échantillon (lyophilisation) impacte le recouvrement. D'une part, au cours des sept étapes d'extraction, il est possible qu'une perte de particule ait eu lieu, malgré la vigilance particulière portée à ce biais. Néanmoins, la perte aléatoire de particules ne semble pas envisagée au regard de la bonne reproductibilité de nos résultats. D'autre part, le dosage de $P_{\text{tot-D}}$ sur les fractions ascorbate et DB, sur quelques échantillons de retenue, n'a pas révélé la présence significative de DOP dans ces fractions. De plus, la réalisation de gamme d'étalonnage à partir des matrices extractantes auraient mis en évidence, si c'était le cas, une inhibition du complexe phosphomolybdique, comme dans le cas de la solution NH_4Cl 1M. Enfin, Goedkoop & Pettersson (2000) ont montré une baisse de recouvrement du P de 14% sur un sédiment lyophilisé, en comparaison avec un sédiment frais. Nous avons donc conscience de biais, néanmoins, le fractionnement chimique du P ne pouvait pas toujours être réalisé dans les jours suivants le prélèvement de l'échantillon. Ainsi, le conditionnement par lyophilisation fut conservé.

II.4.1.7.2. Teneurs en Fe issu des extractions séquentielles

Les concentrations en fer et manganèse dans les solutions d'ascorbate et DB ont été dosées selon la méthode de Stookey (1970) modifiée par Viollier *et al.* (2000). L'acide ascorbique réduit les ions ferriques en ions ferreux qui réagissent ensuite avec la ferrozine, en milieu tamponné neutre ($4 < \text{pH} < 9$), pour former un complexe stable violet absorbant à 562 nm. Les gammes d'étalonnages sont réalisées avec les matrices d'ascorbate et de BD. La limite de quantification est de 20 $\mu\text{g/L}$.

II.4.1.7.3. Teneurs en Mn issu des extractions séquentielles

Les teneurs en Mn issues des solutions d'ascorbate et de DB ont été analysées par spectrométrie d'absorption atomique en mode four (AAS 240Z four, Agilent Technologies). Cette méthode mesure l'absorbance d'une longueur d'onde spécifique à l'élément dosé. L'échantillon est introduit dans un four en graphite ce qui permet son atomisation à très haute température. La limite de quantification pour le Mn est de 4 $\mu\text{g/L}$.

II.4.2. Fraction dissoute

II.4.2.1. Phosphore

II.4.2.1.1. Phosphore inorganique dissous

La méthode spectrophotométrique au bleu de molybdène (Murphy & Riley, 1962) est la plus couramment utilisée dans le cas d'étude de systèmes aquatiques continentaux ou marins (Worsfold *et al.*, 2005) pour la détermination du phosphore inorganique dissous (DIP).



Elle permet de quantifier ce qui est communément appelé *soluble reactive phosphorus* ou encore *dissolve reactive phosphorus*. Cette notion admet que le phosphore dissous dosé n'est pas seulement le phosphore inorganique dissous (DIP) mais qu'il provient également de formes organiques dissoutes ou colloïdales potentiellement hydrolysées en milieu acide (Baldwin, 1998; Levine & Schindler 1980). L'acronyme DIP sera néanmoins utilisé dans ce manuscrit, pour faire référence au phosphore inorganique dissous dosé par cette méthode. D'autres méthodes peuvent être employées pour mettre en avant les teneurs en ortho-phosphates, comme la méthode colorimétrique au vert de Malachite (Motomizu *et al.*, 1983; Van Veldhoven & Mannaerts, 1987) couramment utilisée en sciences agronomiques, la chromatographie ionique ou la spectrométrie de masse à plasma induit.

Dans notre étude, la concentration en ions orthophosphates est donc déterminée par colorimétrie suivant la méthode normalisée NFT90-023 (Murphy & Riley, 1962). Ces ions réagissent en milieu acide avec des ions molybdates pour former un complexe phosphomolybdique. Après réduction par l'acide ascorbique, et en présence d'antimoine, ce complexe se transforme en un complexe de molybdène bleu (McKelvie *et al.*, 1995). L'absorbance de ce complexe est lue à 880 nm à l'aide d'un spectrophotomètre UV-1800 SHIMADZU et est proportionnelle à la concentration en ions ortho-phosphates. Pour le dosage, le pH des échantillons doit être compris entre 2 et 7. En milieu naturel, lors de développement algal, les eaux peuvent atteindre des pH allant au-delà de 7, il convient alors d'ajuster le pH par dilution ou ajout d'acide (H_2SO_4 ou HCl) avant dosage. Le dosage de P dans les échantillons issus des étapes d'extractions séquentielles nécessite également un ajustement du pH, qui sera effectué par l'ajout de HCl 0,1 M (Normapur) lorsque le pH est supérieur à 7 et par une solution de NaOH 0,1M (Fisher Scientific, 99,8%) lorsque l'échantillon a un pH <2. La limite de détection de cette méthode est de 10 $\mu P/L$ en cuve de 5 cm et possède un pourcentage d'erreur de 5% (APHA-AWWA-WEF, 2005).

La norme NFT90-023 préconise deux longueurs d'ondes pour la lecture de l'absorbance du complexe molybdène bleu : 880 nm et 700 nm. L'absorbance maximale est atteinte à la longueur d'onde de 880 nm (Going *et al.*, 1974) et est celle qui est utilisée dans le cadre de cette étude. L'absorbance maximale a également été étudiée dans les différentes matrices utilisées lors du protocole d'extractions séquentielles du phosphore sédimentaire. Dans chaque matrice, la longueur d'absorbance optimale observée était de 880 nm (Figure 38).



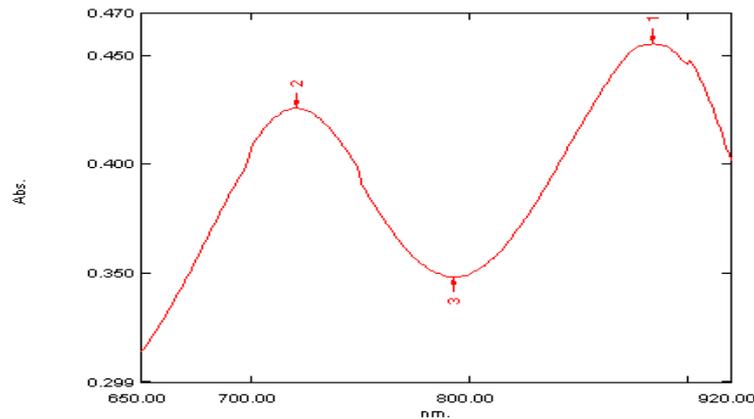


Figure 38 : Etude du spectre d'absorbance du complexe phosphomolybdique pour les solutions extractantes utilisées dans le fractionnement chimique du P : exemple de la solution ascorbate à 1 mgP/L.

Différentes interférences avec la formation du complexe phosphomolybdique ont été référencées. Blomqvist *et al.* (1993) mettent en avant les interférences avec la silice, les arsénates et les fluorures. Neal *et al.* (2000) montrent aussi les interférences possibles avec la silice, mais soulignent également le fait que ces interférences doivent être considérées au cas par cas, dans la mesure où une large gamme de concentration des réactifs utilisés existent en réalité, et que chaque méthode est susceptible de réagir différemment.

Le Tableau 10 synthétise les interférences connues dans la littérature à ce jour (Blomqvist *et al.*, 1993 ; AFNOR 1996 ; Rodier *et al.*, 2009 ; Neal *et al.*, 2000 ; Nagul *et al.*, 2015), pour les éléments où la concentration à partir de laquelle l'interférence est connue. Des solutions, pour outrepasser ces problèmes, outre la dilution, sont également citées (Blomqvist *et al.*, 1993 ; AFNOR 1996 ; Rodier *et al.*, 2009 ; Neal *et al.*, 2000 ; Nagul *et al.*, 2015). Les teneurs à partir desquelles les chlorures posent problèmes ne sont pas précisées.



Tableau 10 : Eléments interférents dans le développement du complexe phosphomolybdique

Composé	Concentration à partir de laquelle il y a une interférence	Effet : + : surestimation - : sous-estimation	Outrepasser l'interférence
AsO ₄ ³⁻	Interférence importante dans les eaux à fort ratio AsO ₄ ³⁻ /P-PO ₄ ³⁻	+ L'ion arséniate peut être dosé, comme le DIP, par le complexe de molybdène bleu. La cinétique de développement du complexe est plus lente que dans le cas des phosphates.	Réduire les ions arséniates en arsénite par le thiosulfate de sodium (Rodier, 2009)
Cu	10 mg/L		
Cr(III) ; Cr(IV)	10 mg/L	+ Le chrome n'augmente l'absorbance que de 5% pour des concentrations de 50mg/L.	
F ⁻	200 mg/L (La norme Européenne précise que des concentrations jusqu'à 70 mg/l peuvent être tolérées)	- L'ion fluorure se lie avec l'ion molybdate (VI), et entre alors en compétition avec les ions orthophosphates dans la formation du complexe de molybdène bleu.	Isolation des ions F ⁻ par ajout d'acide borique.
Fe(III)	10 mg/L	- L'ion ferrique (Fe(III)) diminue la sensibilité de la méthode en réagissant avec l'acide ascorbique. Cette interférence reste faible, pour 10 mg/L de Fe, la méthode perd moins de 5% de précision.	
NO ₂ ⁻	3 mg/l	-	Ajouter un excès d'acide sulfurique
H ₂ S	Toléré jusqu'à 2 mg/L	-	Buller l'échantillon acidifié au N ₂
SiO ₄ ⁴⁻	5 mg/l	+	Ajuster de la concentration en H ₂ SO ₄ dans le réactif combiné.
V	10 mg/L	+ L'intensité augmente linéairement de 5% pour une concentration de 10mg/l de V.	

II.4.2.1.2. Phosphore total et organique dissous

Le phosphore total dissous (P_{tot-D}) a été déterminé à l'aide de kit HACH LANGE LCK 349 et LCK 350 et du spectrophotomètre UV-visible Hach. Ces méthodes possèdent respectivement des limites de quantifications de 0,05 and 1,50 mgP/L. L'échantillon est minéralisé pendant une heure à 100°C en présence d'acide concentré (H₂SO₄). Le dosage du P est basé sur la même méthode que décrite ci-dessus.

Le phosphore organique dissous est ensuite déduit de la différence entre le P_{tot-D} et le DIP.



II.4.2.2. pH et Eh

Le pH suivi lors des expériences en laboratoire a été mesuré à l'aide d'un pH mètre CRISON GLP22 et d'une sonde CRISON 5221. Le Eh a été déterminé en utilisant une électrode de platine combinée à une électrode Ag/AgCl (Meterlab PHM210, CRISON 5265). Les valeurs ont ensuite été corrigées par rapport à l'électrode standard à hydrogène à la température et au pH en utilisant l'équation de Bohn (1971) (Equation 4, Chapitre II.2.3).

II.4.2.3. Cations et anions

II.4.2.3.1. Cations et anions majeurs

Les teneurs en anions (Cl^- , NO_3^- , NO_2^- , SO_4^{2-}) et cations (Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+}) majeurs contenus dans les eaux ont été déterminés par chromatographie ionique (Metrohm 930 Compact IC Flux) sur des échantillons filtrés à $0,20 \mu\text{m}$ (acétate de cellulose, Whatman). Dans la colonne chromatographique, les anions ou cations présents dans l'échantillon sont séparés sur une résine chargée positivement ou négativement. Leur séparation est fonction de leur taille, de leur charge et de leur degré d'hydratation. Les données sont présentées sous forme de chromatogramme. Le temps de rétention permet l'identification du composé étudié et l'intégration du pic (conductivité électrique) sa quantification. Les limites de quantification sont précisées dans le Tableau 11.

Tableau 11 : Limites de quantification associées à l'analyse des cations et anions majeurs par CI.

NO_3^-	NO_2^-	SO_4^{2-}	Cl^-	Na^+	NH_4^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	K^+
0,45	0,075	0,075	0,25	0,1	0,3	0,25	0,25	0,15

II.4.2.3.2. Alcalinité totale

L'analyse de l'alcalinité totale (Titre Alcalimétrique Complet) est réalisée sur un échantillon non filtré, par titration avec un acide fort (HCl, de 10^{-3} à 10^{-1} M) jusqu'à pH 4 (neutralisation complète des hydrogénocarbonates ; Rodier, 2009). Les résultats sont représentés en $\text{mg HCO}_3^-/\text{L}$.

II.4.2.3.3. Ion ammonium

Les teneurs en ammonium ont été déterminées par colorimétrie selon la méthode basée sur la réaction de Berthelot dite au bleu d'indophénol (Rodier *et al.*, 2009). En milieu basique et en présence de nitroprussiate, les ions ammonium sont transformés en monochloramine suite à l'ajout d'une solution chlorée. Ce composé réagit ensuite avec du



phénol pour donner un complexe stable de bleu d'indophénol. L'absorbance est lue à 630 nm après 6h d'attente. Cette méthode est valable pour des concentrations allant jusqu'à 1,5 mgNH₄/L. Au-delà, l'addition de nitroprussiate est supprimée. La limite de quantification est de 75 µgNH₄/L en cuve de 1 cm.

II.4.2.3.4. Fer dissous

Le fer total (FeII + FeIII) et fer réduit (FeII) ont été dosés par le biais de plusieurs méthodes.

Au cours de l'expérience d'incubation de sédiment, le FeII et le Fe_{tot} ont été analysés respectivement par les méthodes « 1.10–phénanthroline » et « FerroVer ». L'hydroxylamine contenu dans le réactif FerroVer permet la réduction du FeIII en FeII. La 1.10–phénanthroline, présente dans les deux réactifs, forme un complexe avec le FeII de couleur orange. L'absorbance est mesurée à 510 nm avec un spectrophotomètre UV–visible HACH. La limite de quantification est de 20 µg/L en cuve de 1cm.

Les concentrations en fer, aluminium et manganèse contenus dans les eaux porales des sédiments ont été déterminées par spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif (ICP-MS, Agilent 7700x, Agilent Technologies). Au cours de l'analyse, l'échantillon est ionisé suite à son injection dans une torche plasma d'argon. Les ions sont ensuite séparés en fonction de leur masse et de leur charge grâce au spectromètre. Lors des analyses, un standard d'eau de rivière naturelle (SLRS-5, Conseil National de Recherches, Canada) est utilisé comme contrôle. Les limites de quantifications du fer, de l'aluminium et du manganèse sont respectivement de 5 µg/L, 2µg/L et 0,1µg/L.

II.4.2.4. Paramètres en lien avec la matière organique

II.4.2.4.1. Carbone organique dissous

Le carbone organique dissous est analysé par oxydation thermique (Analytikjena 2100S). Après acidification, le bullage de l'échantillon à l'oxygène pur permet le dégazage du CO₂. Il est ensuite chauffé à 680°C dans un tube contenant un catalyseur agissant comme oxydant. Les composés organiques sont ainsi transformés en CO₂ qui est détecté par infrarouge et dont la quantité est calculée à partir d'une courbe d'étalonnage. La LQ est de 1 mgC/L.

II.4.2.4.2. Absorbance UV à 254 nm et indice SUVA₂₅₄

L'absorbance à 254 nm a été mesurée sur les échantillons filtrés, dans une cuve en quartz de 1 cm par un spectrophotomètre UV-visible (1800 SHIMADZU). A cette longueur d'onde, l'intensité de l'absorbance de la matière organique est associée aux noyaux aromatiques présents dans la MO. L'indice SUVA₂₅₄ (Specific Ultra Violet Absorbance) rend



compte de la teneur en composés aromatiques des molécules organiques. Il est déterminé en divisant l'absorbance à 254 nm par la teneur en COD et est exprimé en $L \cdot mgC^{-1} \cdot cm^{-1}$ (Weishaar *et al.*, 2003).

II.4.2.4.3. Indice d'humification

La spectrofluorimétrie d'absorption-émission moléculaire permet le balayage de spectre d'émission et d'absorption de composés fluorophores. L'analyse de la fluorescence des échantillons a été réalisée à l'aide du spectrofluorophotomètre Shimadzu RF-5301 PC avec une lampe 150-W Xenon comme source d'excitation. Les échantillons ont été filtrés à 0,22 μm (filtres en acétate de cellulose SPARTAN 13/0.2 RC Whatman, rincés avec 20 mL d'EUP), puis dilués dans une solution tampon phosphatée de 50 mM ($NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$, $Na_2HPO_4 \cdot 2H_2O$, SIGMA ALDRICH). La lecture est effectuée à température ambiante (20 ± 2 °C) dans des cuves de 1 cm en quartz. Les données sont traitées sur le logiciel Panorama Fluorescence 3.1 (LabCognition, Japan).

L'indice d'humification (HIX) est ensuite calculé comme le rapport de la somme des intensités de fluorescence de 435 à 480 nm sur la somme des intensités de fluorescence comprises entre 300 et 345 nm (Ohno, 2002).

$$HIX = \frac{\sum I_{435 \rightarrow 480}}{\sum I_{300 \rightarrow 345}} \quad (\text{Equation 12})$$



Chapitre III. Variations de la réactivité du phosphore des sédiments de surface le long du continuum du complexe de l'Age : influence des trois barrages en cascade

III.1. Introduction

A l'échelle globale, environ 30% du flux total sédimentaire des rivières est stocké dans les retenues de barrage (Vörösmarty *et al.*, 2013). Par conséquent, la forte affinité du P avec le compartiment sédimentaire a conduit à un stockage de 12% de la charge globale du P total des rivières dans les retenues de barrage (Maavara *et al.*, 2015). Cette charge interne en P sédimentaire joue un rôle clef dans le processus d'eutrophisation ; la mobilisation du P sédimentaire peut soutenir le développement de cyanobactéries (Wang *et al.*, 2005).

Seule une partie du P associé au sédiment est mobilisable dans les conditions physico-chimiques du milieu (Christophoridis & Fytianos, 2006 ; Rydin, 2000). La distribution du P au sein du sédiment et les conditions physico-chimiques et biologiques du milieu sont les paramètres principaux influençant le stockage ou la mobilisation du P au sein de ce compartiment. Par exemple, la diminution du potentiel d'oxydoréduction au sein du sédiment augmente le potentiel de mobilisation du P associé aux phases redox sensibles telles que les oxy-hydroxydes de fer. Dès lors, la connaissance de la distribution du P sédimentaire permet de mettre en avant les paramètres physico-chimiques influençant sa mobilité, mais aussi d'estimer son potentiel de mobilisation vers la colonne d'eau.

La spéciation du P sédimentaire est dépendante du contexte géologique étudié et est fortement influencée par la granulométrie (Stone & English 1993 ; Lopez *et al.*, 2009 ; Liu *et al.*, 2013), en lien avec l'accumulation de nutriments et de métaux (*e.i.* Fe, Al, Mn). Ainsi, la création de gradients physico-chimiques longitudinaux au sein des retenues encaissées suggère d'importantes variations spatiales de la distribution du P sédimentaire dans ces systèmes et par voie de conséquence des paramètres influençant sa mobilité.

Le fractionnement chimique permet la quantification d'un stock de P potentiellement mobilisable sur le long terme. Coupler cet outil avec l'étude de la capacité d'adsorption du P sur les sédiments, permet notamment, de caractériser le type de liaisons mises en jeu et de rendre compte du caractère puits/source de P des sédiments.

De nombreuses études se sont intéressées au fractionnement chimique du P et à sa mobilité au sein des lacs et retenues (Liu *et al.*, 2013). Cependant, la connaissance de la réactivité du P sédimentaire et des mécanismes contrôlant sa mobilité en contexte de barrages en cascade est très limitée (Lopez *et al.*, 2009; Liu *et al.*, 2015; Liu *et al.*, 2017).

Dès lors, les questions auxquelles nous nous sommes attachés à répondre dans ce chapitre, sont les suivantes :

- Comment la présence de barrage en cascade influence la distribution du P sédimentaire au sein des retenues, mais aussi dans les tronçons fluviaux?
- Quelles sont les relations entre les caractéristiques physiques et chimiques des sédiments et la distribution du P sédimentaire ?
- Quels sont les paramètres physico-chimiques influençant la mobilité du P sédimentaire ?
- Comment varie la capacité de sorption des sédiments ?
- Les sédiments agissent-ils comme rôle de puits ou de source de P vers la colonne d'eau ?

Pour cela, des sédiments de surface ont été prélevés le long du complexe de l'Age, à la fois dans les réservoirs et dans les sections fluviales. Dans un premier temps, leurs principales caractéristiques physiques et chimiques ont été déterminées, tout comme le fractionnement chimique du P. Ces résultats sont présentés sous la forme d'un article qui sera soumis à la revue *Environmental Science and Technology*. Dans un second temps, l'analyse des variations spatiales de la capacité de sorption des sédiments, du type de sorption et de leur rôle puits ou source de P sera présenté.



III.2. Article : Sedimentary phosphorus discontinuity across bed sediments in the continuum of three hydropower dams (Creuse River, Central France).

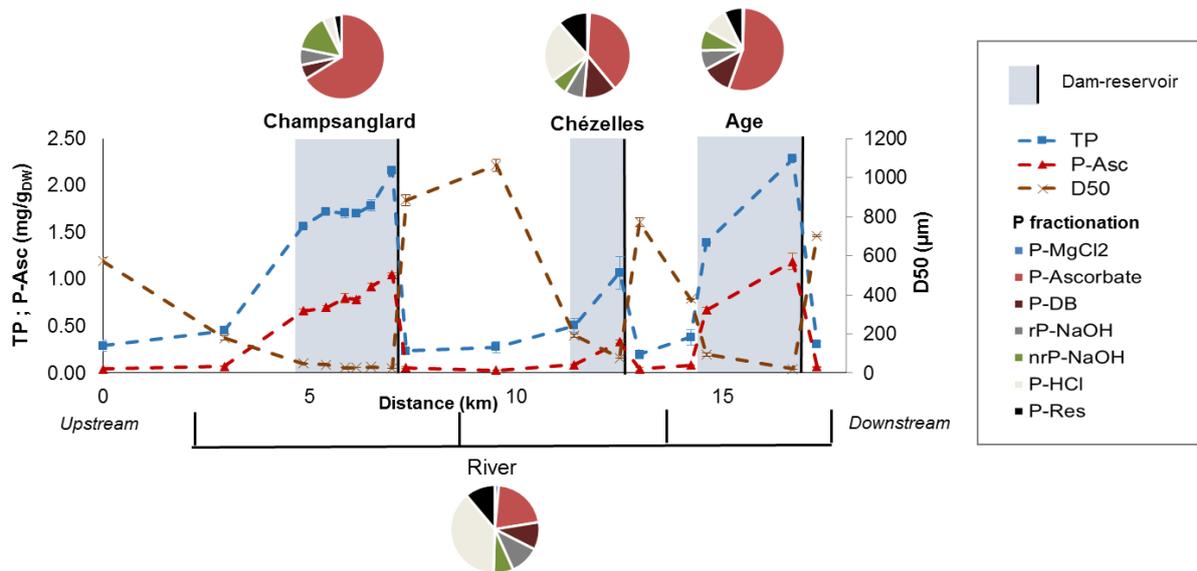
Anne Rapin¹, Marion Rabiet¹, Brice Mourier², Malgorzata Grybos¹, Xiao Suo¹, Véronique Deluchat¹

¹ *Groupement de Recherche Eau Sol Environnement (GRESE), Université de Limoges, 123 Av. Albert Thomas, 87060 Limoges Cedex, France*

² *Université de Lyon, UMR5023 Laboratoire d'Ecologie des Hydrosystèmes Naturels et Anthropisés, Université Lyon 1, ENTPE, CNRS, 3, rue Maurice Audin, 69518 Vaulx-en-Velin, France*

Article à soumettre dans la revue *Environmental Science and Technology*.

Graphical Abstract



Abbreviation

DIP: dissolved inorganic P; DOP: dissolved organic phosphorus; HIX: index of humification; P: phosphorus; LQ: limit of quantification; OM: organic matter; TP: sedimentary total P; P-Asc: P extracted by ascorbate solution; P-DB: P extracted by DB solution; rP-NaOH: reactive P extracted by NaOH; nrP-NaOH: non reactive P extracted to NaOH; P-Res: residual P.



Abstract

Dam constructions lead to sediment discontinuities and to the creation of internal phosphorus (P) load in reservoirs that can support eutrophication. We studied the influence of three cascade dams on sedimentary P distribution in bed surface sediments along a section of Creuse River (France) continuum (17 km). The sediments (17 samples), collected in dam reservoirs and free-flow river sections were analyzed for their physical (grain size, specific surface), chemical (pH, contents of P, Fe, Al, Ca, Mn and organic matter (OM), P fractionation) characteristics. Obtained results indicated a strong influence of dams on P content and distribution within the sediments, with 3 to 7 times higher P concentration in the dam reservoirs (1.59 ± 0.51 mgP/g DW) compared to the free-flow river sections (0.27 ± 0.11 mgP/g DW). The same assessment was made in regard to Fe, Al, Mn, Ca and OM contents. The spatial variations in chemical and physical sediment characteristics between river and reservoirs along the 3 dams continuum can be related to the retention of fine size particles, especially inferior to $180 \mu\text{m}$ within the reservoirs. In reservoirs, P was mainly associated to ascorbate fraction (amorphous Fe/Mn oxy-hydroxides) and in a lesser extent to DB fraction (crystalline Fe/Mn oxy-hydroxides) and non-reactive P NaOH fraction (organic matter). In reservoirs, the trapping of P with amorphous iron oxides accumulated in fine sediments was the main factor controlling the longitudinal variations of P distribution. In river sections, P distribution was more homogenous, with a predominance of P released by HCl (calcium) and ascorbate solutions. Thus, major part of P retained by reservoir sediments were potentially mobile and reflected a risk of P release under changes of physico-chemical conditions, related to hydrological dynamic in dam reservoir context.

Keywords: Phosphorus, bed sediment, P fractionation, longitudinal variation, Fe oxy-hydroxides, grain size.

III.2.1. Introduction

Phosphorus (P), an essential nutrient for primary production, is recognized as the limiting nutrient controlling freshwater eutrophication (Schindler *et al.*, 2008). Despite 40 years of effort made by European countries to reduce phosphate inputs to aquatic systems, phytoplankton blooms still persist in many surface water bodies (Lucas *et al.*, 2015; Huang *et al.*, 2015), linked to internal sedimentary P loading. Indeed, sediments are the first sink of P in aquatic systems. However, depending on surrounding bio-physico-chemical conditions, which are largely related to the hydrological dynamic, trapped P can be released toward overlying water compartment and support eutrophication.

Nowadays, most of the world's large rivers are dammed to water supply, generate hydropower and regulate flow in response to steadily increasing human demand of water and electricity (Grill *et al.*, 2015). Dams disrupt the continuity of natural water flow, leading to a decrease in water velocity and an increase of the water residence time. The river competence in reservoirs is therefore limited, leading to sediment accumulation and sedimentary P stock. Indeed, according to Vörösmarty *et al.* (2013), 25 to 30% of the total sediment river flux are stored in dam reservoirs (4.5 Gt/year). In consequence, it has been estimated that 12% of the global river total phosphorus load was retained in dam reservoirs (Maavara *et al.*, 2015). This storage highlights that sediments may play an important role in delaying of eutrophication recovery.

The immobilization and release of P from the sediment to water column is controlled by sedimentary P distribution, water and sediment physico-chemical parameters and biological activity. Sedimentary P is associated to different fractions (organic P; various inorganic P) and not all them are easily mobilized to the overlying water (Christophoridis & Fytianos, 2006; Rydin, 2000). Interactions of P with iron, manganese, organic matter and calcium play a significant role on the P cycle within the sediment. Sediment P fractionation can then provide knowledge of the dynamics of P and an insight into the potential of internal P release (Rydin, 2000). These results may be used to enhance management solutions to eutrophication recovery.

Moreover, it has been shown that P distribution is influenced by grain size (Stone & English 1993; Lopez *et al.* 2009; Liu *et al.* 2013), in relation with the accumulation of metals and nutrient in fine particles. Then, speciation of P in sediment is supposed to present important longitudinal variation in narrow reservoir complex, and even more in context of cascade dam. This statement also suggests that the quantity of P potentially mobilizable and mechanisms controlling P mobility throughout a river continuum of cascade dams can vary spatially.



Even if study of sediment P fractionation and potential P mobility to the water column are numerous (Liu *et al.*, 2013), only a few have been conducted in regard of cascade dam influence (Lopez *et al.*, 2009; Liu *et al.*, 2015; Liu *et al.*, 2017).

Then, the objectives of this study were to (i) highlight the influence of cascade dams on P retention and distribution throughout the river continuum, considering free-flow river sections and reservoir sediments; (ii) to evaluate the relationship between P distribution and both physical and chemical characteristics of sediments (grain size, iron, manganese, calcium and organic matter contents) with the aim to better explain P geochemistry in this context. To reach that goal, surface sediments were sampled along a complex of three consecutive dam reservoirs (Creuse River, France), submitted to recurrent cyanobacterial developments.

III.2.2. Materials and methods

III.2.2.1. Studied site

The watershed of the Creuse River (France) covers 10279 km² and possesses 8 dam-reservoirs operated by EDF (Electricité de France). The mean daily discharge in the Creuse River is 74 m³/s (1964 to 2017) at Leugny station (streamflow-gaging station L6020710, <http://www.hydro.eaufrance.fr/>). Located in the upstream part of the Creuse River, the Age complex is composed of three successive hydroelectric dam-reservoirs: Champsanglard, Chézelles and Age (Figure 39). The watershed of the Age complex (area of 473 km²) is covered at 66% by agricultural lands (mainly pasture), 30% by forests and semi-natural environments and 3% of artificialized lands (CORINE Land Cover data). The climate is continental oceanic with a mean annual precipitation of 1023.5 mm (Météo France data). The geological substratum is mainly composed of granitic rocks, representing more than 90% of the surface area (<http://infoterre.brgm.fr>). Champsanglard, Chézelles and Age dam-reservoirs have been constructed in 1984, 1985 and 1981, respectively. Their main characteristics (dam height, width, length, surface, slope, total volume storage, water residence time) are presented in Table 12.

Beyond their hydroelectric function, Champsanglard and Age reservoirs present an economic interest, supported by fishing and nautical activities. Since several years, these activities are impacted by a recurrent bathing ban caused by cyanobacterial blooms (<http://baignades.sante.gouv.fr>).

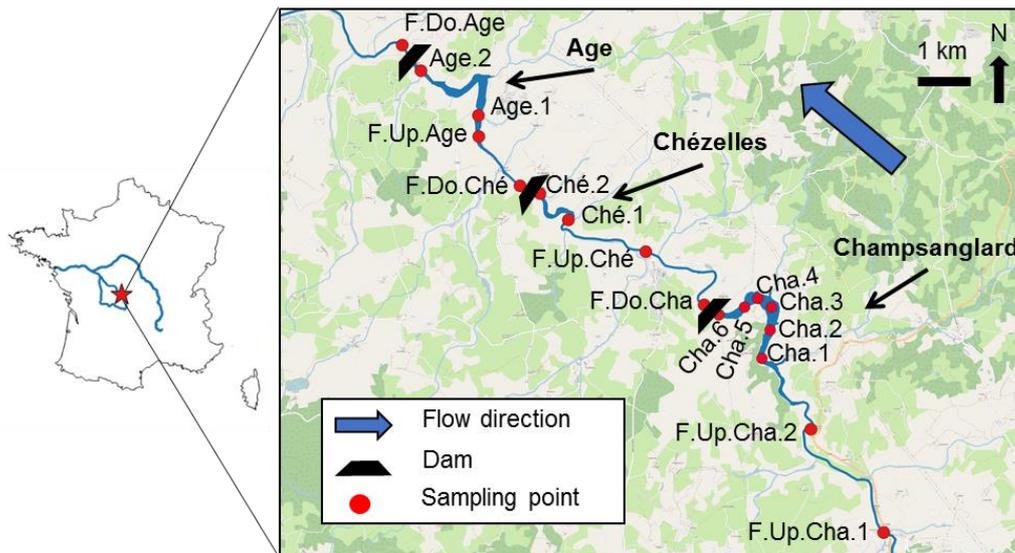


Figure 39: Localisation of sampling stations at the Age Complex reservoirs composed of Champsanglard, Chézelles and Age hydroelectric dam-reservoirs.

Table 12 : Global characteristics of Champsanglard, Chézelle and Age reservoirs. Source: EDF, Corine Land Cover and www.géoportail.gouv.fr.

	Champsanglard	Chézelles	Age
Location	46.26.08 N 01.87.69 E	46.28.13 N 01.83.47 E	46.30.22 N 01.80.63 E
Year of commissioning	1984	1985	1981
Dam Height (m)	19.4	19.8	19.5
Surface(km²)	0.55	0.23	0.28
Length (km)	2.36	1.41	2.7
Mean width (m)	166	77	108
Slope river bed (%)	0.37	0.85	0.55
Maximum capacity storage (hm³)	3.56	1.1	2.22
Water residence time (day)	3.0	0.90	1.7

III.2.2.2. Sediment sampling and conditioning

Seventeen surface sediments (up to 10 cm deep) were collected in each reservoir and in free-flow river sections in August 2015 and July 2016, throughout the 17 km of fluvial continuum (Figure 39). Sediments from reservoirs were sampled in the mean channel using an Eckman stainless steel grab. The river sediments were collected upstream, downstream and between each reservoir with a plastic shovel and stored in polyethylene bottles.

Fluvial sediments nomenclature starts by a F., followed by Up. or Do., corresponding respectively to their upstream or downstream position compared to the dam. The sediments from reservoirs are named as follows: from Cha.1 to Cha.6 for Champsanglard, from Ché.1 to Ché.2 for Chézelles and from Age.1 to Age.2 for Age reservoir.

Collected samples were transported to the laboratory in polyethylene bottles, sealed and stored at 4°C. Once in the laboratory, a first aliquot of sediment samples devoted to P fractionation was freeze-dried. A second aliquot was dried at 105°C for physico-chemical analysis, whereas a third aliquot was dried at 40°C for XRD analysis. All sediment was sieved through 2 mm prior to analysis. To evaluate the spatial trends of sedimentary P distribution, the results are presented relative to distance downriver, i.e., from the most upstream point.

III.2.2.3. Sediment characterization

III.2.2.3.1. Global characteristics

Grain size distribution was measured by laser diffraction particle size analyzer (Malvern, Mastersizer 3000) after dispersion in water using ultrasonic treatment. Organic matter (OM) contents were determined after calcination at 550 °C for 2 hours. pH_{water} and pH_{KCl} were estimated using the ISO 10390:1994 protocol (AFNOR 2004).

Specific surface (Ss) sediment area was determined by the N_2 gas BET method using a Micromeritics Chemisorption ASAP 2020. The Ss was specified only for 4 samples: two collected within Champsanglard reservoir (Cha.1 and Cha.6) and two in river sections upstream and downstream Champsanglard reservoir (F.Up.Cha and F.Do.Cha).

Total content in C and N were determined using a Thermo Scientific Flash Smart elemental analyzer.

To determine total element concentration in Fe, Mn, Al and Ca, sediments were first mineralized by microwave assisted acid digestion (HNO_3 - 65% Fisher Chemical; HCl - 37%, NormaPur) (method 3051A - US EPA, 2007). Contents in Fe, Mn and Al were then quantified by atomic emission spectrometer in nitrogen plasma (Agilent 4200 MP-AES) with respective limit of quantification (LQ) of 20 $\mu\text{g/L}$, 4 $\mu\text{g/L}$ and 20 $\mu\text{g/L}$. Total content in Ca was determined using flame atomic absorption spectroscopy (Varian SpectrAA220) with a LQ of 0.1 mg/L.

For 8 samples (F.Up.Cha.2, Cha.1, Cha.6, F.Do.Cha, F.Up.Age, Age.1, Age.2, F.Do.Age), the humification index (HIX) of dissolved OM simultaneously released from the sediment in the contact of synthetic water after during 24h, was calculated as the ratio of the integrated fluorescence intensity from 435 to 480 nm to the summation of two fluorescence regions (300 to 345 nm and 435 to 480 nm) (Ohno 2002). Synthetic water used mimics the reservoirs water composition and was composed of 5.40 Ca^{2+} mg/L, 1.56 Mg^{2+} mg/L, 8.58 K^+ mg/L, 9.20 Na^+ mg/L, 2.1 S-SO_4^{2-} mg/L, 1.1 N-NO_3^- mg/L, 8.52 Cl^- mg/L, 34.8 HCO_3^- mg/L. Fluorescence analysis was performed on Shimadzu RF-5301 PC spectrofluorophotometer with a 150-W Xenon lamp at the excitation source. Excitation scan were performed at 254 nm and emission scans were collected from 250 to 550 nm at 1 nm increment. The analysis was done in a 1-cm



quartz cell at room temperature (20 +/-2 °C). The fluorescence data was processed using the Panorama Fluorescence 3.1 software (LabCognition, Japan). Prior to measurements, the samples were filtered through 0.22 µm cellulose acetate membrane (pre-rinsed with ultra-pure water, SPARTAN 13/0.2 RC Whatman) and diluted in phosphate buffer 50 mM ($\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) adjusted to pH 7 to avoid the saturation of fluorescence signal and to keep dissolved OM fluorophores in the same ionization level.

To quantify total P (TP), sediment was calcinated at 450°C during 3 hours and then digested during 16 hours by HCl 3.5 M (VWR ProLabo AnalaR Normapur) (Ruban *et al.*, 2001). Dissolved inorganic P (DIP) was then measured by spectrophotometric method at 880 nm (Murphy & Riley, 1962) with Agilent 8453 UV-visible spectrometer (LOQ of 0.01 mg/L) after supernatant filtration through 0.45 µm cellulose acetate membrane (LLG Labware) and pH adjustment between 2 and 7.

Certified reference material sediment N°7126-94-BIL-1 (ICRM-Centre) and analytical blanks were used to control the quality in Ca, Fe, Al, Mn, and P contents. Accuracy was within the certified interval values and the recovery varied between 75 and 115%. Each analysis was conducted at least in duplicate.

III.2.2.3.2. Sequential chemical fractionation of phosphorus

A sequential chemical extraction of P (Figure 40) was performed according to the scheme of Hieltjes & Lijklema (1980) modified by Rydin & Welch (1998). Two modifications were brought to the protocol of Rydin & Welch, (1998) relative to the evaluation of exchangeable P and P associated to amorphous Fe/Mn oxy-hydroxides. First, to reveal exchangeable P, MgCl_2 (1M) was chosen instead of NH_4Cl (1M) initially proposed. This latest caused interference in the development of the phosphomolybdic complex (personal data). Secondly, Rydin & Welch (1998) did not distinguish P associated to amorphous Fe/Mn oxy-hydroxides from crystalline one, which lead to an overestimation of P potentially mobilized. Indeed, amorphous Fe/Mn oxy-hydroxides are the most reactive (Kostla & Luther, 1994) and the most easily reduced in natural environment (Lovley, 1987). Then, as proposed by Anschutz & Deborde (2016), an ascorbate step was added after the MgCl_2 (1M) extraction to quantify the P associated to this fraction.

Seven fractions of P were defined: (i) P- MgCl_2 (representative of exchangeable P), (ii) P-Asc (representative of P associated with amorphous Fe/Mn oxy-hydroxides), (iii) P-BD (Bicarbonate-Dithionite) (representative of P associated with crystalline Fe/Mn oxy-hydroxides), (iv) rP-NaOH (reactive P from NaOH extracts, representative of P associated with Al oxy-hydroxides) and (v) nrP-NaOH (non-reactive P from NaOH extracts, representative of P

associated with OM: P digested from NaOH solution minus rP-NaOH), (vi) P-HCl (representative of P associated with calcium) and (vii) P-Res (residual P).

Fractionation was conducted with 20 mL of extractant solution on 0.2 g of sediment, in duplicate, at $22 \pm 2^\circ\text{C}$ under lateral agitation (130 rpm). After shaking, sediment suspension was centrifuged (4500 rpm; 20 min), the supernatant passed through 0.45 μm cellulose acetate filter (LLG Labware) and the sediment residue was rinsed with ultra-pure water. Details concerning extractant concentrations and reaction times are specified in Figure 40. DIP associated to each fraction was analyzed as described in paragraph 2.3.1, excepted for P-Asc fraction, for which method described by Anschutz & Deborde (2016) was used. For P concentration lower than 0.1 mg/L, absorbance was measured in cuvette of 5 cm (LOQ of 25 $\mu\text{gP/L}$). Quantification of total dissolved P in NaOH fraction was determined using HACH LANGE LCK 349 and an UV-visible Hach (LQ of 0.05 mgP/L). Quantification of Fe and Mn extracted during ascorbate and DB steps were respectively made using the method of Viollier *et al.*, (2000) and the oven atomic absorption spectroscopy (Agilent Technologies 240Z), with LQ of 15 $\mu\text{g/L}$ and 5 $\mu\text{g/L}$ respectively.

The sum of P content extracted in each fraction during the chemical P fractionation represented $75 \pm 20\%$ of the P_{tot} . This could be attributed to the loose of particles during successive extractions/rinse steps or to the extraction of dissolved organic P (DOP), non-measured by the Murphy & Riley (1962) method. Low uncertainties values do not support the first hypothesis and tests allowing to reject the hypotheses of DOP non-measured have been performed. We did not observe the same issue in the literature, but most of the protocols (Hupfer *et al.*, 1995) determine the residual P part as the subtraction between TP and the sum of others extracted fractions, avoiding recovery P extraction to be calculated. According to Condon *et al.* (2011), the freeze-drying step could decrease the recovery of P extractable by 14%, which can be a potential explanation.



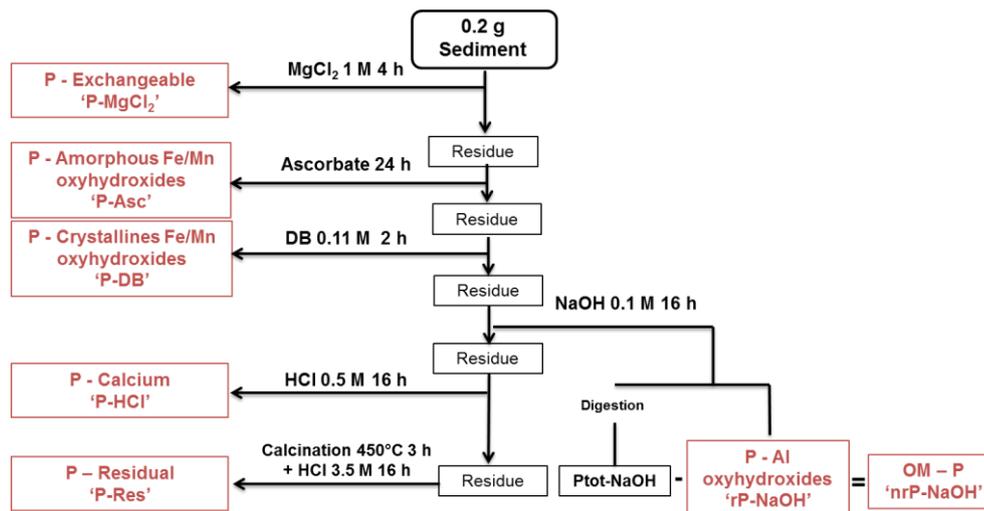


Figure 40: Modified sequential extraction scheme from Rydin & Welch (1998). Ascorbate solution is composed of NaHCO_3 0.6M, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7$ 0.2 M, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ 0.11 M. DB corresponds to the Dithionite-Bicarbonate solution.

III.2.3. Results and discussion

III.2.3.1. Total phosphorus content

In the 3 reservoirs, total sedimentary P contents (TP) varied between 0.51 ± 0.07 and 2.29 ± 0.01 mgP/g DW (Figure 41). These values were in the same order of magnitude than those found in the literature in similar context (reservoir or lake sediments) throughout the world Table 13 and were close to the content observed in the sediments of Bort Les Orgues reservoir, also located in the French Massif Central (Ruban *et al.*, 1999). Even if the mean value of TP in reservoirs of 1.6 ± 0.5 mgP/g DW, indicating high P concentrations, sediments cannot be classified as “contaminated or not” in regard of sediment quality guidelines (French (Decree 08/09/2006, NOR: DEVO0650505A), USA (U.S. Environmental Protection Agency 1995), Canadian (CCME 1999)). Indeed, these standards only focused on metals elements and no classification has been established in regard of TP content or P speciation.

Moreover, within each reservoir, results showed a trend of increasing TP from upstream to the dam. Indeed, TP reached more than 2 mgP/g DW in front of Champsanglard and Age dams. For Chézelles, the P content increase was lower, with 1.07 ± 0.18 mgP/g DW near the dam. The pattern of TP evolution toward the dam have already been reported (Lopez *et al.*, 2009; Lucas *et al.*, 2015) and was attributed to higher P affinity with smaller particles, preferentially retained in reservoirs.

In river sections, mean TP contents were of 0.31 ± 0.09 mgP/g DW, with values ranging from 0.20 to 0.45 mgP/g (Figure 41) and were 5 times lower than contents observed in reservoirs. These results highlight the close relation between TP concentration and the presence of dam-reservoirs.

Table 13 : Literature data concerning total phosphorus (TP) (mg/g DW) in different lakes/reservoirs sediment throughout the world.

Reference	Lake/reservoir	Countries	TP mg/g DW
Jin <i>et al.</i> (2013)	Qingcaosha reservoir (Yangtze River)	China	0.550 - 0.845
Huang <i>et al.</i> 2016)	Meiliang Bay, a sub lake of Taihu Lake	China	0.549 - 1.160
Zhang <i>et al.</i> (2016)	WestLake	China	1.424
Pu <i>et al.</i> (2017)	Lake Baiyangdian	China	0.436-0.752
Abdallah (2011)	Lake Maryout	Egypt	3.996
Lopez <i>et al.</i> (2009)	Lozoya system : complexe of 5 cascade dam-reservoirs	Spain	0.774-2.478
Kim <i>et al.</i> (2003)	Jamsil submerged dam in Han River / Chungpyung Lake	Korea	0.230-1.860
Rydin (2000)	Lake Erken	Sweden	1.814
Márquez-Pacheco & Hansen (2017)	Valle de Bravo reservoir	Mexico	0.597-1.140
Łukawska-Matuszewska <i>et al.</i> (2013)	Lake Saebvannet	Norway	1.2
Lucas <i>et al.</i> (2015)	Lake Diefenbaker (Qu'Appelle and Gardiner dams)	USA	0.500-1.500
Ruban <i>et al.</i> (1999)	Bort Les Orgues reservoir	France	1.5 - 2.6
Shoja <i>et al.</i> (2017)	Ekbatan Dam	Iran	0.520-3.286

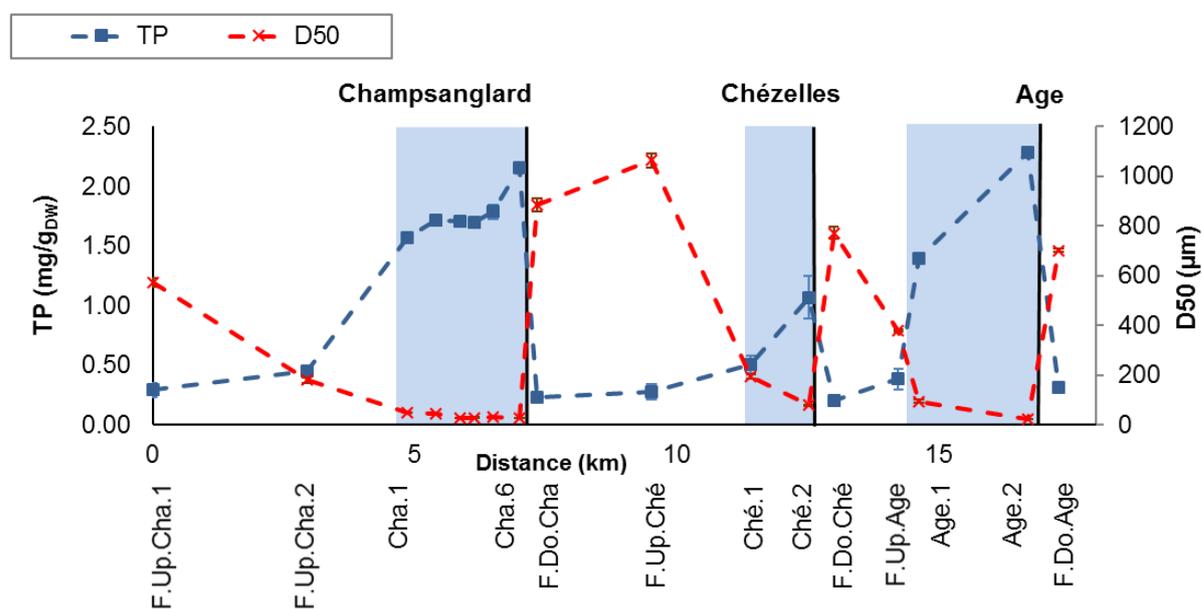


Figure 41: Evolution of total phosphorus (TP) (mg/g DW) and median sediment grain size D_{50} (μm) in surface sediments along the Age complex continuum.

III.2.3.2. Total phosphorus content in relation to grain size

As expected, sediment continuity was strongly altered by the presence of dams, generating longitudinal grain size heterogeneities of instream-deposited sediments (Figure 41) (Liu *et al.*, 2015; Frémion *et al.*, 2016; Sow *et al.*, 2016).

In river sections, as indicated by the median grain size (D_{50}), sediments were coarser and ranged from fine sand to coarse sand, with a mean D_{50} of 700 ± 300 . Contrariwise, the reservoir sediments ranged from coarse silt to very fine sand (mean D_{50} of $89 \pm 109 \mu\text{m}$). Moreover, in each reservoir, the D_{50} decreased progressively from reservoirs tails to the dam (from 49 ± 2 to $25.4 \pm 0.2 \mu\text{m}$, from 192 ± 9 to $78 \pm 1 \mu\text{m}$ and from 95 ± 8 to $20 \pm 1 \mu\text{m}$ in Champsanglard, Chézelles and Age respectively). Coarser sediments observed in the second reservoir (Chézelles) were attributed to both a narrowing of the Creuse River valley and increase in bed river slope, leading to a lower mean water residence time (0.9 days) than the two others (3.0 days for Champsanglard and 1.7 days for Age reservoirs) (Table 12). The stream competence was therefore more important, lowering the quantity of fine sediments which accumulated in Chézelles reservoir.

Throughout the studied continuum, TP was negatively correlated with the medium grain size (D_{50}) (Figure 42-a), and positively correlated with the percentage of silts (Figure 42-b), which was consistent with others studies (Lopez *et al.*, 2009; Meng *et al.*, 2014; Lucas *et al.*, 2015). Strong correlation between the finest particles ($D_{50} < 180 \mu\text{m}$, $R^2 = 0.83$) and TP highlighted the high affinity of P with fine particles, supported by their high specific surface area (Ss) (Meng *et al.*, 2014).

In our system, higher Ss of reservoir sediments ($6.42 \pm 0.04 \text{ m}^2/\text{g}$ for Cha.1 and $10.7 \pm 0.7 \text{ m}^2/\text{g}$ for Cha.6) compared to the sediments accumulated in free-flowing river sections ($2.32 \pm 0.01 \text{ m}^2/\text{g}$ and $2.0 \pm 0.2 \text{ m}^2/\text{g}$ for F.Up.Cha2 and F.Do.Cha) suggested their higher reactivity toward P. Similar Ss were reported for fine sediments of the Dianchi Lake in China ((Huang *et al.*, 2015).

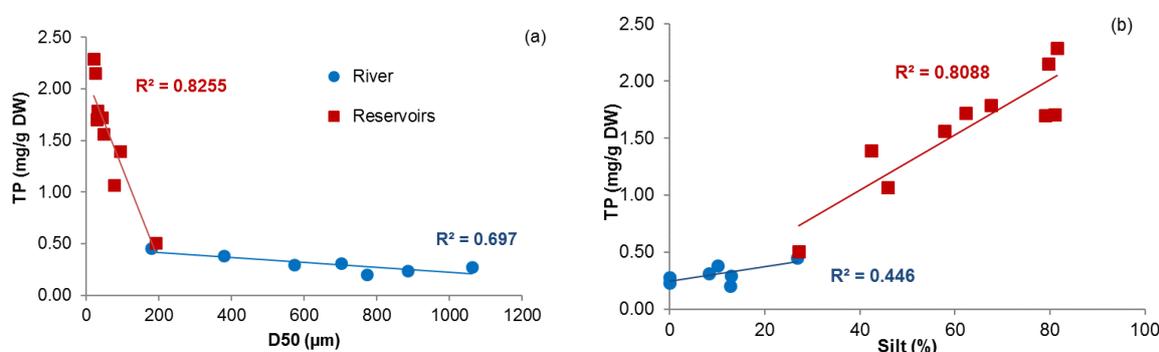


Figure 42: Evolution of TP (mg/g DW) as a function of: (a) median sediment grain size D_{50} (μm); (b) percentage of silt (%).

Tableau 14 : Medium grain size (D_{50} , μm), total Al, Ca, Mn, Fe, and TP contents (mg/g DW), organic matter content (%), C/N molar ratio and standard deviation (SD) in surface sediments along the Age complex continuum. Hyphen corresponds to non-measure data.

Location	Sample name	Distance (km)	D50 (μm)		Al (mg/g DW)		Ca (mg/g DW)		Mn (mg/g DW)		Fe (mg/g DW)		OM (%)		TP (mg/g DW)		C/N
			Size	SD	Content	SD	Content	SD	Content	SD	Content	SD	Content	SD	Content	SD	
Champsanglard reservoir	F.Up.Cha.1	0	573	17	13	2	0.7	0.1	0.55	0.04	9.3	0.9	1.4	0.1	0.29	0.06	-
	F.Up.Cha.2	2.94	180	11	21	2	1.7	0.2	0.31	0.01	15.0	0.5	8.6	0.1	0.45	0.00	-
	Cha.1	4.86	49	2	58	4	4.1	0.1	1.0	0.3	33	3	19.7	0.0	1.56	0.01	-
	Cha.2	5.41	43.7	0.2	74	3	4.3	0.1	0.94	0.06	38	2	20.4	0.1	1.72	0.01	-
	Cha.3	5.86	28.4	0.4	81	13	4.1	0.2	1.02	0.02	46	6	18.6	0.1	1.71	0.05	-
	Cha.4	6.15	28.4	0.7	57	1	3.88	0.04	0.9	0.1	33.9	0.2	18.3	0.1	1.70	0.02	12
	Cha.5	6.50	31.6	1	48	14	3.57	0.05	0.93	0.07	38.9	0.1	15.9	0.4	1.79	0.06	-
	Cha.6	7.00	25.4	0.2	64	7	4.58	0.01	1.4	0.2	48	7	19.1	0.1	2.16	0.02	12
	F.Do.Cha	7.34	885	28	9.5	0.4	1.1	0.2	0.7	0.1	9	1	0.6	0.0	0.23	0.03	-
	F.Up.Ché	9.52	1063	31	6.3	0.3	0.7	0.2	0.71	0.02	5.1	0.2	8.2		0.28	0.06	-
Chézelles reservoir	Ché.1	11.42	192	9	21.2	0.8	1.15	0.01	0.39	0.04	12	1	3.3	0.1	0.51	0.07	9
	Ché.2	12.52	78	1	36	3	3.21	0.09	0.78	0.01	21.2	0.1	13.5	0.2	1.07	0.18	14
	F.Do.Ché	13.00	772	23	9.0	0.4	1.10	0.10	0.15	0.01	5.6	0.2	0.9	0.0	0.20	0.05	-
	F.Up.Age	14.23	379	3	11.0	0.5	0.54	0.10	0.46	0.02	8.6	0.3	0.7	0.6	0.38	0.08	-
Age reservoir	Age.1	14.62	95	8	32	2	3.9	0.3	0.71	0.05	24	1	15.4	0.6	1.39	0.00	15
	Age.2	16.70	20.4	0.2	57.5	0.7	6.2	0.9	1.10	0.20	39	1	17.2	0.6	2.29	0.01	11
	F.Do.Age	17.29	702	6	21	3	1.3	0.1	0.64	0.02	16	1	0.9	0.0	0.31	0.02	-

III.2.3.3. TP variation in relation to total element composition (Fe, Mn, Al, Ca and organic matter)

The sediments presented contrasting elemental (Al, Fe, Mn, Ca) composition according to their position along the Age complex continuum (Figure 43). Overall, reservoir sediments were richer than river sediments in regard of total Al, Fe, Ca and Mn contents, their mean concentrations in reservoirs were of 53 ± 19 , 33 ± 11 , 4 ± 1 and 0.9 ± 0.3 mg/g DW against 13 ± 6 , 10 ± 5 , 1 ± 0.4 , 0.5 ± 0.2 , mg/g DW in rivers sections, respectively. The variability of total Al, Fe, Mn and Ca contents in the sediments at the Age complex continuum scale was highly coupled with the grain size.

Sediments of Age complex continuum presented also a clear discontinuity in OM quantity (Tableau 14) (Figure 44) (Frémion *et al.*, 2016). Indeed, sediments accumulated in dam reservoirs were relatively rich in OM (19 ± 2 %, 8 ± 8 % and 16 ± 2 % for Champsanglard, Chézelles and Age reservoirs respectively) compared to the river sections (0.9 ± 0.3 % for all river sediments), except for F.Up.Cha.2 and F.Up.Ché samples, in which concentrations were closed to those observed in Chézelle reservoir.

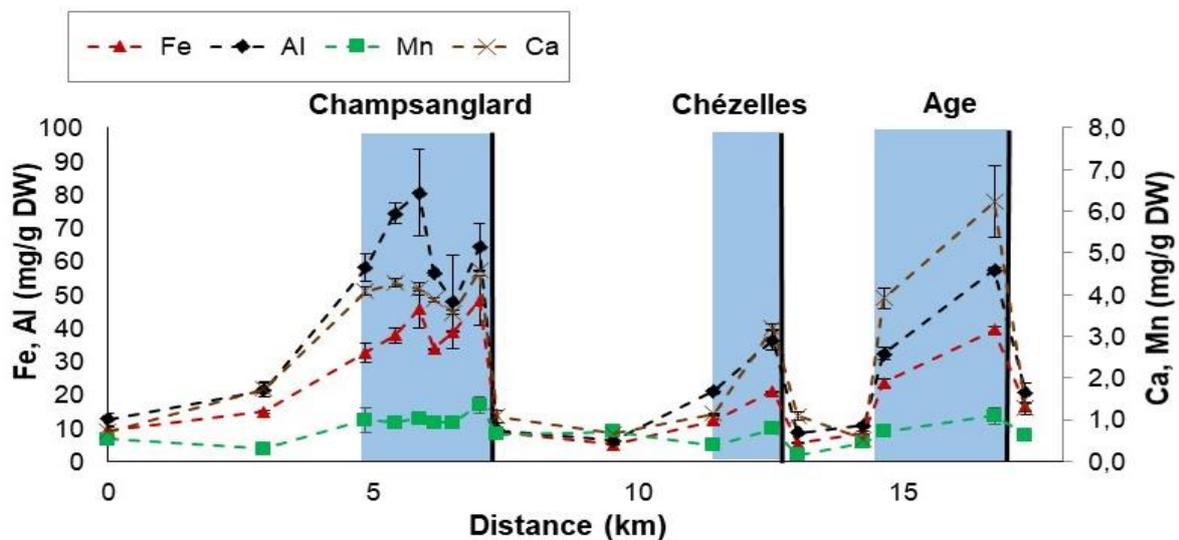


Figure 43: Evolution of total Fe, Al, Mn and Ca content (mg/g DW) in surface sediments along the Age complex continuum.

The C/N molar ratio of reservoir sediments (Tableau 14) ranged between 11 and 15, indicating a mixing OM origin between allochthonous and autochthonous sources (Mayer *et al.*, 2006; Ruban *et al.*, 1999). Usually, in the context of narrow reservoirs, OM origin changed from allochthonous to autochthonous going from the more river-like part of the reservoirs, to the more lacustrine zone, close to the dam (Kimmel & Groeger, 1984; Lucas *et al.*, 2015). Indeed, wider, less turbid, higher temperature in environments close to the dam are favourable to photosynthetic activity and thus primary production (Kimmel & Groeger, 1984). Whereas, narrow, turbid and dynamic river-like parts are supplied in OM by river and watershed streaming. The longitudinal OM variation was not clearly identified in our context, excepted for Age reservoir where C/N molar ratio decreased from 15 to 11 toward the dam.

Dissolved OM released from the reservoir sediments were characterized by higher HIX indexes reflecting the presence of more humified OM in the reservoirs comparing to rivers sediments, which may impact mineral surface reactivity face to P including their adsorption capacity (Figure 44).

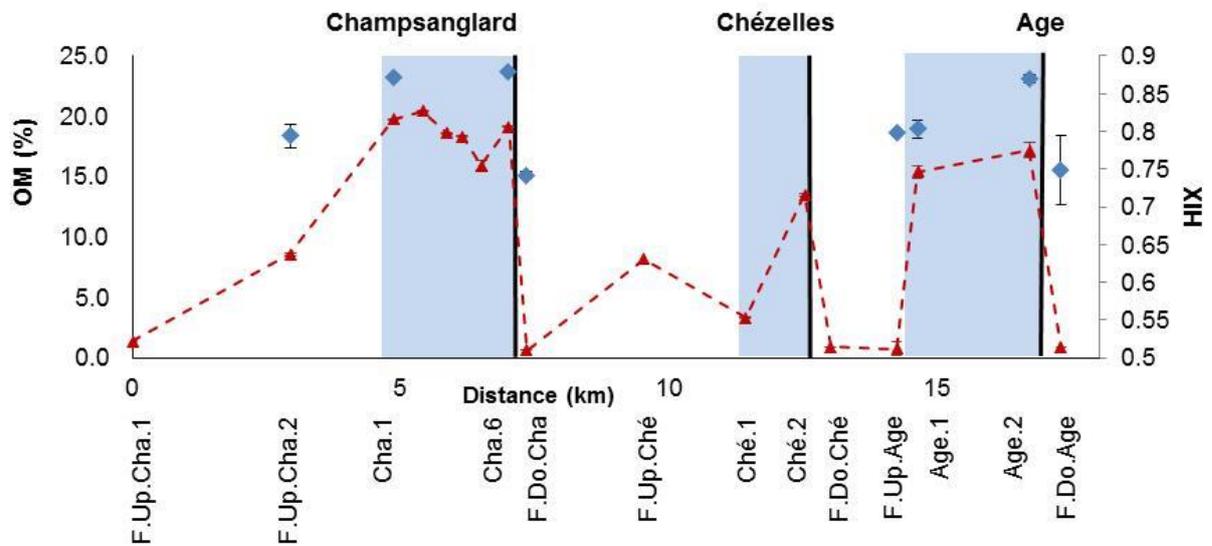


Figure 44: Evolution of organic matter (%) and humification index (HIX) in surface sediments along the Age complex continuum.

TP variation at the continuum scale was positively correlated with contents in Al ($R^2=0.83$), Fe ($R^2 = 0.91$), Mn ($R^2=0.75$), Ca ($R^2= 0.94$) and percentage of organic matter ($R^2=0.85$). The same correlations but at reservoir scale (3 reservoirs) were observed with Fe ($R^2=0.80$), Mn ($R^2=0.83$) and Ca ($R^2=0.85$). In Champsanglard reservoir, the correlation coefficient between TP and Ca, Mn, Fe, Al and OM was less significant (Figure 45). This indicated that correlation between total element do not allow to point out the main factors controlling TP variability in our context and in particular, at a smaller scale. For that, more investigations are required and in particular the study of P fractionation. The Fe/P ratio, often used as a suitable indicator of eutrophication risk (Jensen & Andersen, 1992; Ramm & Scheps, 1997; Geurts *et al.*, 2008) cannot be applied in our system as soon as the grain size and the mineralogy varied between studied sediments.

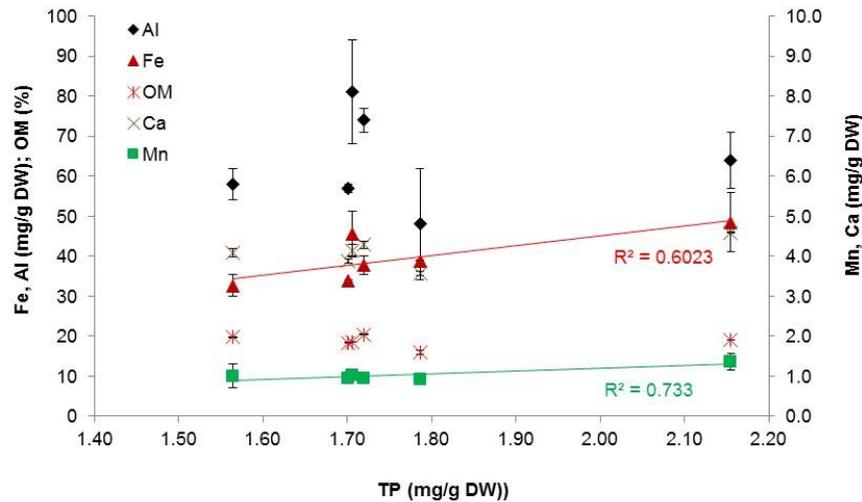


Figure 45: The content of TP in Champsanglard reservoir in function of total Al, Fe, Mn, Ca contents (mg/g DW) and OM (%).

III.2.3.4. Sedimentary P fractionation

To overpass variation in TP concentration throughout the continuum and to evaluate difference in P distribution, P fractionation results are presented in percentage of distribution relative to the sum of extracted P fractions in Figure 46-a and Figure 47-a.

Specific sedimentary P distributions were observed between reservoirs and river sections. Mean P fractionation of reservoirs and sediments were as follows (Figure 46-a):

- In reservoirs: P-Asc ($60 \pm 13\%$) > P-HCl ($9 \pm 9\%$) ~nrP-NAOH ($11 \pm 5\%$) >P-DB ($8 \pm 5\%$) ~rP-NaOH ($7 \pm 1\%$) ~ P-Res ($5 \pm 5\%$) > P-MgCl₂ ($0.5 \pm 0.3\%$)
- In river sections: P-HCl ($33 \pm 14\%$) ~ P-Asc ($25 \pm 10\%$) > P-DB ($10 \pm 3\%$) ~ rP-NaOH ($11 \pm 2\%$) ~ nrP-NaOH ($9 \pm 5\%$) ~ P-Res ($12 \pm 3\%$) > P-MgCl₂ ($1.2 \pm 0.4\%$)

In proportion, the distribution of sedimentary P in rivers was quite homogenous (Figure 46-a). However, differences in mean P distribution were observed between reservoirs. In all reservoirs, P-Asc was the main P fraction. In Champsanglard, the second fraction was nrP-NaOH. Going to downstream reservoirs, this nrP-NaOH fraction tended to less contribution to TP content, whereas P-HCl and P-DB increased (Figure 46-a).

Whether in river or reservoir parts, phosphorus was primarily associated to inorganic fractions (P-MgCl₂ + P-Asc + P-DB + rP-NaOH), which represented on average $82 \pm 5\%$ of total P extracted.

P extracted by MgCl₂ solution represents the P loosely adsorbed onto sediment particles through weak chemical bound. This fraction was negligible in all surface sediment of Age complex (inferior to 0.010 mgP/d DW or less than 1% of the total P extracted, (Figure 47-b), suggesting that they contained a very low portion of P immediately available for algae

growth (Rydin, 2000). Such low P-MgCl₂ concentrations can be explained by preferential P sorption onto reactive phases with higher sorption capacity (e.g. metals oxides). Indeed, low concentrations of P weakly bound (< 0.010 mg/g DW) were reported in reservoirs and lakes with high total content of Fe, Mn and Al (Van Hullebusch *et al.*, 2003; Q. Liu *et al.*, 2013, 2015).

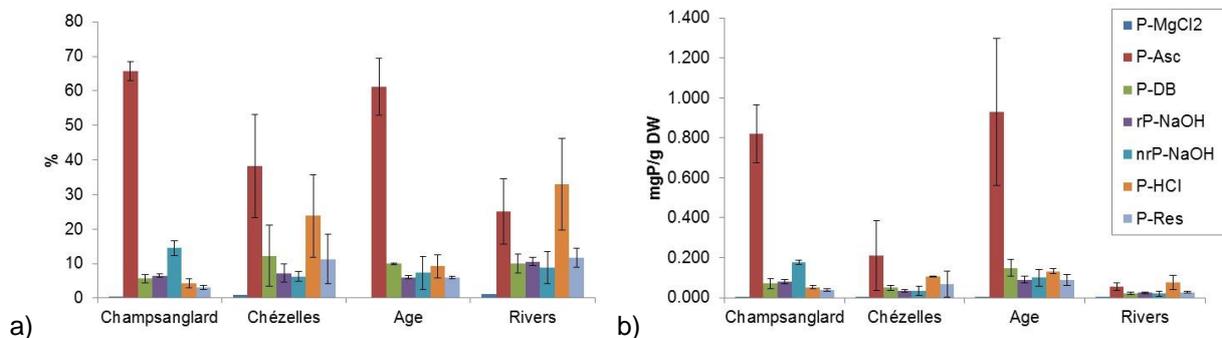


Figure 46: Mean content of P extracted in each reservoir and river section a) in percentage of distribution relative to the sum of P extracted and b) in mg/g DW.

Ascorbate extraction allows the reduction of the most reactive amorphous Fe/Mn-ox (Anschutz & Deborde 2016; Kostka & Luther 1994), and the release of associated P. This fraction reveals the Fe oxi-hydroxides reducible by micro-organisms (Hyacinthe *et al.*, 2006; Raiswell *et al.*, 2010). P-Asc was the main fraction of reservoirs sediments, supporting, in mean, almost 60% of extracted P, and was the second principal fraction in river parts (~ 25%). The predominance of Fe/Mn-ox bound P fractions in sediment is typical of siliceous watershed geological context (Lopez & Morgui, 1993; Ruban *et al.*, 1999). For example, the average proportion of P in bottom sediment of the Bort-les-Orgues dam reservoir, located at 140 km of the Age complex, was 59% non-apatite inorganic P, 25% organic P and 16% apatite P (Ruban *et al.*, 1999).

P-Asc in river did not presented clear longitudinal tendency (Figure 47-b). However, in each reservoir, P-Asc showed an important upstream to downstream positive gradient (Figure 47-b). In Champsanglard, Chézelles and Age reservoirs, this fraction increased respectively from 0.64 ± 0.01 to 1.12 ± 0.05 mg/g DW, 0.09 ± 0.01 to 0.34 ± 0.19 and 0.08 ± 0.01 to 1.20 ± 0.09 mg/g DW. It supported respectively 66%, 44% and 58% of the rise in TP concentrations.

In river and reservoir sediments, Fe-Asc content varied between 1.1 and 11.4 mg/g DW whereas Mn-Asc varied between 0.02 and 0.76 mg/g DW. Any correlation was highlighted between P-Asc and Mn-Asc, indicating that amorphous Mn oxy-hydroxides played a minor role in the distribution of P in our sediments. At the contrary, P-Asc was also closely linked with Fe-Asc content ($R^2 = 0.98$), attesting the sorption of P-Asc with amorphous Fe oxi-hydroxides. In reservoirs, significant correlations were observed between TP and Fe-Asc content ($R^2 = 0.96$)

and Fe-Asc and the percentage of silt ($R^2 = 0.86$). It allowed to conclude that the main factor affecting longitudinal TP variation in reservoirs was the P sorption or/and co-precipitation with amorphous Fe oxy-hydroxides accumulated in fine sediments.

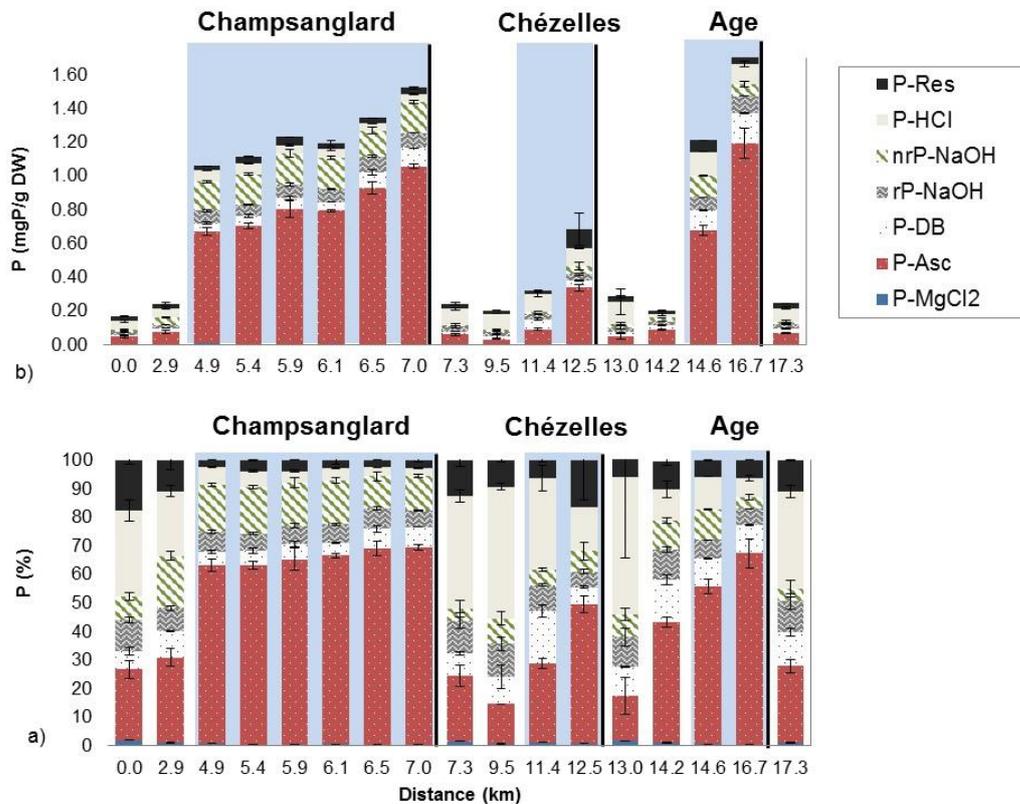


Figure 47: Spatial sedimentary P content in a percentage of distribution and b) mg/g DW along the fluvial continuum of Age Complex reservoirs. The blue area in background corresponds to reservoirs and white one to river sections.

In addition, at the continuum scale, Fe-Asc represented in mean 20 ± 5 % of total Fe and was well correlated with this last ($R^2 = 0.88$). However, at reservoirs scale (Champsanglard reservoir), this correlation became less obvious (e.g. Champsanglard, $R^2 = 0.54$), indicating that other processes inside the reservoir impacted the Fe-Asc content. Indeed, Fe oxy-hydroxides can be transported to the reservoirs from drained watershed (allogenic solid) or directly formed within the reservoir (authigenic solid). Authigenic formation of Fe oxy-hydroxides generally occurred at redox interface (oxic-anoxic boundary) by oxidation of previously reduced Fe. The Fe : Al molar ratio in sediment can be used to discriminate the origin (allogenic or authigenic) of Fe in sediment (Lopez *et al.*, 2006).

Longitudinal variation of Fe : Al molar ratios were observed only in Champsanglard reservoir, where it increased from 0.27 to 0.37, indicating the formation of iron oxy-hydroxides inside the reservoir, especially as we get closer to the dam. The correlation of Fe : Al and P : Al ratio in Champsanglard sediment displayed a strong relationship ($R^2 = 0.84$), more significant than total

Fe and TP contents relationship ($R^2=0.60$), confirming that increase of TP in Champsanglard reservoir was closely related to the formation of authigenic amorphous Fe oxy-hydroxides.

In all reservoirs, the mean Fe-Asc : P-Asc molar ratios were 5.3 ± 0.3 , (excepted for Ché.1 whose Fe-Asc : P-Asc molar ratio was 12) and corresponded to the low range of ratios observed in several continental margin and estuary sediments (Anschutz *et al.*, 2007; De Chanvalon *et al.*, 2016). Low values and variations of this ratio indicated the close saturation character of Fe oxi-hydroxides toward P in these systems.

P-BD corresponds to P bound to crystalline Fe/Mn-ox which are not reduced in environmental reductive conditions. In river sections, content in P-BD did not fluctuate throughout the fluvial continuum (Figure 47-b). In Champsanglard and Age reservoirs, P-DB concentrations increased longitudinally from 0.049 ± 0.007 to 0.109 ± 0.001 mgP/g DW and from 0.119 ± 0.003 to 0.178 ± 0.002 mgP/g DW, respectively (Figure 47-b). In the contrary, this content decreased in Chézelles, from 0.059 ± 0.007 to 0.042 ± 0.002 mgP/g DW. P-BD levels were almost two times higher in downstream reservoirs than in Champsanglard. The content of Fe-BD was less important than Fe-Asc and presented in mean 6.5 ± 0.7 % of total Fe. Molar ratios of Fe-BD/P-BD in reservoirs ranged between 8 and 28. These higher ratios than Fe-Asc : P-Asc can be explained by the lower surface specific area of crystalline Fe oxi-hydroxides. In addition, wide variation range might reveal that either crystalline Fe oxi-hydroxides were not saturated or that several types of oxides, with different sorption sites were present.

The rP-NaOH fraction support the P bound to Al oxi-hydroxides, which can be dissolved through competition reactions with hydroxide ions under high pH (Fytianos & Kotzakioti, 2005). This fraction was constant in river section. In Champsanglard reservoir, it did not indicate any clear longitudinal tendency whereas it increased of about 1.2 times toward the dam in Chézelle and Age reservoirs. This fraction in these two last reservoirs was correlated with total Al amount in sediment only at $R^2 = 0.66$.

The nrP-NaOH fraction evaluates P associated to OM. In Champsanglard reservoir, nrP-NaOH content was in mean of 0.177 ± 0.012 mg/g DW ($14 \pm 3\%$) and was 2 times higher than in Chézelles and Age reservoirs (0.033 ± 0.024 mgP/g DW ($6 \pm 2\%$) and 0.099 ± 0.043 mgP/g DW (7 ± 5 %), respectively).

P-HCl revealed P associated to Ca phases, such as apatite or CaCO_3 compounds, represented an important fraction bearing P in sediments of the Age complex continuum, particularly in river sections. At the opposite to P-Asc, this fraction was negatively correlated with content of silt ($R^2 = 0.74$). Negative linear regression relationships between P-Asc and P-HCl fractions (Figure 48) in river and reservoir sediments indicated that the distribution of P

toward these two fractions was mineralogy and/or grain size dependent, which was consistent with results from Liu *et al.* (2015). Grain size was therefore the main parameter explaining the differences in composition observed between river and reservoir sediments.

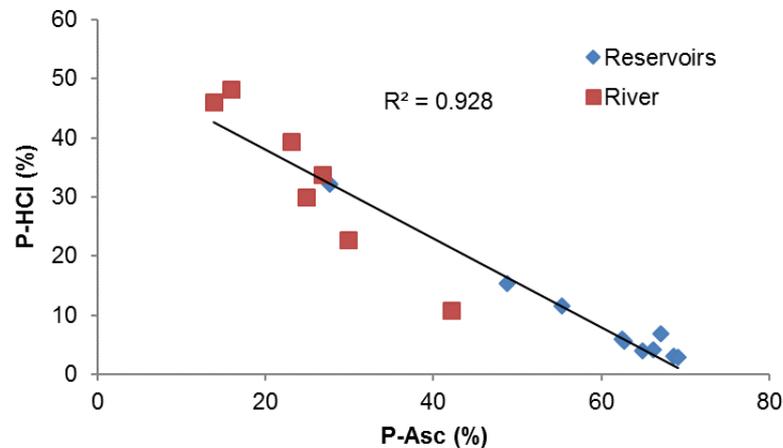


Figure 48: Linear regression relationship between P-Asc and P-HCl fractions expressed in percentage of total P extracted in sediments from the Age complex.

Residual P was mainly composed of highly refractory OM and stable P phases. The content of P extracted in P-Res fraction increased longitudinally in Chézelles and Age and stayed constant in Champsanglard. Close to the dam, P-Res concentrations were almost 3 times more important in downstream reservoirs (0.11 ± 0.09 mgP/g DW and 0.109 ± 0.001 mgP/g DW, respectively in Chézelles and Age) than in Champsanglard (0.040 ± 0.008 mg/g DW).

Looking now more in details variation in proportion of P fractionation longitudinal, it appears that in rivers, proportion of P-HCl just after each dam increased compared to these observed in F.Up.Cha1 and F.Up.Cha.2, in relation with grain size increase. Since P-HCl present a permanent P trap in sediment (Gonsiorczyk *et al.*, 1998), it suggests that higher grain size particle observed just after each dam tend to get P trapped in a more permanent way.

In Champsanglard reservoirs, results indicated that, in proportion, longitudinal P distribution was nearly homogenous, which was not the case in the two downstream reservoirs. Indeed, in Champsanglard, P-Asc content increased of 6%, in proportion, toward the dam, against 21% and 12% in Chézelles and Age respectively. Moreover, in comparison to Champsanglard, in Chézelles and Age reservoirs, in proportion, contributions of P-DB, P-HCl and P-Res were more important. These differences could be due to higher D_{50} in sediments in the upstream parts of these two reservoirs ($> 90 \mu\text{m}$) than in Champsanglard.



III.2.3.5. Predicting the phosphorus mobility in sediment: Bioavailable phosphorus

The sum of weakly bound P (P-MgCl₂), P association to amorphous Fe/Mn-ox (P-Asc) and organic P (nrP-NaOH) is commonly defined as the quantity of the most bioavailable sedimentary P (BAP) (Hupfer *et al.*, 1995). Indeed, under anaerobic conditions, P-Asc is released through the reductive dissolution of reactive Fe/Mn-ox and thus was considered as highly mobile pool of P in anoxic environments, whereas organic P could be released during micro-organism mineralization process. Other fractions, rP-NaOH, P-HCl and P-Res were attributed to a more permanent burial. Indeed, rP-NaOH was not considered as a potentially mobile fraction in our study context, where pH in water overlaying sediment never exceeds 7.5 (field work measurement, data not showed). P-HCl is assumed to reveal P associated to Ca phases, such as apatite, which is very insoluble in surface water (Williams *et al.*, 1976). And as said before, P-Res presents highly refractory OM and stable P phases.

Then, the quantity of potentially BAP were in mean in Champsanglard, Chézelles and Age, respectively, of 1.0 ± 0.2 mgP/g DW, 0.25 ± 0.20 mgP/g DW and 1.3 ± 0.3 mgP/g DW (e.g. 57%, 31%, 56% of TP respectively). As supported by longitudinal P-Asc increase close toward dam, BAP content got higher close to the dam in each reservoir. In addition, excepted in the case of the mesotrophic Lake Erken (Rydin 2000), potentially BAP values observed in Champsanglard and Age were significantly higher compared to those obtained in previous studies from reservoir and lake systems (Liu *et al.*, 2015, 2013; Ran *et al.*, 2016; Zhu *et al.*, 2013), and even for system geographically closed and with the same geological catchment (Van Hullebusch *et al.*, 2003). However, once BAP contents were reported to the TP concentrations, values were similar to these observed in case study of mesotrophic to moderately eutrophic systems (Liu *et al.*, 2015, 2013; Rydin, 2000).

The mean BAP content in rivers was 0.08 ± 0.03 mg/g DW, representing 26% of TP, indicating that potentially mobilized P in river sections was more than 10 times less important than in Champsanglard and Chézelles reservoirs. Indeed, part of P linked to less potentially mobilized fractions was more important in rivers.

III.2.4. Conclusion

To conclude, TP contents in reservoirs were 5 times higher than concentrations observed in river sections. Longitudinal variation in TP concentration, increasing toward each dams, were negatively correlated with grain size. In addition, significant difference in P distribution between river and reservoirs sections were highlighted: a positive correlation between P-HCl content and grain size and negative correlation between P-Asc and grain size were observed respectively. In all surface sediments, P was mainly associated to inorganic fractions.



In reservoirs, the association of P to amorphous Fe oxi-hydroxides accumulated in fine particles was the main parameter explaining longitudinal TP variations. Fe oxi-hydroxides could be either allogenic or authigenic. In river sections, presence of dams allowed the increase of P-HCl fractions, and then the association of P to more stable fractions.

In addition, the presence of dam-reservoirs allowed the accumulation of sediments with content of BAP 10 times higher than in rivers sections. The increase of BAP toward the dam, with higher temperature and less turbidity, made this environment favorable to primary production and cyanobacterial bloom, suggesting that P internal load concern was even more important close to the dam.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors thank François Bordas, Yoann Gérard, Patrice Fondaneche, Karine Cleries, and Emmanuelle Ducloux for their contributions to this study.

FUNDING SOURCES

This work was supported by a grant from the Research Chair ‘Large Dam Reservoirs and Water Quality’ (<http://fondation.unilim.fr/chaire-grqe>), fully funded by EDF and the Partnership Foundation of the University of Limoges.

SUPPLEMENTARY INDEX



Table 1: Phosphorus content in each fraction (mg/g DW) and standard deviation (SD) in surface sediments along the Age complex continuum

Location	Sample name	P-MgCl ₂ (mg/g DW)		P-Asc (mg/g DW)		P-DB (mg/g DW)		rP-NAOH (mg/g DW)		nrP-NAOH (mg/g DW)		P-HCl (mg/g DW)		P-Res (mg/g DW)	
		content	SD	content	SD	content	SD	content	SD	content	SD	content	SD	content	SD
	F.Up.Cha.1	0.003	0.000	0.042	0.005	0.011	0.002	0.019	0.002	0.014	0.003	0.051	0.006	0.030	0.002
	F.Up.Cha.2	0.002	0.001	0.073	0.008	0.023	0.001	0.020	0.002	0.044	0.002	0.055	0.004	0.026	0.008
Champsanglard reservoir	Cha.1	0.007	0.000	0.66	0.03	0.049	0.007	0.08	0.006	0.174	0.009	0.064	0.002	0.027	0.000
	Cha.2	0.004	0.000	0.70	0.02	0.056	0.010	0.07	0.005	0.18	0.01	0.062	0.004	0.043	0.002
	Cha.3	0.005	0.000	0.80	0.05	0.07	0.01	0.08	0.008	0.19	0.01	0.050	0.004	0.048	0.001
	Cha.4	0.005	0.000	0.79	0.01	0.052	0.001	0.08	0.003	0.184	0.003	0.050	0.004	0.03	0.02
	Cha.5	0.005	0.000	0.92	0.03	0.10	0.02	0.09	0.008	0.15	0.02	0.042	0.001	0.034	0.000
	Cha.6	0.003	0.000	1.05	0.01	0.109	0.001	0.09	0.002	0.182	0.002	0.044	0.003	0.040	0.008
	F.Do.Cha	0.004	0.000	0.06	0.01	0.019	0.002	0.028	0.006	0.010	0.006	0.095	0.005	0.031	0.005
	F.Up.Ché	0.001	0.000	0.028	0.001	0.019	0.008	0.023	0.005	0.018	0.010	0.093	0.002	0.019	0.001
Chézelles reservoir	Ché.1	0.003	0.000	0.088	0.006	0.059	0.007	0.03	0.002	0.017	0.007	0.102	0.014	0.020	0.002
	Ché.2	0.005	0.000	0.33	0.02	0.042	0.002	0.04	0.005	0.050	0.005	0.105	0.003	0.11	0.09
	F.Do.Ché	0.003	0.000	0.04	0.02	0.028	0.001	0.028	0.008	0.022	0.006	0.13	0.08	0.029	0.007
	F.Up.Age	0.003	0.001	0.084	0.004	0.030	0.004	0.021	0.002	0.021	0.004	0.022	0.006	0.020	0.003
Age reservoir	Age.1	0.005	0.000	0.67	0.03	0.119	0.003	0.078	0.002	0.130	0.004	0.140	0.001	0.069	0.001
	Age.2	0.005	0.000	1.190	0.090	0.178	0.002	0.101	0.000	0.069	0.002	0.12	0.02	0.109	0.001
	F.Do.Age	0.002	0.000	0.065	0.006	0.029	0.004	0.026	0.007	0.011	0.008	0.083	0.005	0.027	0.001



III.3. Phosphorus adsorption capacity of sediments throughout the Age complex continuum: modelling and implication for P release assessments

III.3.1. Introduction

One of the mechanism of P retention in lake and reservoir sediments is adsorption. The P adsorption capacity of sediments is dependent to sediment properties that are often related to sediment grain size and composition. Fine sediments generally get high content of Fe/Mn/Al oxy-hydroxides, organic matter or clay and then have commonly higher P sorption capacity (Sanyal & De Datta, 1991; Pant & Reddy, 2001). Thus, the investigation of sediment sorption characteristics is important in the interpretation of P exchange at sediment-water interface. For example an evaluation of equilibrium P concentration at zero net P adsorption (EPC_0) can indicate the potential dissolved P equilibrium for stream water (Klotz 1988; McDowell & Sharpley, 2001) and the evaluation of maximum adsorption capacity (Q_m) can indicate sediment P holding capacity (Shoja *et al.*, 2017).

The adsorption of P on sediment is involved by physisorption (outer sphere complex, through electrostatic and van der Waals weak forces) or chemisorption (inner sphere complex, through covalent bonding and ligand exchange process). Fast P adsorption mainly involved the physical sorption process (Zhang *et al.*, 2012) whereas slow P adsorption is due to fewer available active sites for P (Meng *et al.*, 2014). Phosphorus adsorption onto adsorbent is often described by Langmuir and Freundlich models and constant associated to these models improved knowledge about the reactivity of the adsorbents.

The objective of this study was to describe the capacity of P sorption onto sediments from Age complex continuum and to evaluate if the sediments can be a source or sink of P to the overlying water column in aerobic condition. The results could provide useful information for further sediment management.

III.3.2. Materiel and methods

III.3.2.1. Phosphate adsorption experiments

Phosphate adsorption experiments were conducted in triplicate on pre-washed (HCl 10% (v/v)) 250 mL dark glass flasks at $22 \pm 2^\circ\text{C}$ under a 150-rpm orbital stirring (KS 501 Digital) and with a solid/liquid ratio of 1/50 (2 g / 100 mL). Synthetic water used mimicked the reservoirs water composition and was composed of 5.40 Ca^{2+} mg/L, 1.56 Mg^{2+} mg/L, 8.58 K^+ mg/L, 9.20 Na^+ mg/L, 2.1 S-SO_4^{2-} mg/L, 1.1 N-NO_3^- mg/L, 8.52 Cl^- mg/L, 34.8 HCO_3^- mg/L. The ionic strength was of 0.0013 M and the pH of 6.8 ± 0.2 . The flasks were covered by performed Parafilm® to avoid evaporation. Suspension were monitoring to ensured that solution stayed oxygenated (Oximeter HACH HQ-30d flexi), with a stable pH and ionic strength (CRISON GLP22 pH meter with CRISON 5221 probe). All solutions were prepared daily, from a 100-

times concentrated synthetic water solution and a KH_2PO_4 solution of 1 gP/L, to adjust P concentration.

III.3.2.2. Phosphate adsorption kinetics

Phosphorus adsorption kinetics were performed on F.Up.Cha.2 and Cha.6 corresponding to the sediment-type for river and reservoir respectively. Applied DIP (P-PO_4^{3-}) concentration was of 1 mg/L for river sediment and of 5 mg/L for reservoir sediment experiments. Higher DIP concentration used for reservoir sediment was justified by lower D_{50} and higher expected adsorption capacity. At each sampling time (0.5, 1, 2, 4, 6, 8, 11, 24, 32 and 48h), 1 mL of solution was filtered at 0.45 μm (cellulose acetate membrane, LLG Labware) and DIP content was determined within the day by the Murphy and Riley (1962) method.

The adsorption kinetics were modelled using a pseudo first (Eq. 13) and a pseudo second order kinetic (Eq. 14) models as defined by Ho & Ofomaja (2006) and Huang *et al.* (2015).

$$\text{Eq. (13)} \quad Q_t = Q_e (1 - \text{Exp}(-k_1 t))$$

$$\text{Eq. (14)} \quad Q_t = \frac{K_2 t Q_e^2}{1 + K_2 t Q_e}$$

k_1 is the first-order kinetic constant (h^{-1}), K_2 is the second-order kinetic constant ($\text{g mg}^{-1} \text{h}^{-1}$), t is time (h), Q_t and Q_e are the P adsorbed amount (mg g^{-1}) at time t and at equilibrium respectively.

The parameters of the models and the correlation coefficients were all calculated using a nonlinear regression method (Statistica 6.1).

III.3.2.3. Phosphate adsorption isotherm

Phosphates adsorption isotherms were performed on eight sediments: four sampled in Champsanglard (Cha.1, Cha.6) and Age (Age.1 and Age.2) reservoirs and four from river sections sampled in up and down flow of both dams (F.Up.Cha.2, F.Do.Cha, F.Up.Age and F.Do.Age). Phosphate concentration applied ranged for reservoirs sediment from 0, 2, 4, 8, 10, 15, 20 to 30 mg/L and for river sections from 0, 0.5, 0.75, 1, 2, 4, 6 to 10 mg/L. After 24h of equilibrium period, supernatant was filtered on 0.45 μm and DIP analyzed as described in II.4.2.1 section.

Phosphate adsorption isotherms were fitted using modified Freundlich and Langmuir model.

Freundlich model is expressed as followed (Eq. 15):

$$\text{Eq. (15)} \quad Q_e = k_F C_e^n$$

k_F ($\text{mg}^{n-1/n} \cdot \text{L}^{1/n} \cdot \text{g}^{-1}$) and n are Freundlich constants, C_e (mg/L) is the concentration in solution at the equilibrium and Q_e (mg/g) the P content adsorbed on sediment.



Native adsorbed phosphorus (NAP) can contribute to the adsorption or desorption processes and thus impact the sorption or desorption characteristics of sediments. Then, we used a modified Langmuir model, as described by Huang *et al.*, (2015) (Eq. 16) in which NAP content (in mgP/g) is taken into account in the evaluation of equilibrium phosphorus concentration (EPC_0 , mg/L) and the partitioning coefficient (K_p).

Q_m and Q_e are the maximum P sorbed and P uptake content at equilibrium (mg/g), respectively. Q_0^e and C_0^e correspond respectively to P uptake amount (mg/g) and concentration of DIP in solution at the equilibrium (mg/L), when initial concentration of DIP in the synthetic water is equal to 0 mg/L. K is the affinity parameter (L/mg).

$$\text{Eq. (16)} \quad Q_e = \frac{Q_m K C_e}{1 + K C_e} - \frac{Q_m K C_e^0}{1 + K C_e^0} - Q_e^0$$

The equilibrium phosphorus concentration (EPC_0) corresponds to an equilibrium state where no sorption and no desorption occur and was determined as follows (Huang *et al.*, 2015):

$$\text{Eq. (17)} \quad EPC_0 = \frac{NAP}{K(Q_m - NAP)}$$

The relative affinity of the solid phase and water phases for DIP (partitioning coefficient) K_p (L/g) is calculated according to Eq. 18.

$$\text{Eq. (18)} \quad K_p = \frac{NAP}{EPC_0}$$

As previously, the parameters of the models and the correlation coefficients were calculated using non linear regression (Statistica 6.1).

III.3.2.4. Desorption experiment

Sediments submitted to adsorption isotherm experiment with DIP concentrations of 10 mg/L for river sediments and 30 mg/L for reservoir sediment were used for desorption experiment. For that, after adsorption isotherm, sediments were centrifuged, washed with 100 mL of ultra-pure water, put in contact with synthetic water exempt of P and stirred (orbital shaker 130rpm). After 120 h (previously determined equilibrium time), DIP concentration was analyzed.

III.3.3. Results and Discussion

III.3.3.1. Adsorption kinetic study

Sorption kinetics have been performed on one reservoir sediment sample (Cha.6) and one river sediment sample (F.Up.Cha.2) (Figure 49). Table 15 presents the parameters of the two kinetic models tested (pseudo first and second order models) and regression coefficients, calculated from experimental data. For each sediment sample, the pseudo second order



kinetic model fitted better with experimental data ($R^2 \geq 0.984$). This indicated heterogeneity of sorption sites.

Table 15: Parameters of pseudo-first and second order kinetic models. Experimental conditions: S/L=1/50; DIP= 5 mgP/L and 1 mgP/L respectively for reservoir sediment (Cha.2) and for river sediment (F.Am.Cha.); pH = $6,5 \pm 0,2$; T = $20 \pm 2^\circ\text{C}$.

Sample	Pseudo 1 ^{er} order			Pseudo 2 nd order		
	k_1 (h ⁻¹)	Q_e (mgP/g)	R^2	k_2 (gP/mg/h)	Q_e (mg/g)	R^2
Cha.6	1.09 ± 0.44	0.031 ± 0.003	0.937	49 ± 15	0.033 ± 0.002	0.984
F.Up.Cha.2	1.4 ± 0.4	0.20 ± 0.01	0.973	10.8 ± 1.5	0.211 ± 0.004	0.997

During adsorption experiment, the pH and the amount of dissolved O₂ were constant at 6.5 ± 0.2 and 7.8 ± 0.1 mg/L respectively. Consequently, reductive dissolution of Fe-bearing minerals or phosphorus desorption related to pH variation was excluded.

Adsorption capacity was more than 6 times higher for reservoir sediment in comparison with river sediment. Higher sorption kinetic constant k_2 for sediment from river part indicated higher sorption velocity and therefore a possible reversible sorption. Considering both pseudo first and second order models, kinetic constants obtained were in the range of results obtained by Huang *et al.* (2015) for sediments from eutrophic lakes (k_1 from 1.58 to 3.31 h⁻¹ and k_2 from 8.62 to 18.72 gP/mg/h).

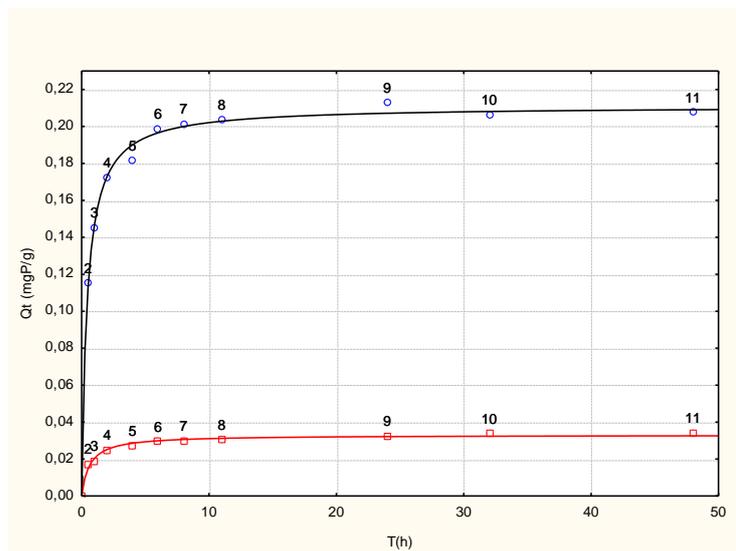


Figure 49: Sorption kinetic of Cha.6 (black line) and F.Up.Cha.2 (red line) sediments fitted using a pseudo second order kinetic model.

Main P sorption (38% for F.Up.Cha.2 and 58% for Cha.6) occurred within the first hour and then stabilized after 10 hours. Equilibrium adsorption kinetic duration of 24 h was then used for further isotherm adsorption experiments.

III.3.3.2. Adsorption isotherm study

Phosphate isotherms were similar in shape for the reservoir's sediment on one hand, and for river's sediment on another hand, except results obtained for the sediments from F.Am.Cha.2 which had an intermediate shape (Figure 50). The saturation was not completely reached for Champsanglard sediments.

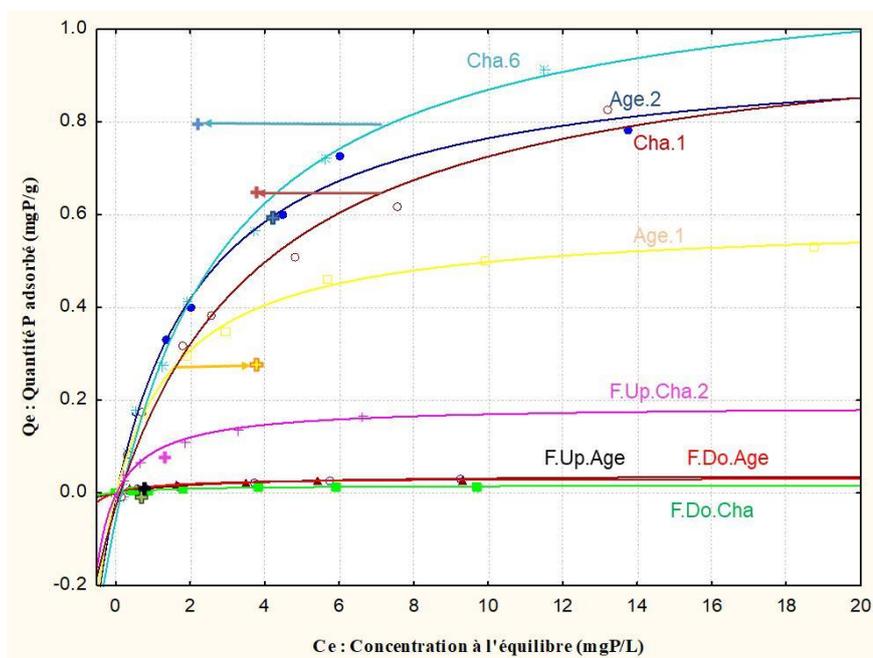


Figure 50: Phosphate adsorption isotherms. Curves indicate Langmuir Model fitting (24h, $T = 20 \pm 2^\circ\text{C}$). Cross point correspond to desorption experiment.

Both Freundlich and Langmuir equations fitted with experimental data, however higher correlation coefficients ($R^2 > 0.975$) were obtained with Langmuir model (Table 16), especially for reservoir sediments. Specific adsorption (chemisorption) was thus the main adsorption mechanism occurring with these sediments.

Table 16: Phosphate adsorption characteristics along the Age reservoirs complex, where Q_m is the maximum adsorption capacity (mgP/g DW), K the affinity parameter (L/mg), σ the uncertainties of each parameters. Experimental conditions: $S/L=1/50$; $\text{pH}=6.5 \pm 0.2$; $T = 20 \pm 2^\circ\text{C}$. Blue: reservoir samples; White: river samples.

Sample	Langmuir					Freundlich				
	Q_m (mgP/g)	σ	k_L (L/mg)	σ	R^2	n	σ	k_F (L/g)	σ	R^2
F.Up.Cha	0.194	0.024	0.9	0.4	0.989	0.55	0.12	0.074	0.013	0.971
Cha.1	1.05	0.22	0.25	0.14	0.983	0.6	0.2	0.205	0.060	0.967
Cha.6	1.22	0.13	0.32	0.11	0.991	0.45	0.21	0.27	0.12	0.891
F.Do.Cha	0.016	0.004	0.55	0.30	0.975	0.5	0.2	0.006	0.002	0.953
F.Up.Age	0.032	0.006	0.73	0.31	0.987	0.38	0.13	0.013	0.003	0.947
Age.1	0.59	0.05	0.56	0.09	0.998	0.35	0.14	0.22	0.07	0.933
Age.2	0.97	0.11	0.4	0.13	0.992	0.43	0.17	0.28	0.09	0.934
F.Av.Age	0.040	0.004	0.35	0.07	0.997	0.50	0.09	0.011	0.002	0.986

Concerning Freundlich model, similar n values were obtained for the various samples and they were in the same range as results obtained by Huang *et al.* (2015) (0.457 à 0.604). This could indicate similar affinity of DIP to the sorption sites of the various sediments. However, k_F values were far lower in river sediments in comparison with reservoir sediments. Huang *et al.* (2015) obtained k_F value in the same range (0.132 to 0.395 L/g) in sediment from eutrophic lakes. In river sediments, Wang *et al.* (2010) obtained k_F values from 0.0076 to 0.087 L/g (except one value of 0.147), in the same range as our results. K_F values pointed out higher DIP sorption capacity of reservoir's sediments than river's ones. This result was correlated with Q_m and K_L values.

Maximum adsorption capacity (Q_m) and affinity parameter constant (K_L , related to the bonding strength obtained) values were far higher in reservoir sediments than in river sediments. The Q_m and K_L values estimated for reservoir sediments were in the same range to those observed in eutrophic lakes (Table 17) and several synthetic adsorbents such as maghemite or magnetite (Sleiman *et al.*, 2016). The Q_m of reservoir sediments were however lower than Q_m estimated for common iron oxides and oxy-hydroxides, being from 1.75 to 25 for synthetic goethite and from 3.2 to 8.2 for lepidocrocite (Chitrakar *et al.*, 2006; Kim *et al.*, 2011; Ioannou *et al.*, 2013; Sleiman *et al.*, 2016).

Table 17: Synthesis of maximum adsorption capacities (Q_m), K_L and TP in sediment from reservoirs, lake and river reported in the literature.

Reference	System	Sediment pre-treatment	K_L (L/mg)	Q_m (mg/g)	TP in sediment (mg/g)
Zhou <i>et al.</i> , 2005	Lakes	Dried sediments	1.2 to 3.33	0.28 to 1.51	0.70 to 2.5
Wang <i>et al.</i> , 2005	Shallow lakes	Wet sediments	0.117 to 0.87	1.15 to 8.58	0.22 to 1.64
Huang <i>et al.</i> , 2015	Eutrophic lakes	Freeze-dried sediments	0.983 to 2.52	0.527 to 1.126	0.95 to 1.40
Zhang <i>et al.</i> , 2016	Buffer zone	Dried sediments (170°C)	0.71 to 1.43	0.11 to 0.23	
León <i>et al.</i> , 2017	Reservoirs	Dried sediments (60°C)	1.3 to 8.1	0.2 to 2.18	0.9 to 1.8
Present study	Reservoirs	Dried sediments (40°C)	0.25 to 0.56	0.59 to 1.22	1.39 to 2.29
Present study	Rivers	Dried sediments (40°C)	0.35 to 0.9	0.032 to 0.194	
Dong <i>et al.</i> , 2011	Lakes	Freeze-dried	1.04 to 35.54	0.142 to 0.377	0.44 to 0.6
McDowell & Sharpley, 2001	River	Wet sediments		0.241 to 0.259	0.281 to 417
Wang & Pant, 2010	River	Wet sediments	0.16 to 17.71	0.081 to 0.476	0.183 to 0.867

In reservoirs, calculated Q_m were greater in front of the dams, as finer particle with higher specific surface were accumulated there. The value observed in the first reservoir



(Champsanglard) was higher (1.22 ± 0.07 mgP/g DW) than in the last reservoir, Age (0.97 ± 0.04 mgP/g DW).

Maximum adsorption capacity estimated for the reservoir sediments indicated, that under oxic conditions and even considering their elevated initial TP content, sediments are still able to trap DIP. The sediments in Cha.1, Cha.6, Age.1 and Age.2 were able to trap respectively 68%, 57%, 42% and 42% of their initial TP content. Molar ratios of Fe-Asc : P-Asc around 5 in reservoir sediments were low but did not indicate complete saturation of amorphous Fe oxi-hydroxides. This suggests that more P could still be trapped onto this fraction. Surprisingly, these values indicated that within Champsanglard, the upstream sediment (Cha.1) with lowest specific surface area still had the most important DIP adsorption capacity relative to its initial TP content (68%).

In river sections, Q_m were in mean 13 times lower, ranged between 0.16 to 0.194 mgP/g. Comparing to values obtained for river bed study adsorption (McDowell & Sharpley 2001; J. Wang & Pant 2010), Q_m were low for all river surface sediments after the first dam. The maximum adsorption capacity of river bed sediments relative to their initial phosphorus content represented 42%, 7%, 8% and 13% for F.Up.Cha.2, F.Do.Cha, F.Up.Age and F.Do.Age respectively.

Considering all studied sediments, correlation between Q_m and D_{50} indicated that they were linked by a function of puissance ($Q_m = 60.77 D_{50}^{-1.17}$, $R^2 = 0.92$), suggesting also a close correlation with sediment main chemical composition. Indeed, a close correlation was pointed out between total Fe ($R^2 = 0.92$) and Al ($R^2 = 0.97$) contents, as highlighted by several studies (McDowell & Sharpley, 2001; Wang & Pant 2010; Wang *et al.* 2005; Zhou *et al.*, 2005).

At the entrance of continuum, before Champsanglard reservoir (F.Up.Cha.2), the native adsorbed P (NAP) content was 3 $\mu\text{g/g}$, whereas in other river sections it was negligible (Figure 51). The NAP content was highest in Champsanglard reservoirs, up to 59 $\mu\text{g/g}$ whereas it was only 7 $\mu\text{g/g}$ in Age (Table 18). NAP was thus higher in reservoirs and decreased along the continuum. This was expected as NAP largely depends on sediment grain size (Meng *et al.*, 2014) and in the reservoirs, finer particles were accumulated comparing to free-flow river sections. These NAP results were correlated with Q_m levels.

III.3.3.3. Equilibrium phosphorus concentration

To evaluate whether if the sediment can act a P source or sink of P to the water column, the sediment equilibrium P concentration (EPC_0) was estimated (Li *et al.*, 2013). If sediment EPC_0 was approximately equal to the water DIP concentration, then equilibrium is reached between the sediment and water column. If the EPC_0 is superior to DIP in water, the sediment is supposed to adsorb DIP (role of sink) and if the EPC_0 is inferior than DIP in water, the

sediment could release P by desorption (role of source) (Langmuir, 1997; Kunishi *et al.*, 1972). The EPC_0 obtained in Champsanglard reservoir (from 123 to 161 $\mu\text{g/L}$) was greater than in Age reservoir (17 $\mu\text{g/L}$) (Figure 51).

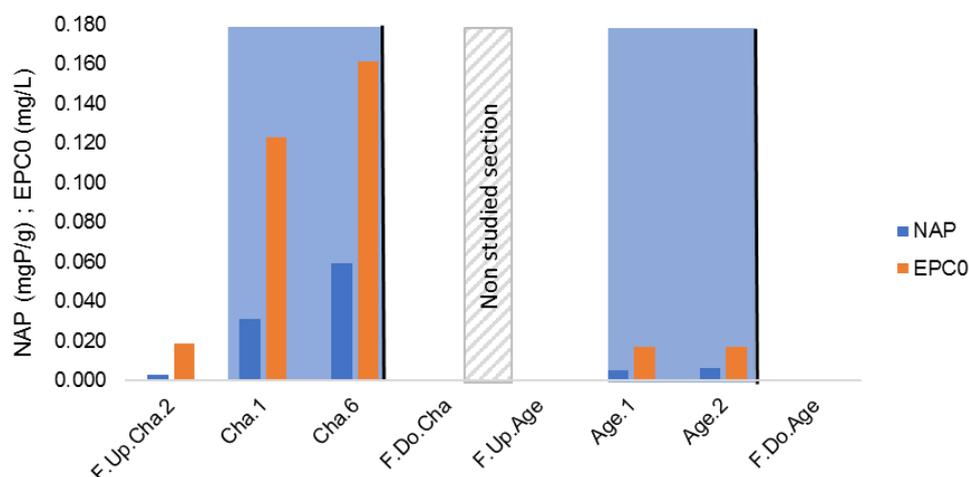


Figure 51: Evolution of native adsorbed P (NAP, mgP/g) and equilibrium P concentration at zero net P sorption (EPC_0 , mgP/g) along the Age complex continuum.

According to fieldwork monitoring (IV.2.1.1), DIP concentration in deep water of Champsanglard reservoir was generally lower ($< 50 \mu\text{g/L}$) than $EPC_{0\text{Champsanglard}}$. DIP may exceed EPC_0 only during rare events (e.g. after important algal bloom when the decomposition of P-bearing organic matter is high). Then, sediments from Champsanglard reservoir can be qualified as a permanent source of P by desorption and diffusion to the water column. In Age reservoirs, DIP concentrations in deep water were not monitored. However, low EPC_0 values suggested that Age reservoir sediment could play both role of source and sink of P to the water column under aerobic conditions. The EPC_0 estimated for dam reservoir sediments were in the same range of values observed in different eutrophic lakes and reservoir contexts Table 18.

Table 18: Native adsorbed P (NAP), equilibrium P concentration at zero net P adsorption (EPC_0) and relative affinity of the solid phase and water phase for phosphates (K_p) in the sediments from various water systems. ND- non-detected.

Reference	System	NAP (mg/g)	EPC_0 (mg/L)	K_p (L/g)
Zhou <i>et al.</i> , 2005	Lakes	0.12 to 0.38	0.025 to 0.119	0.367 to 3.2
Lukaswsa <i>et al.</i> , 2013	Eutrophic lake	0.005 to 0.0232	0.00185 to 0.0223	0.70 to 2.7
Huang <i>et al.</i> , 2015	Eutrophic lakes	0.015 to 0.077	0.027 to 0.116	0.51 to 1.015
Zhang <i>et al.</i> , 2016	Buffer zone	0.0008 to 0.0245	0.052 to 0.1071	0.099 to 0.3
Leon <i>et al.</i> , 2017	Reservoirs	0.002 to 0.025	0.036 to 0.107	0.024 to 0.389
Present study	Dam reservoirs	0.006 to 0.059	0.017 to 0.159	0.26 to 0.38
Wang <i>et al.</i> , 2010	River	0.3 to 65.6	0.004 to 0.73	0.023 to 0.146

Tye <i>et al.</i> 2016	River		0.61 to 1.69 ($\mu\text{m/L}$) 0.019 to 0.052	
Present study	River	0 to 0.003	0 to 0.018	ND and 0.17
Perkins & Underwood, 2001)	Eutrophic reservoir		0.01 to 0.020	

Surprisingly, the EPC_0 observed before Champsanglard reservoir (F.Up.Cha.2) showed the same value ($19 \mu\text{g/L}$) than $\text{EPC}_{0\text{Age}}$, although main sediments characteristics and chemical composition differed. Other river sediments between and after dams exhibited negative EPC_0 values, indicating a role of P sink of river sediments (McDowell & Sharpley, 2001).

Positive correlation between EPC_0 and DIP in water has been demonstrated and indicated that sediments can have a controlling influence on the amount of DIP in water (Klotz, 1988; McDowell *et al.*, 2003). Moreover, the sediments with higher EPC_0 have a higher potential to release P (Agudelo *et al.*, 2011). Important differences in EPC_0 observed along continuum indicated that the sediments accumulated in dam reservoirs can represent an important P source and could maintain a greater dissolved DIP concentration in overlying water comparing to the free flow river section.

Higher K_p values for reservoir sediments reflected their higher affinity for P than river sediments. Reservoir sediments K_p values were however in the lower range level in comparison with literature data. This could be explained by the initial higher TP content of our reservoir sediments.

III.3.3.4. Comparison of P desorption capacity of sediments

Additionally, desorption experiments were performed on sediments after previous adsorption experiment. Desorbed DIP amount were reported to the DIP previously adsorbed (Table 19). In addition, after calculation of the quantity of residual sorbed P (mgP/g DW), desorption results were reported to the isotherm adsorption (Figure 50; Ni *et al.*, 2017).

As observed for Champsanglard sediments, desorption results above isotherm adsorption line indicate that adsorbed DIP were adsorbed irreversibly through chemisorption. However, desorption results on or under isotherm adsorption line indicate reversible DIP adsorption through physisorption, as noticed for all others studied sediments. Thus, differences in sorption mechanisms are observed between sediments of cascade dam reservoirs. In addition, even if river sediments appeared as DIP sink considering EPC_0 , these last results showed that DIP uptake by river sediments was mainly reversible.

Table 19: Quantity (%) of desorption DIP after adsorption experiment and σ uncertainty.

Sample name	Distance (km)	Desorbed P quantity / adsorbed P quantity (%)	σ
F.Up.Cha.2	2.94	44.1	0.6
Cha.1	4.86	23.8	0.2
Cha.6	7	11.9	0.2
F.Do.Cha	7.34	156	4
F.Up.Age	14.23	91	8
Age.1	14.62	37	3
Age.2	16.7	26	2
F.Do.Age	17.29	82	9

III.3.4. Conclusion

Different types of DIP adsorption were pointed out throughout the Age Complex continuum.

The sediments (fraction < 2mm) accumulated in dam reservoirs were characterized by higher maximum adsorption capacity ($Q_m > 0.6$ mgP/g) than in river bed ($Q_m < 0.2$ mgP/g). Maximum adsorption capacity of sediments located in the upstream of the dam complex and in the first reservoir was far higher than in the sediments in the downstream. These results highlighted that, in aerobic conditions, Champsanglard and Age sediments were still able to retain up to 60% of their initial TP content, and mainly in a non-reversible sorption way (chemisorption). In contrast, P adsorption onto river sediments was principally reversible.

The equilibrium DIP concentration (EPC_0) estimated for reservoir sediments were higher than for river sediments. In the first reservoir (Champsanglard), the EPC_0 was ten times higher than for the third one (Age). From that, and according to fieldwork monitoring, we pointed out the permanent role sediment as a source of P to the water column in Champsanglard reservoir. For DIP concentration inferior to 0.1 mg/L, which is the concentration required to good and very good class of water quality (French Order from 27 July 2015), Age sediment reservoir would play a role of P sink. Results also pointed out that river sediments always act as sink of DIP in aerobic conditions.

Results obtained for Champsanglard and Age reservoir sediments (decrease of TP content, EPC_0 and P sorption capacity) and for river sections, showed a significant impact of successive dams on the reactivity of sediments in regard to P.

III.4. Résumé et conclusion

La présence du complexe de l'Age permet l'accumulation de particules fines (25 à 190 μm) dans chacun de ses trois barrages, les granulométries diminuant à l'approche des barrages. Par conséquent, la présence de sédiments plus grossiers est observée dans les parties fluviales avalées.

Dans chacun des réservoirs, les sédiments accumulés possèdent de fortes teneurs en TP ($1,59 \pm 0,51 \text{ mgP/g}_{\text{sec}}$) et sont riches en Fe, Mn et Al, MO (respectivement : $33 \pm 11 \text{ mg/g}_{\text{sec}}$, $0,92 \pm 0,26 \text{ mg/g}_{\text{sec}}$, $53 \pm 19 \text{ mg/g}_{\text{sec}}$ et $15 \pm 7\%$) relativement aux rivières. Les teneurs moyennes en TP observées dans les rivières sont 5 fois moins importantes ($0,31 \pm 0,09 \text{ mg/g}_{\text{sec}}$) que celles de retenues et ne présentent pas de tendance spatiale.

Les concentrations en TP étaient plus élevées dans la première (Champanglard) et dernière (Chézelles) retenue, avec des teneurs atteignant plus de $2 \text{ mgP/g}_{\text{sec}}$ au droit des barrages, contre $1,10 \pm 0,20 \text{ mg/g}_{\text{sec}}$ pour Chézelles.

Au sein de chaque retenue, une augmentation moyenne de plus de $50 \text{ mgP/g}_{\text{sec}}$ du TP, de l'amont vers le barrage, a été mise en évidence, en lien avec la diminution de la granulométrie. Cette variation est également corrélée avec l'ensemble des teneurs totales en éléments majeurs constituant les sédiments.

D'importantes différences de distribution du P ont été mises en évidence entre les sédiments de rivières et de retenues. Dans les sections fluviales, le P était majoritairement associé aux fractions P-HCl ($33 \pm 14\%$, pourcentage relative à la somme du P extrait) et P-Asc ($25 \pm 10\%$). Dans les retenues, la fraction ascorbate représente $60 \pm 13\%$ du P extrait. En proportion, longitudinalement, la diminution de la fraction nrP-NaOH et l'augmentation du P-HCl constituent les différences majeures de fractionnement observées entre les retenues. Les fortes teneurs en P-Asc dans les retenues de barrage soulignent l'importance du potentiel d'oxydo-réduction dans la mobilité du P sédimentaire.

Au sein de chaque retenue, l'augmentation des teneurs en P-Asc vers le barrage explique l'augmentation des teneurs en TP observées. Les corrélations entre le Fe-Asc, P-Asc, TP et la granulométrie nous permettent d'affirmer que l'association du P avec les oxy-hydroxydes de Fe amorphes accumulés dans les particules fines est le paramètre majeur expliquant les variations longitudinales du TP.

Les différences de fractionnement induites par la présence de barrage permettent, dans les retenues, l'accumulation de sédiments de retenues possédant des teneurs élevées en phosphore potentiellement biodisponible (BAP, somme de P-MgCl₂, P-Asc, nrP-NaOH), en moyenne 10 fois plus élevés ($0,85 \pm 0,54 \text{ mg/g}_{\text{sec}}$) que celui des rivières ($0,08 \pm 0,03 \text{ mg/g}_{\text{sec}}$).



Malgré les fortes teneurs en TP des sédiments de retenues, l'étude de la capacité d'adsorption du P par les sédiments a permis de mettre en évidence, que leurs caractéristiques physiques et chimiques leur permettaient de fixer davantage de P en condition aérobie, principalement par chimisorption, entre 42 et 68% de leurs teneurs initiales en P. Dans le milieu naturel, ce rôle de puits résulte d'équilibre entre les teneurs en DIP dans le sédiment et dans l'eau située au-dessus des sédiments. Ainsi, la détermination de l'EPC₀ permet de conclure sur le rôle permanent de source du P des sédiments de la retenue de Champsanglard, tandis que les sédiments de la retenue de l'Age jouent très probablement, à la fois, un rôle de puits et de source en fonction des conditions physico-chimiques des eaux. Pour les sédiments de rivières, les résultats obtenus soulignent un comportement de puits vis-à-vis du P, mais par des liaisons majoritairement réversibles, ainsi leur interaction avec le phosphore présent dans les eaux semble très limitée.



Chapitre IV. Variations spatio-temporelles de la réactivité du phosphore sédimentaire et des caractéristiques physico-chimiques de la masse d'eau de la retenue de Champsanglard

IV.1. Introduction

Dans le chapitre 3, nous avons notamment mis en évidence l'évolution spatiale de la distribution du P sédimentaire en contexte de retenue, souligné le fort potentiel de mobilisation du P sédimentaire dans l'ensemble des retenues du complexe de l'Age et suggéré le rôle clef du potentiel d'oxydo-réduction dans la mobilité du P.

Dans ce chapitre, nous aborderons la notion de temporalité et nous nous attacherons à répondre aux questions suivantes :

- L'évolution saisonnière des paramètres physico-chimiques au sein de la colonne d'eau est-elle favorable à la mobilisation du P sédimentaire ?
- La distribution du P sédimentaire dans les sédiments de surface et le potentiel de mobilisation du P varie-t-il au cours des saisons ?
- Comment évolue la distribution du P en profondeur ? Quel est le rôle des couches sédimentaires profondes dans la mobilité du P sédimentaire ?

Pour atteindre ces objectifs, différentes analyses de caractérisation de la colonne d'eau et du compartiment sédimentaire ont été réalisées sur la retenue de Champsanglard, qui est la première retenue du complexe de l'Age.



IV.2. Profils physico-chimiques le long de la colonne d'eau

Au cours des saisons, les différences de température entre les eaux de surface et les eaux de fond génèrent une stratification thermique de la colonne d'eau liée. Cette stratification favorise l'isolement des eaux de fond et ainsi la stratification chimique (Pourriot & Meybeck, 1995). L'oxygène dissous des eaux de fond est consommé par la respiration de la biomasse hétérotrophe aérobie tandis que les eaux de surface sont approvisionnées en oxygène par les échanges avec l'atmosphère et par la photosynthèse réalisée par le phytoplancton. Lorsque la stratification perdure, la composition chimique des eaux dans l'épilimnion et l'hypolimnion diffère. En effet, l'hypolimnion est isolé des apports atmosphériques et sa composition chimique est sous l'influence des flux à l'interface eau/sédiment. La mise en place de conditions réductrices favorise la mobilisation d'éléments issus du sédiment tels que P, Fe et Mn. L'accumulation de composés réduits, comme l'ammonium, dans l'hypolimnion hypoxique crée un environnement toxique pour la faune piscicole (Itai *et al.*, 2012). De plus, l'accumulation de P dans l'hypolimnion présente un pool de P potentiellement mobilisable vers l'épilimnion. Ainsi, la stratification thermique au sein des retenues représente un enjeu pour les cycles biogéochimiques au sein de la colonne d'eau (Boehrer & Schultze, 2008) et la qualité des eaux de retenues (Munger *et al.*, 2017).

Le suivi de la masse d'eau de la retenue de Champsanglard a pour objectif de mettre en évidence l'évolution des paramètres physico-chimiques au cours des saisons et d'identifier si l'évolution de la teneur en oxygène et du pH peuvent être favorables à la mobilisation du P sédimentaire. Ce suivi permettra également de préciser d'une part le potentiel de stratification thermique et chimique de ce site, de voir son impact sur la dynamique du DIP et de mettre en évidence l'homogénéité ou non des caractéristiques physico-chimiques de la masse d'eau, longitudinalement.

Pour cela, la température, le pH, la teneur en O₂ et en chlorophylle a, ainsi que les concentrations en phycocyanine (pigments contenus dans les cyanobactéries) ont été suivis en différents points de la retenue, à différentes profondeurs et heures de la journée et au cours de quatre campagnes réalisées durant les quatre saisons (été 2016, automne 2016, hiver 2017 et printemps 2017). L'évolution de la chlorophylle a et des teneurs en phycocyanine permettront de faire le lien avec l'activité phytoplanctonique au moment des mesures. Les stations suivies correspondent aux points Cha.1, Cha.3 et Cha.6 (II ;2.1.1), (localisation amont, milieu et aval), qui possèdent respectivement des profondeurs d'environ 7 m, 8 m et 14 m. Les conditions d'ensoleillement et météorologiques de chaque campagne de mesure sont précisées dans le Tableau 20. Les profondeurs présentées sont dépendantes du marnage journalier et donc de la gestion de la retenue lors des mesures. Dans cette partie, les termes



amont, milieu et aval, feront toujours référence à une localisation au sein de la retenue de Champsanglard.

Tableau 20 : Conditions météorologiques des différentes campagnes de suivi des paramètres physico-chimiques de l'eau de la retenue de Champsanglard

Campagne	Heure lever soleil	Heure coucher soleil	Température moyenne de l'air (°C)	Météo
25-août-16	07h08	20h45	28	Ciel dégagé
25-nov-16	08h09	17h15	10	Ciel couvert
08-févr-17	08h08	18h10	10	Averses
16-mai-17	06h13	21h30	26	Ciel dégagé

IV.2.1.1. Température

Le 25 août 2016, l'épilimnion se développait sur un mètre d'épaisseur sur l'ensemble de la retenue (Figure 52). Cette couche était moins marquée durant la campagne du 16 mai 2017 et s'étendait entre 0,8 m et 1 m. Au cours de ces campagnes de mesures correspondant aux saisons chaudes, les variations de températures journalières observées dans l'épilimnion étaient de l'ordre de 3°C en août 2016 et 2°C en mai 2017. Les températures maximales des eaux de surface étaient relevées en fin d'après-midi et ont atteint 27,4°C en août 2016 et 22°C en mai 2017. Des différences importantes de température entre les eaux de surface et de fond ont été observées. Elles avoisinent 7,6°C en mai 2017 et 6,4°C en août 2016. Au cours de cette dernière campagne, la thermocline descendait jusqu'à 4 m de profondeur au niveau du point aval et à environ 2 m au milieu et en amont de la retenue. Le 16 mai 2017, la zone de transition était moins marquée du fait du réchauffement progressif des eaux de fond après l'hiver. Ces résultats soulignent l'établissement d'une stratification thermique et d'un hypolimnion stable à l'échelle de la retenue, au cours d'une journée de mesure.

En novembre 2016 et février 2017, les différences de températures entre la surface et le fond étaient au maximum de 0,5°C, reflétant une masse d'eau homogène, certainement favorisé par de forts débits entrants et sortants, en comparaison aux périodes estivales. Les températures au cours de ces campagnes ne descendaient pas en dessous de 5°C. Sur les trois années d'études de ce site, au cours de diverses campagnes, nous n'avons jamais observé de formation de glace en surface.

La fréquence de nos mesures ne permet pas de conclure sur la stabilité temporelle de cette stratification thermique et donc de classer ce lac artificiel selon le classement de Lewis (1983). Néanmoins, ces résultats tendent à souligner le profil monomictique de la retenue.



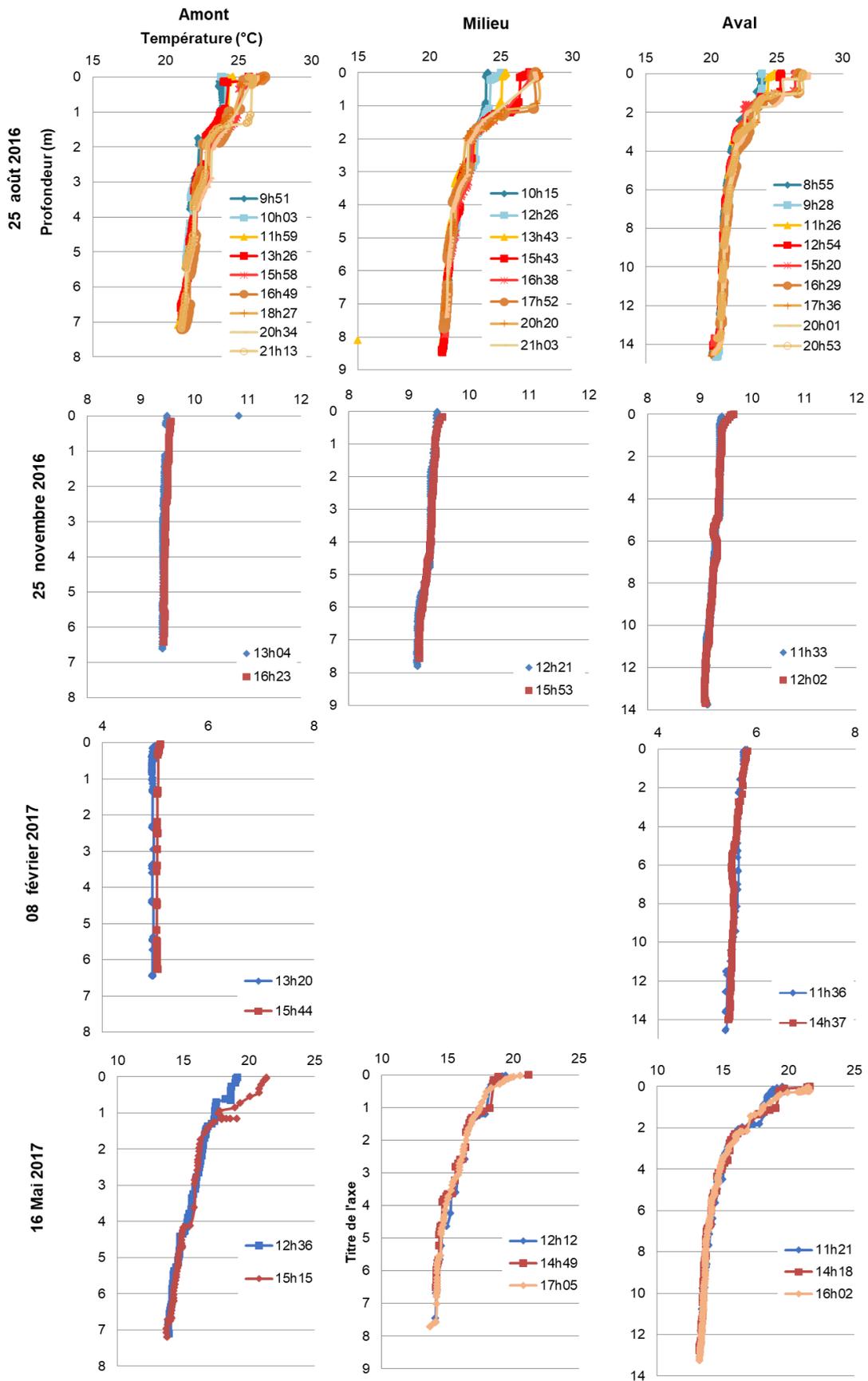


Figure 52 : Variations de la température le long de la colonne d'eau, pour les différentes stations de mesure dans la retenue de Champsanglard au cours des 4 saisons.

IV.2.1.2. Chlorophylle, phycocyanine et pH

Les conditions physico-chimiques en août 2016 et mai 2017 étaient favorables au développement de phytoplancton. Les teneurs en chlorophylles augmentaient jusqu'à la fin de la journée de mesure (Figure 54). Le 25 août 2016, le développement algal se manifestait principalement dans la zone comprise entre 1 m et 3 m de profondeur pour l'ensemble des stations suivies. Dans cette zone, les pics de concentrations en chlorophylle étaient approximativement de 10 µg/L. La présence de phycocyanine n'a pas été détectée. Au cours du suivi du 16 mai 2017, la production phytoplanctonique était plus intense et était maximale dans le premier mètre de la colonne d'eau, avec des concentrations en chlorophylle atteignant 48 µg/L en fin d'après-midi dans la zone centrale de la retenue. Au cours de cette journée, la présence de phycocyanine a été détectée sur les trois stations suivies, jusqu'à 3 µg/L (Figure 53). Au cours du mois de novembre 2016 et février 2017, les teneurs en chlorophylles a étaient plus faibles et respectivement en moyenne, de 3 µg/L et 7 µg/L.

Lors du suivi estival, le pH des eaux de surface (deux premiers mètres, Figure 55) a augmenté progressivement de 0,5 unité pH au cours de la journée, atteignant 8,4. Cette augmentation peut être expliquée par la consommation de CO₂ dissous due au développement de phytoplancton, qui a été mis en évidence par les fortes teneurs en Chla. Au printemps, la plage horaire des mesures ne met pas en évidence de variation journalière du pH des eaux de surfaces. Néanmoins, les valeurs de pH observées atteignaient 10, ce qui était en accord avec un développement de phytoplancton plus important qu'en août 2017. Le reste de la colonne d'eau n'était pas impacté par l'activité phytoplanctonique et le pH restait proche de 7.

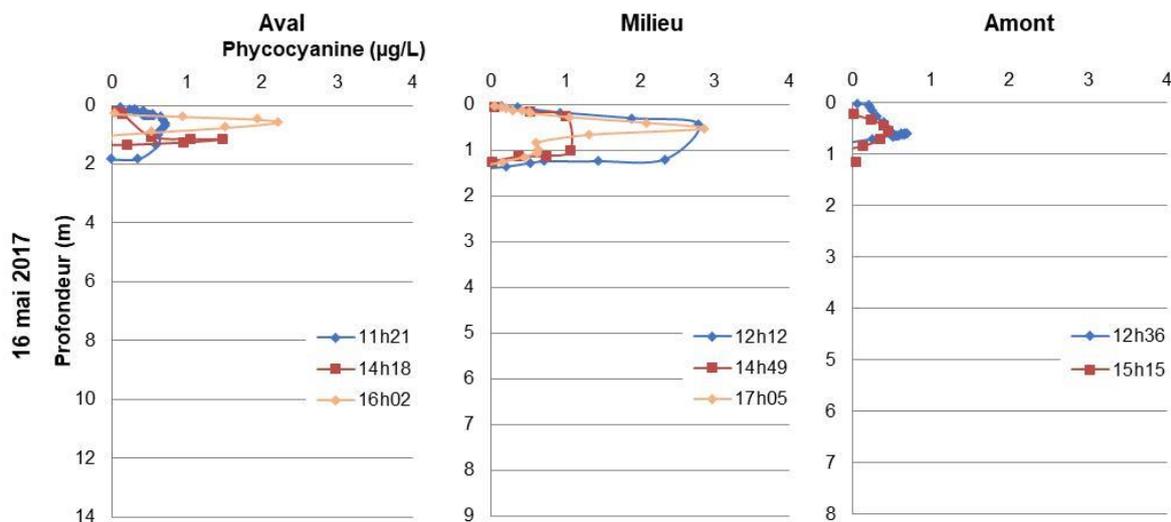


Figure 53 : Variations des teneurs en phycocyanine (µg/L) le long de la colonne d'eau, pour les différentes stations de mesure dans la retenue de Champsanglard le 16 mai 2017. La présence de phycocyanine n'a pas été mise en évidence durant les autres campagnes réalisées en août 2016, novembre 2016 et février 2017.

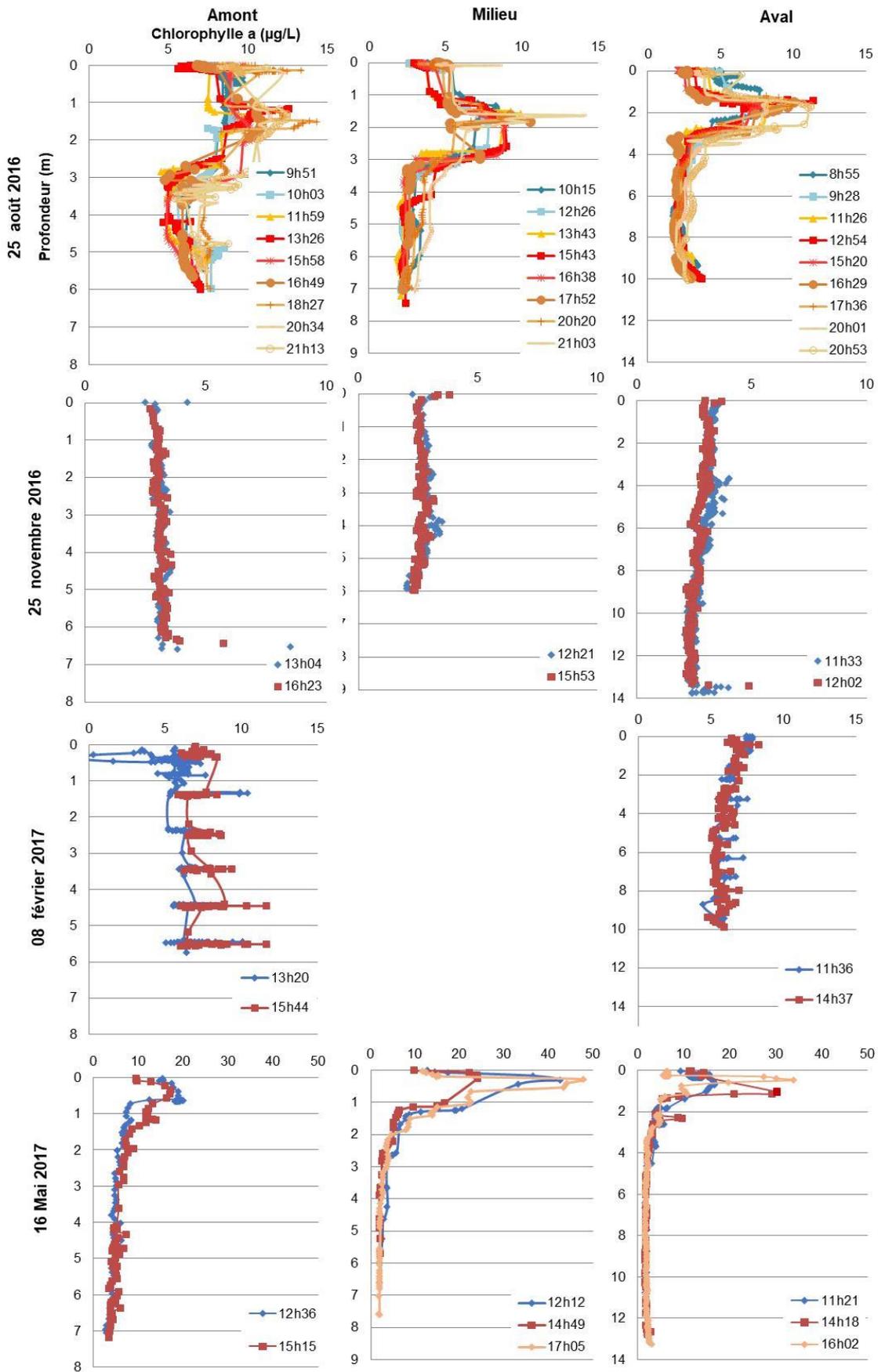


Figure 54 : Variations des teneurs en chlorophylle a ($\mu\text{g/L}$) le long de la colonne d'eau, pour les différentes stations de mesure dans la retenue de Champsanglard et à différentes saisons.



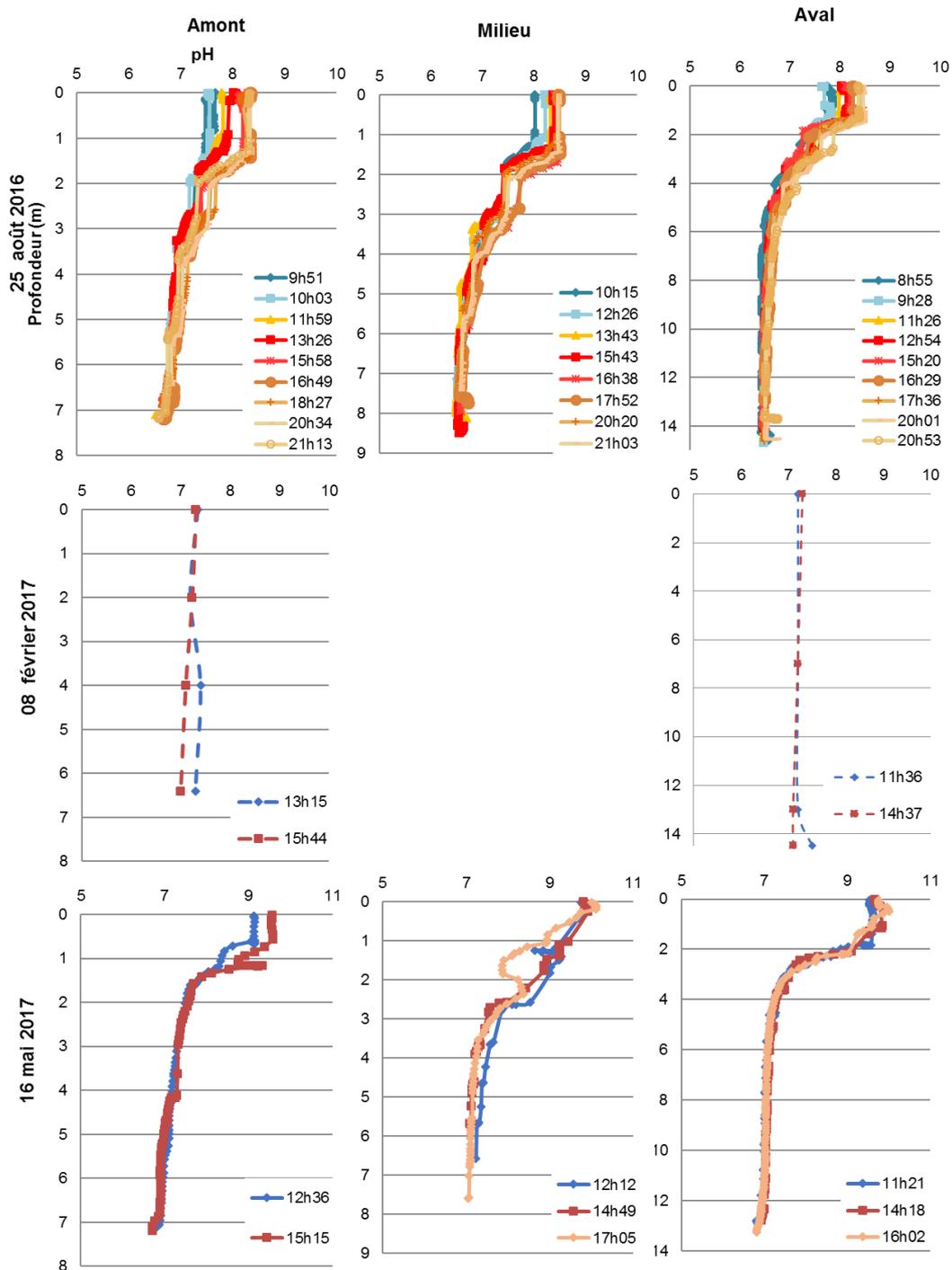


Figure 55 : Variations du pH le long de la colonne d'eau, pour les différentes stations de mesure dans la retenue de Champsanglard et à différentes saisons. Suite à un problème technique, les mesures de la campagne de nombre 2016 n'ont pas pu être effectuées. Les mesures réalisées en février 2017 sont issues de mesures effectuées sur des prélèvements ponctuels d'eau à différentes profondeurs.

IV.2.1.3. Concentration en oxygène dissous

Les concentrations en oxygène dissous dans l'eau dépendent de l'activité phytoplanctonique et de la dégradation de la MO par les décomposeurs. La stratification thermique de la masse d'eau en période estivale favorise le développement d'un gradient de



concentration en oxygène dissous dans la colonne d'eau nommé oxycline (Figure 56). Elle est présente dans l'ensemble des zones étudiées au cours des campagnes d'août 2016 et mai 2017.

Lors de la campagne du 25 août 2016, la production phytoplanctonique dans la zone euphotique permet la mise en place d'une première couche de 1,3 m d'épaisseur dans laquelle les teneurs en oxygène dissous sont constantes et voisines de 10 mg/L (110% de saturation) dans l'ensemble de la retenue (Figure 56). Le décalage en profondeur entre le pic d'oxygène dissous (1,3 m) et le pic de chlorophylle a (entre 1 et 3 m) est probablement dû au paramétrage d'un temps d'acquisition trop court ne permettant pas aux capteurs de se stabiliser. Celui-ci a été modifié pour les autres campagnes. Dans cette première zone (0 -1,3 m), les variations de concentrations en oxygène dissous au cours de la journée sont inférieures à 1 mg/L mais correspondent tout de même à une variation importante de la saturation entre le matin et le soir de 107 à 125%. Les valeurs les plus faibles sont observées le matin, ce qui s'explique par les réactions de photosynthèse qui s'inversent entre les périodes diurnes et nocturnes.

En dessous de cette première zone homogène, l'oxycline (zone caractérisée par un important gradient de concentration en oxygène dissous) est présente et d'épaisseur variable selon les sites. Son épaisseur, stable au cours de la journée, est de 3,5 m en amont, à 4,6 m au milieu et 5,1 m en aval. Dans cette zone, les teneurs en oxygène diminuent rapidement du fait de la respiration aérobie des organismes vivants conduisant à la minéralisation de la matière organique fraîche produite dans la zone euphotique. Dans la partie inférieure de cette couche, les teneurs en oxygène dissous restent inférieures à 6,5 mg/L (74% de saturation) d'oxygène en amont, 3,2 mg/L (27%) au centre et 2 mg/L (24%) en aval. Les teneurs minimales observées à la profondeur correspondante à la frontière entre l'oxycline et la zone sous-jacente sont de 4,4 mg/L (49%), 1,0 mg/L (12%) et 0,8 mg/L (8,5%), respectivement de l'amont vers l'aval. Ainsi, dans la partie aval de la retenue, la colonne d'eau est hypoxique (teneurs en O₂ < 2mg/L) dès 5,1 m de profondeur. Ce seuil correspond à la limite à partir de laquelle une forte mortalité des espèces piscicoles peut être observée. Ce seuil peut être plus élevé suivant la sensibilité des espèces.

En dessous de cette zone de transition une dernière couche est présente, dans laquelle les teneurs en oxygène diminuent lentement et progressivement jusqu'au fond. Cette zone représente plus d'un tiers de la colonne d'eau dans la partie aval de la retenue. Les teneurs minimales observées à proximité du compartiment sédimentaire sont respectivement de 4,42 mg/L, 0,31 mg/L et 0,16 mg/L en amont, centre et aval de la retenue. Ces faibles teneurs observées tout au long de la journée suggèrent la mise en place d'une zone anoxique, voire anaérobie au-dessus du sédiment durant la nuit. Les teneurs en oxygène dissous dans la



colonne d'eau de la partie amont restent supérieures à 3 mg/L, soulignant l'importance des apports d'oxygène par la rivière Creuse.

La même stratification de la colonne d'eau a été observée lors de la campagne de mai 2017 avec cependant une profondeur de l'oxycline moins importante. Elle s'étire entre 0,7 m et 1,6 m en amont, 1 et 2,6 m au centre et 1 et 4 m en aval. Au cours de cette journée, les teneurs en oxygène dissous pouvaient atteindre jusqu'à 19 mg/L dans les 10 premiers centimètres de la colonne d'eau, correspondant à une saturation de 204%. Avec une activité phytoplanctonique plus importante au cours de cette journée de mai 2017 comparée à la campagne d'août 2016, les teneurs en oxygène dissous dans la partie inférieure de la colonne d'eau étaient plus élevées (voisines de 9 mg/L). Cette observation peut s'expliquer par la différence de saison, en mai, d'une part les températures étaient moins élevées, d'autre part la dynamique saisonnière des espèces phytoplanctoniques fait que le développement des cyanobactéries et des algues vertes s'était mis en place depuis beaucoup moins longtemps, ainsi le pool de MO lié à leur lyse était moindre et par conséquent l'épuisement des teneurs en oxygène dans la masse d'eau en profondeur était moins marqué.

Dès le mois de novembre, l'homogénéisation de la colonne d'eau a permis l'oxygénation des eaux de fond dans l'ensemble de la retenue, avec des teneurs voisines de 10 mgO₂/L (95%).



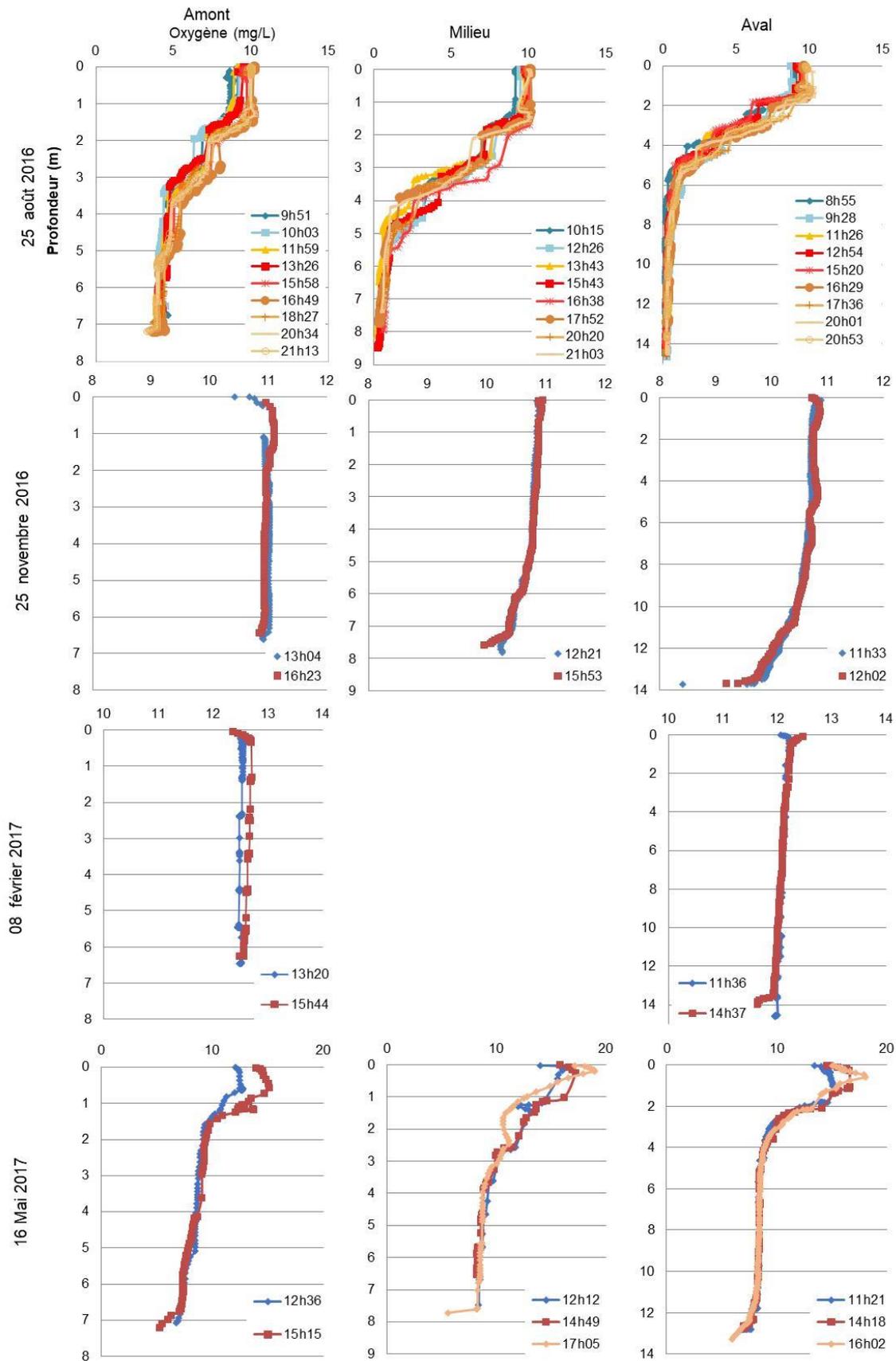


Figure 56 : Variations des teneurs en oxygène dissous (mg/L) le long de la colonne d'eau, pour les différentes stations de mesure dans la retenue de Champsanglard et à différentes saisons.



IV.2.1.1. DIP, DOP et Fe dissous

Les teneurs en DIP mesurées le 15 août 2016 étaient inférieures à la limite de quantification (10 µgP/L) (Figure 57), révélant son assimilation par la biomasse et/ou son association avec des phases particulaires. Durant le mois de novembre 2016, les teneurs en DIP avoisinaient 20 µgP/L dans l'ensemble de la retenue, en surface comme en profondeur. Elles étaient en dessous de la limite de quantification au mois de février. Au mois de mai 2017, ces teneurs étaient de 21 µgP/L dans les eaux situées à une profondeur supérieure à 3 m et non pas été quantifiées dans les eaux de surface.

Lorsqu'il a pu être quantifié (> 50µg/L) (Figure 58), le DOP représentait de 54% à 85% du DIP. Bien que le DIP soit généralement reconnu comme la seule forme de P biodisponible, des études ont montré que le DOP représentait une source importante de P pour le phytoplancton en contexte de DIP limitant (Lin *et al.*, 2016 ; Ji *et al.*, 2017).

Les teneurs en Fe dissous dans les eaux de surface sont stables, autour de 0,20 mg/L (Figure 59). L'établissement de conditions hypoxiques en aval, en août 2016, favorisent l'accumulation du Fe dans l'hypolimnion où les concentrations peuvent atteindre jusqu'à 1,8 mg/L. Ces données témoignent d'un apport de fer par le sédiment, dû à la réduction des oxyhydroxydes de fer.

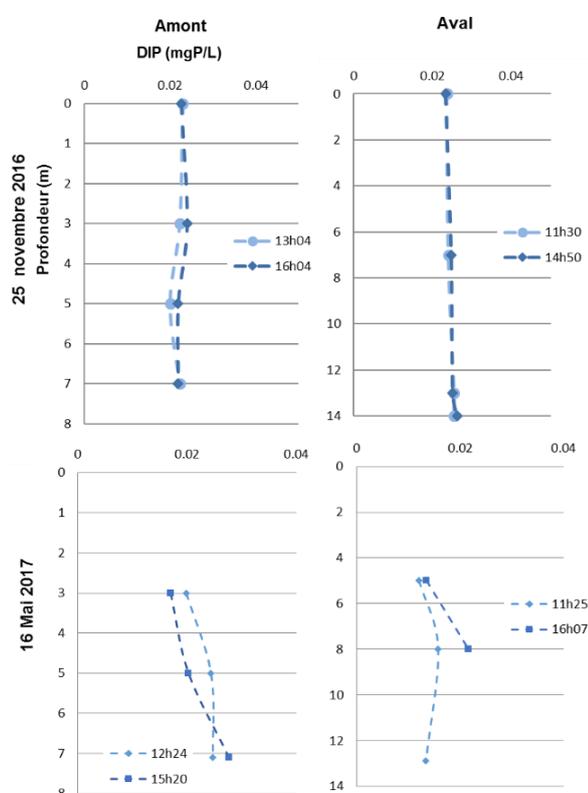


Figure 57 : Etude de la variation des teneurs en DIP (mgP/L) dans les eaux de la retenue de Champsanglard au cours des campagnes de novembre 2016 et mai 2017. Les teneurs en DIP en février et août 2016 étaient inférieures à la limite de quantification (< 10 µgP/L).

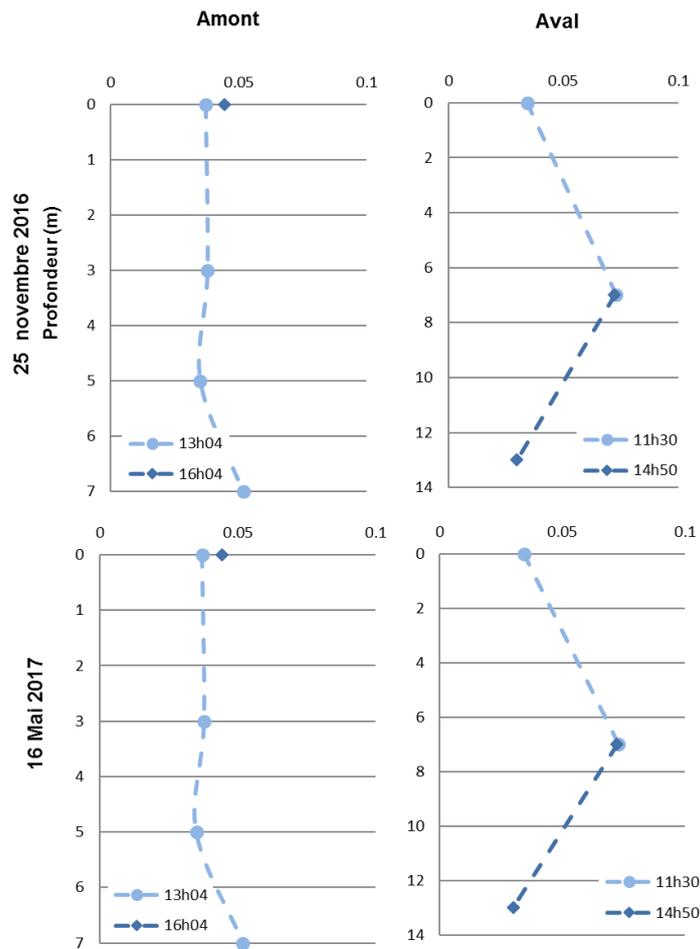


Figure 58 : Suivi des teneurs en DOP (mgP/L) dans les eaux de la retenue de Champsanglard au cours de quatre campagnes réalisées en novembre 2016 et mai 2017. Les teneurs en DOP en février et août 2017 étaient inférieures à la limite de quantification (< 50µg/L).



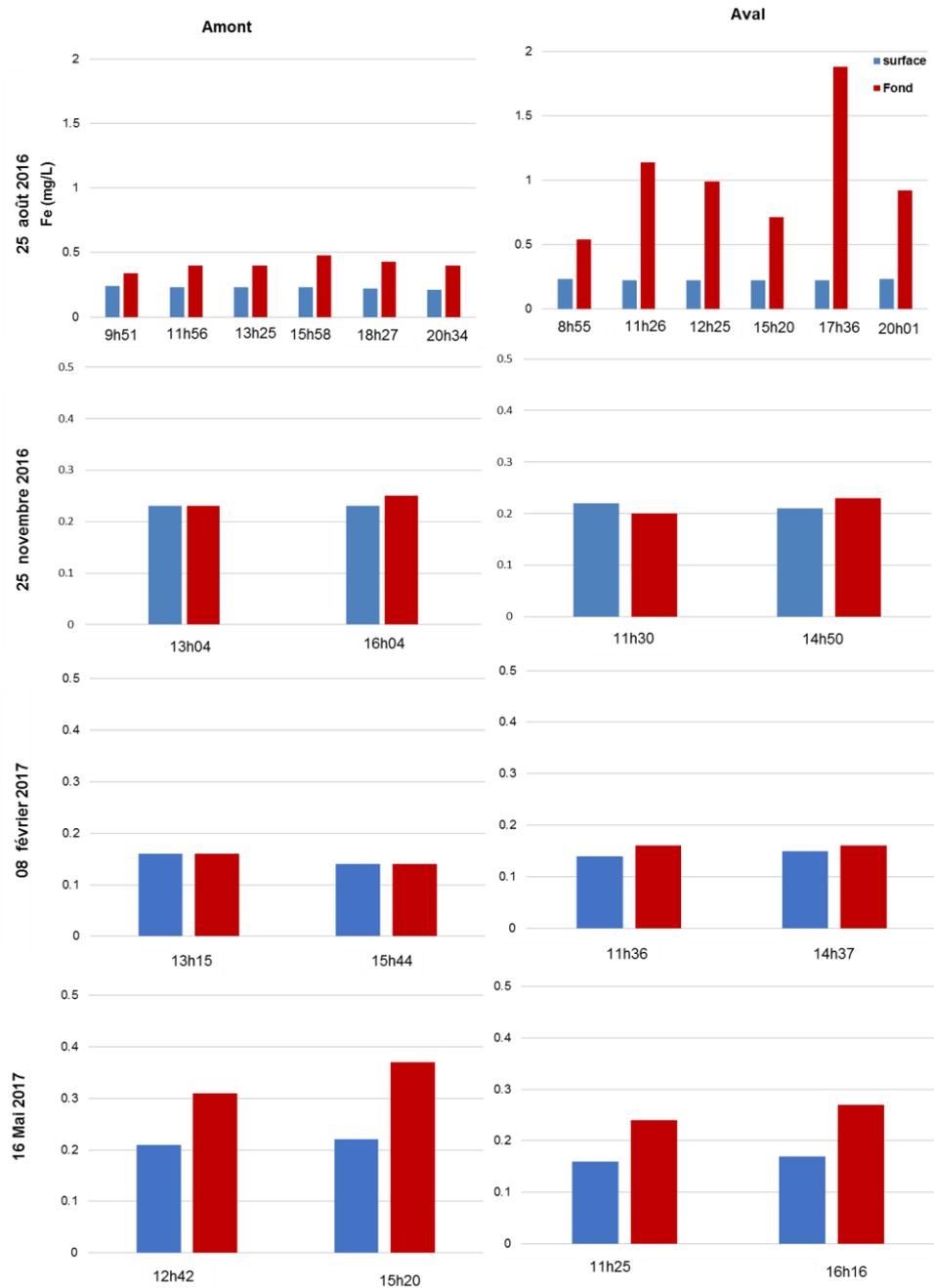


Figure 59 : Suivi des teneurs en Fe dissous (mg/L) dans les eaux de la retenue de Champsanglard au cours de quatre campagnes réalisées en août et novembre 2016 et février et mai 2017.



IV.3. Variations saisonnières de la distribution du P dans les sédiments de surface de la retenue de Champsanglard au cours d'un cycle hydrologique (mars 2015 à mars 2016)

En relation avec la dynamique saisonnière des paramètres physico-chimiques et biologique de la colonne d'eau, la distribution du P sédimentaire en surface est susceptible d'évoluer au cours du temps, influençant la fraction biodisponible du phosphore.

Dans le but de mieux comprendre la dynamique saisonnière du P sédimentaire dans la retenue de Champsanglard, un suivi du P dans les sédiments a été réalisé sur un cycle hydrologique. Les caractéristiques physico-chimiques de la masse d'eau lors des mesures ont également été relevées. Des échantillons d'eaux prélevés en surface et au fond et des échantillons de sédiments de surface ont été prélevés au niveau des stations Cha.1 à Cha.6, au cours de cinq campagnes : 12 mars 2015, 18 juin 2015, 25 août 2015, 02 novembre 2015 et 3 mars 2016.

IV.3.1. Caractéristiques de la masse d'eau

L'évolution des paramètres physico-chimiques dans les eaux de surfaces et de fond de la retenue de Champsanglard est présentée dans les Figure 60 Figure 61.

Sur la période étudiée, en période estivale (juin et août 2015), les différences de température entre la surface et le fond sont au maximum de 3°C, indiquant une stratification thermique moins marquée que celle mise en évidence en août 2017 (Figure 60). La conductivité moyenne obtenues sur l'ensemble du suivi réalisé est de $106 \pm 13 \mu\text{S/cm}$, représentative des faibles conductivités trouvées dans le contexte du bassin d'étude (socle granitique). Elle augmente d'environ 30 $\mu\text{S/cm}$ durant les périodes estivales, du fait probablement de la diminution des débits entrants et sortant (baisse des demandes en électricité), de l'évaporation et de la minéralisation plus importante de MO. En dehors des évènements de bloom algaux, le pH de l'eau est proche de 7. La turbidité dans les eaux de fond et de surface est en moyenne de $9,0 \pm 3,3 \text{ NTU}$ et $4,2 \pm 1,6 \text{ NTU}$, respectivement. Ces faibles valeurs en surface sont un atout pour le développement de phytoplancton. Ce suivi ponctuel met en évidence une eau de surface bien oxygénée, avec approximativement, sur les quatre saisons, une teneur en oxygène dissous de 9,7 mg/L (90% de saturation). Des teneurs supérieures à 10 mg/L (109% de saturation) au cours des campagnes de juin et août 2015 en lien avec une augmentation de pH révèlent l'activation de la production primaire dans la retenue. Quand cette biomasse meurt, elle décante en profondeur, sa dégradation par les décomposeurs hétérotrophes conduit à une diminution de la teneur en oxygène dissous dans les eaux de fond, où la teneur atteint jusqu'à 4,9 mg/L (57%) en août 2015.



Les teneurs en DIP relevées au cours de cette période atteignaient au maximum 30 µg/L en mars 2016 dans les eaux de surface (Figure 61). Lors des autres campagnes de mesures, les teneurs en DIP étaient inférieures à 20 µg/L et ne présentaient pas de tendance saisonnière. Les eaux de fond étaient caractérisées par des teneurs moyennes de 35 ± 5 µgP/L pour les campagnes de mars, juin et août 2015, teneurs qui sont 2 fois plus élevées que celles relevées au cours des campagnes de novembre 2015 et mars 2016. L'augmentation de la température stimule à la fois la production de biomasse en surface mais aussi le recyclage des éléments biogènes en profondeur. Ainsi l'augmentation du DIP en profondeur peut s'expliquer à la fois par le recyclage de la MO mais aussi par des apports accrus du sédiment. Les teneurs en phosphore total dissous étaient inférieures à la LQ (0,05 mgP/L) pour l'ensemble des campagnes.

Les teneurs en nitrates étaient également inférieures à la LQ (0,05 mgN/L) en août 2015 dans les eaux de surface, ce qui met en évidence leur assimilation par la biomasse. Au printemps 2015 et 2016, ces concentrations étaient plus élevées (dans les eaux de surface et de fond) et étaient voisines de 1,5 mgN/L.

D'après ces données, considérant les teneurs en phosphore total dissous et en nitrates, la masse d'eau de Champsanglard est considérée comme en bon état au regard de l'arrêté du 27 juillet 2015 durant la période d'étude. Cependant, d'après la classification de l'OCDE (1982), en considérant ces mêmes teneurs en phosphore total dissous et une transparence minimum de 0,9 m au disque de Secchi (données ARS) le statut trophique de ce réservoir est considéré comme mésotrophe (au regard du P) à eutrophe (au regard de la transparence). Les prélèvements ponctuels effectués par l'ARS montrent que le nombre de cellules de cyanobactéries potentiellement toxigènes, ne dépassait pas le seuil de 1300 cell/mL, la baignade n'a donc pas été fermée durant l'été 2015.

Les eaux de la retenue de Champsanglard sont peu chargées en fer total dissous (0,2 mg/L dans les eaux de surface et 0,33 mg/L dans les eaux de fond). Des fluctuations saisonnières allant jusqu'à 0,5 mg/L ont été observées pour les eaux de fond. Les variations observées ne permettent pas de montrer une corrélation entre les teneurs en DIP dans les eaux de fond et les teneurs en Fe.

Les teneurs en COD sont voisines de 4 ± 2 mgC/L au cours de l'année quelle que soit la profondeur.



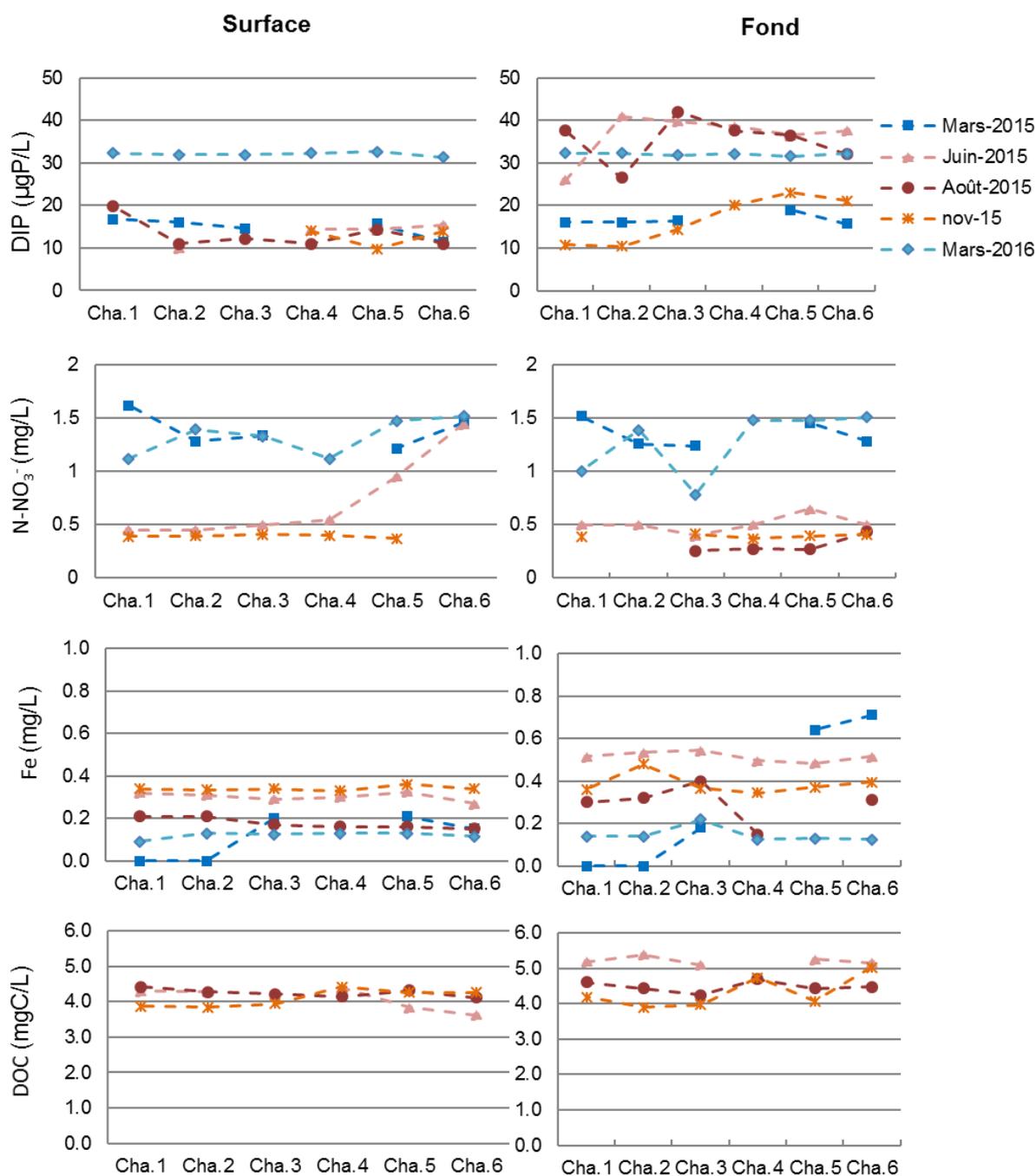


Figure 61 : Evolution des teneurs en DIP ($\mu\text{gP/L}$), N-NO_3^- , $\text{Fe}_{\text{tot-D}}$ et DOC (mg/L) dans les eaux de surface et de fond de la retenue de Champsanglard de mars 2015 à mars 2016.

Les suivis réalisés sur les périodes 2015/2016 et 2016/2017 permettent de conclure qu'au cours des périodes printanières à estivales, le réchauffement progressif des eaux de surfaces tend à développer une stratification thermique de la masse d'eau de la retenue de Champsanglard, qui peut être plus ou moins marquée en fonction des années. Cette stratification thermique limite l'oxygénation des eaux de fond. Nos suivis montrent qu'en période de forte production primaire dans la zone euphotique, l'importante sursaturation en oxygène dissous des eaux de surface contraste avec les faibles teneurs des eaux de fond, en



lien avec la dégradation de la MO produite en surface. Dans les eaux de fond, en fin de période estivale et en journée, des valeurs inférieures à 1 mgO₂/L dans la partie aval de la retenue ont été observées. Ainsi, il est fort probable que des conditions anoxiques voire anaérobie soit atteintes en période nocturne, soulignant une oscillation du potentiel d'oxydo-réduction sur de courte période dans cette partie de la colonne d'eau. Dans les eaux de surface, les résultats de température, pH et O₂ montrent les mêmes tendances dans les eaux de surface sur chaque station, tandis qu'un gradient décroissant des teneurs en oxygène dissous, de l'amont à l'aval, est observé dans les eaux de fond en fin de période estivale. L'activité biologique n'impacte pas le pH des eaux de fond qui est constant durant un cycle hydrologique et avoisine 7. En lien avec l'activité biologique, durant les périodes plus chaudes, les teneurs en DIP sont inférieures à 20 µgP/L dans les eaux de surface et peuvent atteindre jusqu'à 43 µgP/L dans les eaux de fond. Selon le même schéma, les teneurs en Fe total dissous montrent aussi une augmentation avec la profondeur. Cette différence de composition entre les eaux de surface et de fond est plus marquée en aval, soulignant la mise en place d'un milieu plus réducteur au sein du sédiment. Les données ne permettent pas de relier la dynamique du DIP et du Fe.

Dès le mois de novembre, un mélange efficace de la masse d'eau rompt la stratification thermique établit et permet l'oxygénation de la masse d'eau dans son ensemble. Il permet également l'homogénéisation des teneurs en DIP entre la surface et le fond.

IV.3.2. Sédiments de surface

Dans cette partie, nous étudierons les variations de concentrations en matière organique (MO), phosphore total (TP), et fractionnement du P dans les sédiments de surface correspondants aux 6 stations d'échantillonnage de la retenue au cours des 4 saisons. Les variations longitudinales ne seront pas discutées ici puisqu'elles font l'objet du chapitre III.

IV.3.2.1. Evolution des teneurs en matières organiques

La teneur en MO dans les sédiments dépend d'une part des taux de sédimentation de la MO (Goedkoop & Pettersson, 2000) et d'autre part des réactions de minéralisation dans les sédiments. Les taux de sédimentation de la MO sont dépendants de l'hydrodynamique de la retenue, des apports allochtones, de la production autochtone et de la vitesse de minéralisation de la MO. La minéralisation de la MO dans les sédiments est fonction de l'activité de la communauté bactérienne et des conditions physico-chimiques (*e.i.* température). Dans les sédiments de surface de la retenue de Champsanglard, les teneurs moyennes en MO sont de 20 ± 2% pour l'ensemble des campagnes de mesures indiquant peu de variation (Figure 62). Les différences maximales de teneurs observées pour chaque station sont comprises entre 1 et 5%. La principale variation saisonnière des teneurs en MO est observée entre les mois de mars 2015 et juin 2015, excepté pour la station Cha.1. Les



concentrations diminuent respectivement de 1,8%, 2,9% et 4,2% pour les stations Cha.6 et Cha.5 et Cha.3. Cette baisse se poursuit au cours du mois d'août 2015 pour les stations Cha.1, Cha.3, Cha.4 et Cha.5. Elle peut être attribuée à une minéralisation accrue de la MO due à l'augmentation de l'activité de la biomasse hétérotrophe, favorisée par des températures plus élevées pendant la période estivale. Pour les stations Cha.1 à Cha.5, les teneurs en MO augmentent ensuite au cours des mois de novembre 2015 et mars 2016. Les résultats obtenus dans le chapitre 3 ont mis en évidence que la MO de la retenue de Champsanglard est issues d'un mélange de source (allochtone et autochtone) mais surtout que l'apport allochtone est lié à un apport en feuilles des bois situés sur les rives. Cette augmentation des teneurs en MO au cours de l'automne et de l'hiver peut ainsi être attribuée à ces dépôts de MO allochtone.

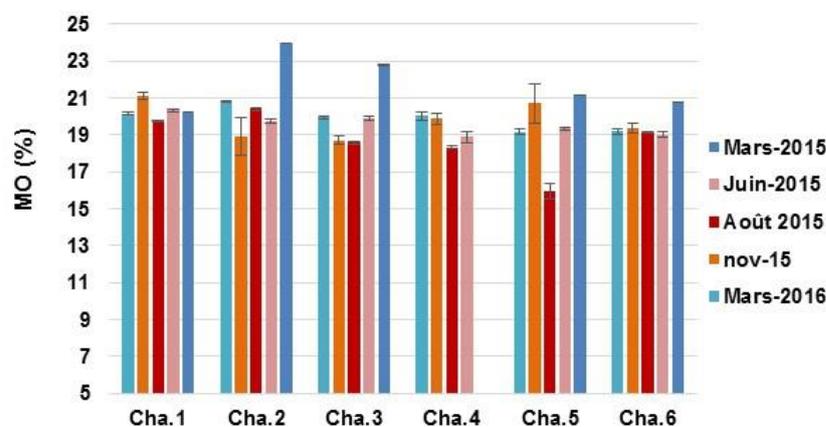


Figure 62 : Evolution saisonnière des teneurs en MO (%) des sédiments de surface de la retenue de Champsanglard.

IV.3.2.2. Evolution des teneurs en phosphore total

Les teneurs en TP observées ne permettent pas dégager de tendance en fonction des différentes saisons (Figure 12).

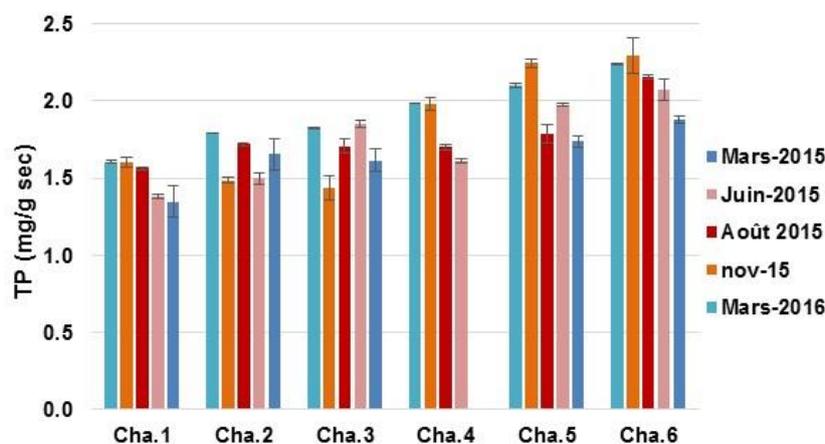


Figure 63 : Evolution saisonnière des teneurs en TP (mg/g_{sec}) des sédiments de surface de la retenue de Champsanglard.



IV.3.2.1. Evolution de la distribution du P sédimentaire

Les variations saisonnières des teneurs en P facilement échangeable (P-MgCl₂) sont de l'ordre de 0,1 à 2,7 µgP/g sec (Figure 64). Une tendance générale applicable à l'ensemble des stations est une baisse de 1,2 µgP/g sec en moyenne entre la période estivale et l'automne. Cette baisse pourrait être imputée à la diffusion du P vers la colonne d'eau, diffusion induite par l'épuisement du DIP dans la colonne d'eau, lié à l'utilisation de ce P biodisponible par la biomasse phytoplanctonique plus abondante à cette période.

Si l'évolution du P-Asc de mars 2015 à novembre 2015 n'est pas homogène dans toutes les stations, l'ensemble d'entre elles montrent une augmentation de 0,28 mgP/g entre mars 2015 et 2016.

La quantité de P associé aux oxy-hydroxydes de Fe/Mn cristallins (P-DB) ne fluctue pas dans la partie amont de la retenue, sur la gamme de temps considérée. En revanche, dans la partie aval, l'augmentation de $0,04 \pm 0,02$ mgP/g sec de cette fraction entre juin et novembre est observée.

La fraction liée aux oxy-hydroxydes d'Al (rP-NaOH) reste stable au cours du temps, excepté pour les sédiments localisés en amont, qui montrent eux une augmentation moyenne de $0,027 \pm 0,003$ mgP/g sec entre mars 2015 et mars 2016. La même tendance est observée concernant le P associé à la matière organique.

Il n'est pas remarqué de variation significative de la teneur en P-HCl dans les sédiments.



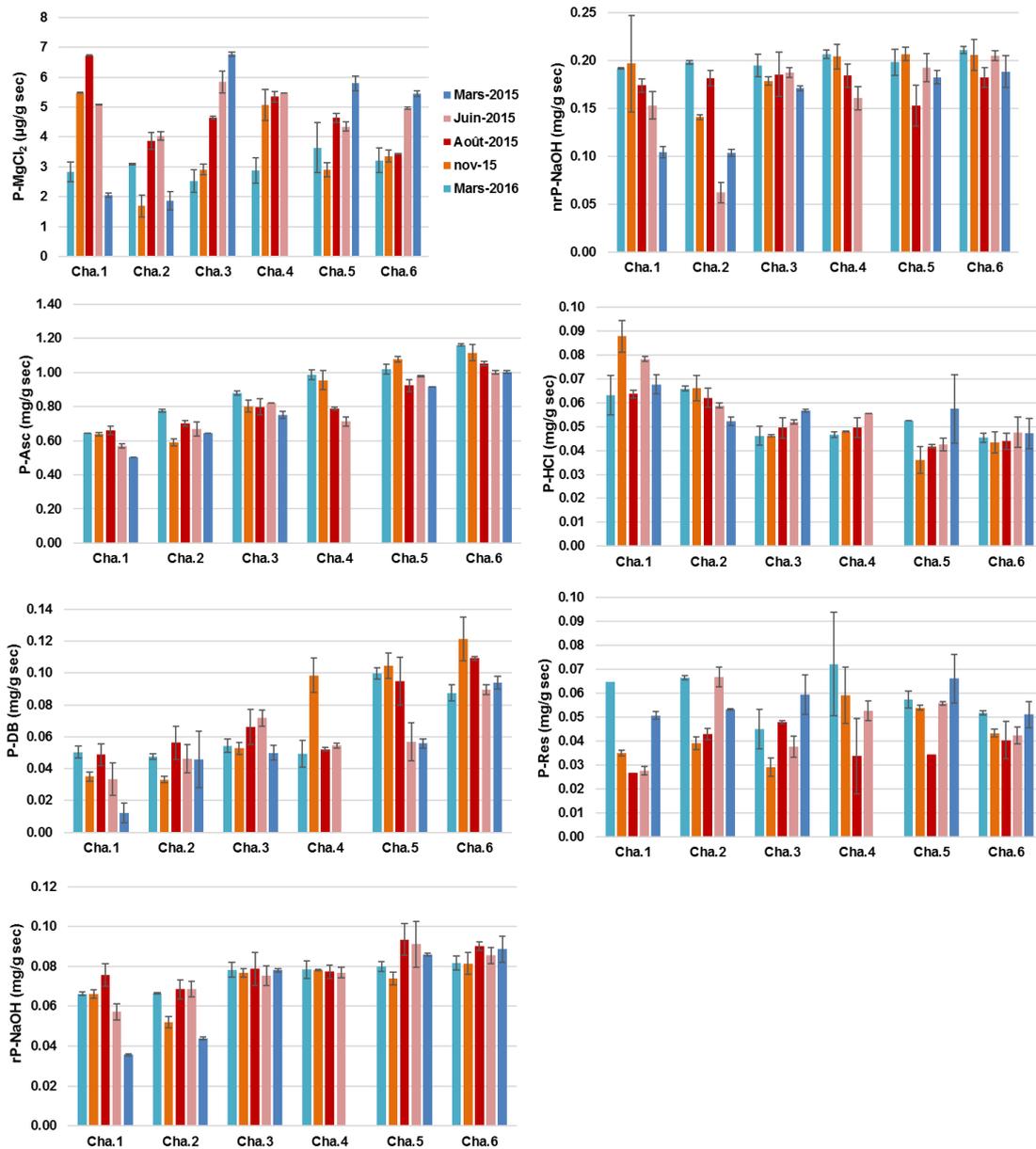


Figure 64 : Evolution saisonnière de la distribution sédimentaire du P dans la retenue de Champsanglard.

Les données obtenues au cours de ces suivis ne permettent pas de dégager de tendance saisonnière de la distribution du P au sein des sédiments. Dans la littérature, les variations saisonnières généralement observées sont liées à l'augmentation de l'apport de MO labile au printemps ou en été à la surface du sédiment, augmentant les fractions sédimentaires du P faiblement lié (P-MgCl₂) et lié à la MO (nrP-NaOH) (Goedkoop and Pettersson 2000b). D'autres études montrent également une diminution du P lié à la fraction réductible (P-Asc).

Le mode de prélèvement utilisé (benne Eckman) conduit à prélever des sédiments sur 5 à 10 cm de profondeur, ainsi les sédiments prélevés correspondent à la fois aux sédiments récents,



mais aussi à ceux déposés depuis plusieurs mois. Ainsi, la discussion de l'impact de l'apport de MO fraîchement produite sur la distribution du P dans les premiers cm se trouve limitée. Néanmoins, le processus de diagénèse précoce se déroulant dans les 15 à 20 premiers centimètres du compartiment sédimentaire, nous nous attendions à une redistribution du P au sein du sédiment au cours des saisons, en lien avec l'augmentation de conditions réductrices lors des périodes plus chaudes.

Des pièges à sédiments avaient été confectionnés afin de mettre en évidence l'évolution de la distribution du P au court du dépôt des particules. Ces pièges devaient être collectés à chaque saison durant un cycle hydrologique. Cependant, des problèmes logistiques nous ont empêché de récupérer ces dispositifs. Toutefois, un prélèvement ponctuel de MES effectué au milieu de la colonne d'eau, en mars 2017, en amont (Cha.1, 3 m au-dessous de la surface) et en aval (Cha.5, 7 m au-dessous de la surface) a permis de caractériser les particules se déposant à la surface du sédiment (Figure 65). En proportion, la distribution du P dans les MES de la fin d'hiver présente une fraction de nrP-NaOH plus faible que celle relevée dans les sédiments de surface. Ceci s'explique probablement par la faible activité phytoplanctonique à cette période. Un résultat inverse aurait sans doute été attendu au printemps et en été.

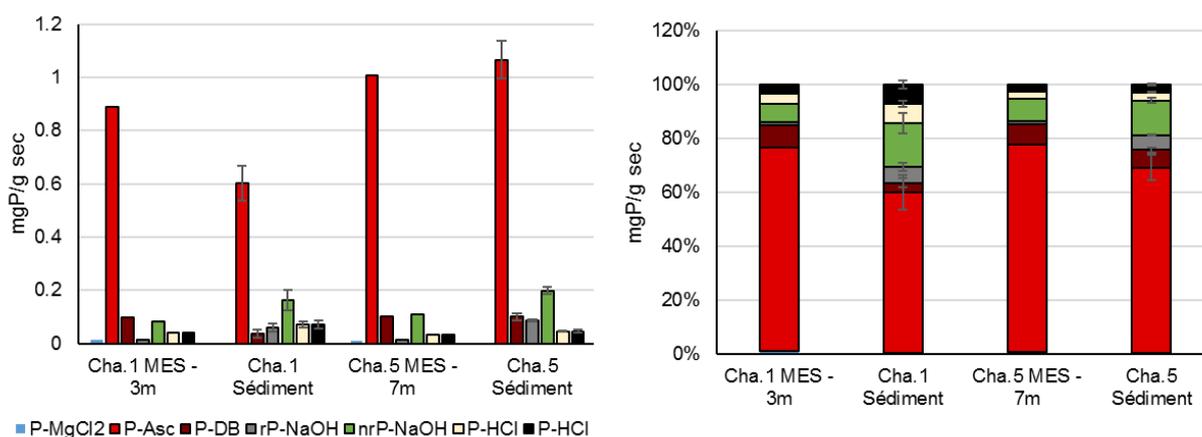


Figure 65 : Fractionnement chimique du P dans les MES prélevées en mars 2017 aux stations Cha.1 (amont) et Cha.5 (aval). La moyenne des résultats obtenus au cours de l'ensemble des campagnes effectuées pour les sédiments de surface en ces mêmes stations est également présentée.

IV.4. Etude de carottes sédimentaires : variation de la distribution du P sédimentaire et estimation de flux à l'interface eau/sédiment

Dans un premier temps, nous avons fixé notre attention sur la caractérisation des sédiments de surface situés à l'interface avec la colonne d'eau et dont le rôle dans le piégeage du P est primordial. Néanmoins, l'étude du P lié au compartiment sédimentaire ne serait pas complète si nous ne nous intéressions pas à son évolution en profondeur, et ce pour plusieurs raisons. D'une part, le P sédimentaire mobilisé vers la colonne d'eau peut provenir du P sédimentaire situé à des profondeurs allant jusqu'à 20 cm (Søndergaard *et al.*, 2003). D'autre part, l'analyse de l'évolution de la distribution du P en profondeur permet de mettre en évidence les processus biogéochimiques liés à son enfouissement et apporte des éléments de réponse concernant le cycle du P dans les milieux aquatiques (Liu *et al.*, 2008 ; Rydin, 2000).

Ainsi, deux campagnes de prélèvements (juillet 2015 et avril 2016) ont permis l'échantillonnage de quatre carottes sédimentaires, en amont et en aval dans la retenue de Champsanglard. Des carottes de profondeur supérieure à 70 cm (Cha.Av.15 et Cha.Am.15), découpées par tranche allant jusqu'à 14 cm, rendent compte dans un premier temps de l'évolution historique du P dans le site étudié. Des carottes d'interface (30 cm, Cha.Av.16 et Cha.Am.16) permettent de détailler plus finement l'évolution du P sédimentaire dans le compartiment où la majorité des réactions d'oxydo-réduction prennent place. Le déploiement de DGT dans ces dernières et la quantification de flux diffusifs de P permettront d'évaluer le P biodisponible.

IV.4.1. Description visuelle de la colonne sédimentaire

Les carottes sédimentaires sont composées de sédiments homogènes, organiques et peu cohésifs (Figure 66). La présence de vide, dont la taille diminue en profondeur sous l'effet du poids, révèle l'accumulation de gaz, liée de la dégradation de la matière organique. L'absence d'odeur significative de soufre au moment de l'ouverture des carottes suggère plutôt l'accumulation de dioxyde de carbone ou de méthane.

A partir de 50 cm de profondeur, des horizons organiques composés de macro débris de végétaux (essentiellement feuilles) ont été observés. Ces horizons sont présents à 62 cm en aval et à 49 cm, 59,5 cm, 70 cm, 78,5 cm, et 83 cm en amont. Leurs épaisseurs varient de quelques millimètres à 2 cm.



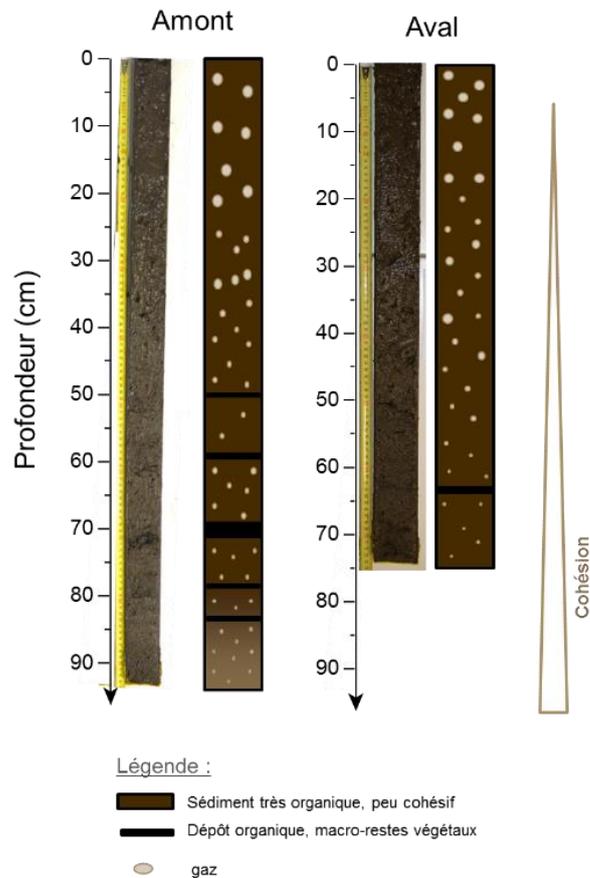


Figure 66 : Photographie et schématisation des carottes sédimentaires prélevées en aval (Cha.15.Av) et amont (Cha.15.Am) dans la retenue de Champsanglard.

IV.4.2. Granulométrie

Comme observé dans le chapitre III dédié à l'étude des sédiments le long du continuum du complexe de l'Age, le diamètre médian des particules (D_{50}) est en moyenne plus élevé en amont ($72 \mu\text{m}$) qu'en aval ($26 \mu\text{m}$) (Figure 67). Dans les deux cas, la granulométrie diminue en profondeur. Les sédiments sont de types sablo-limoneux à limoneux sableux en amont et de type limon grossier en aval. Le profil granulométrique des sédiments entre 0 et 30 cm est homogène en aval. Le profil en amont montre lui deux phases successives composées d'un accroissement puis d'une diminution du D_{50} . Les variations de dépôts granulométriques au cours du temps sont influencées par les conditions hydrauliques à l'échelle des saisons et années. Des aménagements le long de la rivière peuvent également faire varier la charge particulaire transportée par la rivière. Ne possédant pas de données de datation sur ces carottes, nous ne pouvons pas attribuer ces variations à un évènement en particulier.

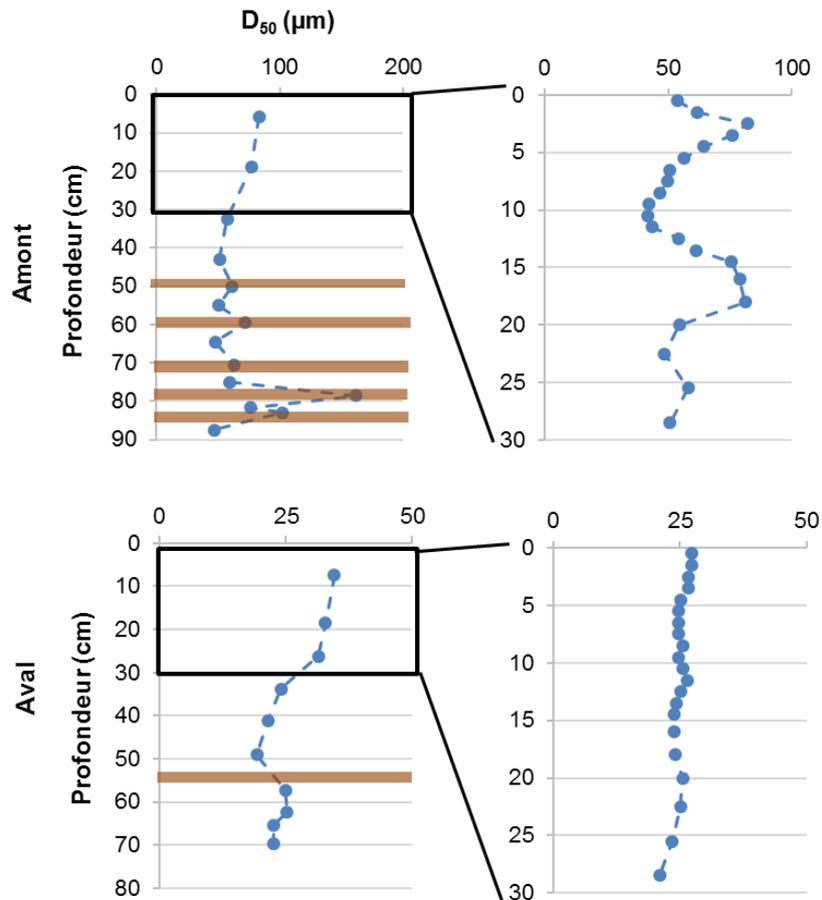


Figure 67 : Evolution du diamètre médian D50 (μm) dans les sédiments de la retenue de Champsanglard.

IV.4.3. Phosphore total

A l'échelle des grandes carottes (0-90 cm), que ce soit en amont ou en aval de la retenue, les teneurs en TP semblent plus faibles et stables sur les 50 premiers cm (en moyenne $1,53 \pm 0,04 \text{ mgP/g}_{\text{sec}}$ en amont et $1,88 \pm 0,06 \text{ mgP/g}_{\text{sec}}$ en aval) puis augmentent ensuite avec la profondeur (Figure 68). Les teneurs en TP sont de $2,0 \text{ mg/g}_{\text{sec}}$ à 87,5 cm en amont et de $3,0 \text{ mg/g}_{\text{sec}}$ à 70 cm en aval.

Les carottes d'interface (0-30 cm) permettent de mettre en évidence des variations plus fines. En amont comme en aval, on observe une diminution des concentrations en TP sur les premiers cm. En effet, les concentrations varient de 1,76 à 1,64 $\text{mgP/g}_{\text{sec}}$ entre 0 et 5,5 cm en amont et de 2,37 à 2,12 $\text{mgP/g}_{\text{sec}}$ entre 0 et 3,5 cm en aval. Ensuite, sur la tranche suivante (5,5 - 10,5 cm pour la carotte amont et 3,5 - 7,5 cm pour la carotte aval), les concentrations en TP augmentent respectivement jusqu'à 2,3 et 2,6 mgP/g . Dans la partie aval, les teneurs décroissent ensuite progressivement jusqu'à 22,5 cm à 2,0 mgP/g puis augmentent pour

atteindre 2,5 mg/g à 28,5 cm. Dans la partie amont, les teneurs en TP diminuent de 0,7 mgP/g de 10 cm à 16 cm et fluctuent ensuite peu jusqu'à 28,5 cm.

L'évolution des teneurs en nutriments dans les carottes sédimentaires donne accès à des données historiques reflétant la qualité des milieux au moment du dépôt des sédiments (Lucas *et al.*, 2015 ; Jia *et al.*, 2017). Ainsi, la diminution des teneurs en TP dans les sédiments de surface par comparaison avec les sédiments en profondeur peut être ici corrélée avec la diminution des teneurs en P dans les eaux de surface, liées aux différentes politiques visant à réduire les apports en P dans les milieux aquatiques.

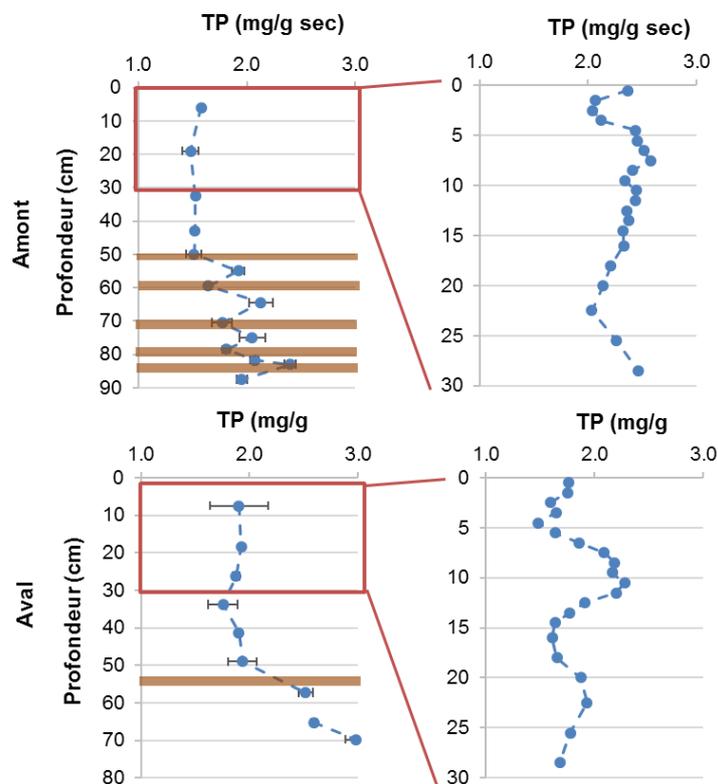


Figure 68 : Evolution des teneurs en TP (mg/g_{sec}) en amont et aval dans la retenue de Champsanglard. Les horizons marrons correspondent aux horizons composés de macro-restes végétaux.

En amont comme en aval, les variations granulométriques n'expliquent pas les variations des teneurs en TP observées (Figure 69). Ainsi, contrairement aux sédiments de surface, la granulométrie n'est pas un paramètre majeur expliquant les variations de P en profondeur.



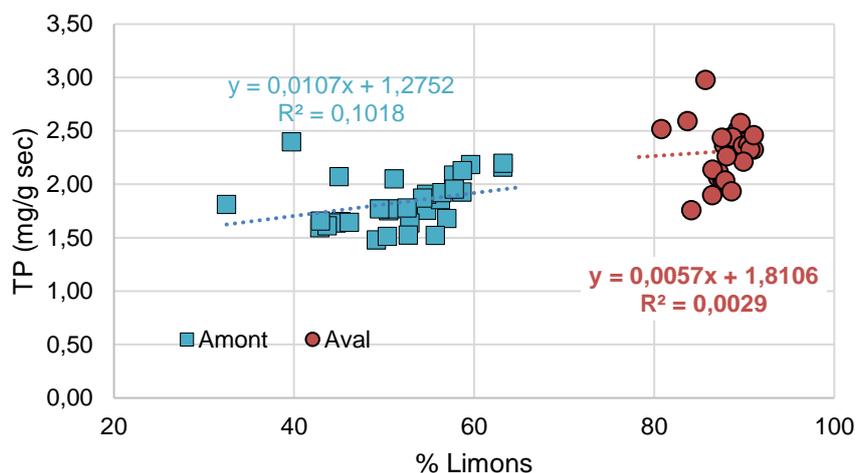


Figure 69: Variations des teneurs TP (mg/g sec) en fonction de la teneur en limons (%) dans les carottes sédimentaires en amont et aval au sein de la retenue de Champsanglard.

IV.4.4. Fractionnement chimique du P

Le fractionnement chimique n'a pas été réalisé sur les horizons organiques comportant des macro-débris organiques (feuilles) en raison de la faible quantité de sédiment disponible. De plus, pour les carottes d'interface, une tranche sur deux a été analysée.

Dans les deux sites étudiés, la fraction de P facilement échangeable (P-MgCl₂) augmente en profondeur de 6 à 14 µg/gsec et 7 à 13 µg/g sec respectivement en amont et aval (Figure 70).

Tout comme dans les sédiments de surface, en profondeur, la fraction P-Asc reste la fraction majeure supportant plus de 60% du TP extrait. La Figure 71 présente les corrélations entre le TP et P-Asc en amont et en aval dans la retenue de Champsanglard. Les données obtenues à partir des carottes d'interfaces et à partir des carottes sédimentaires plus grandes sont corrélées dans deux groupes de données différents. En effet, elles ne présentent pas la même sensibilité, n'ayant pas été découpées avec le même pas de prélèvement. Les fortes corrélations obtenues entre ces paramètres (R² compris entre 0,67 et 0,94) montrent que les variations des teneurs en P-Asc expliquent les variations de TP dans la colonne sédimentaire. Ceci signifie que sur l'ensemble de l'épaisseur sédimentaire considérée, l'augmentation des teneurs en TP est également synonyme d'une augmentation du P sédimentaire potentiellement mobilisable. Comme détaillé pour les sédiments de surface, cette quantité est plus élevée en aval qu'en amont. Par exemple, à profondeur équivalente (~ 65 cm), la quantité de P potentiellement mobilisable (somme du P-MgCl₂, P-Asc et nrP-NaOH) est de 1,3 mgP/g sec en amont et 1,7 mgP/g sec en aval, ce qui représente une augmentation de 60% des teneurs mesurées sur les sédiments de surface.



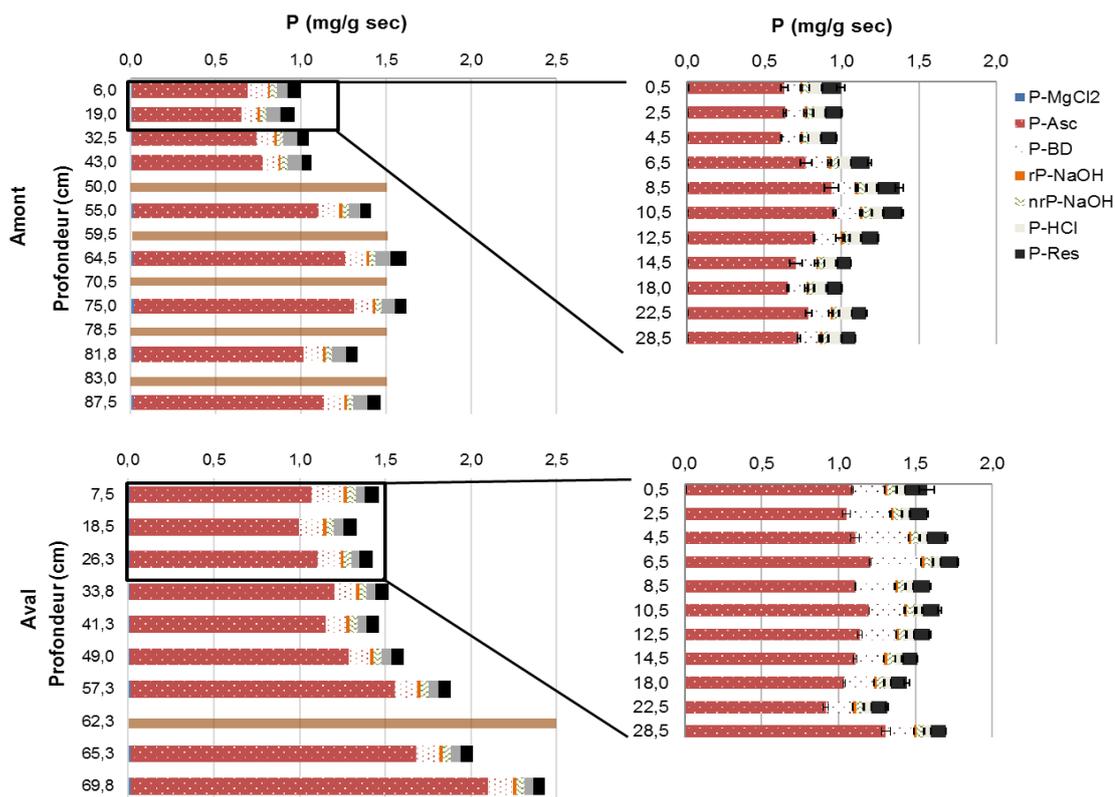


Figure 70 : Evolution de la distribution du P (mg/g sec) en profondeur en amont et aval dans la retenue de Champsanglard. Les zones marron correspondent aux horizons composés de macro-débris végétaux.

La corrélation entre le Fe-Asc et P-Asc atteste de la sorption du P-Asc avec les oxyhydroxydes de Fe/Mn réactifs (Figure 73), en surface comme en profondeur. En amont comme en aval, en lien avec l'augmentation des teneurs en P-Asc en profondeur, les ratios molaires Fe-Asc : P-Asc diminuent progressivement en profondeur. Ils sont en moyenne de 5 en surface et diminuent à environ 3,4 en profondeur. Ce caractère moins saturé en P des oxyhydroxydes de Fe/Mn réactifs en surface souligne leur capacité à tamponner les flux de DIP sédimentaire vers la colonne d'eau et/ou à capter le DIP des eaux situées au-dessus des sédiments. Les carottes d'interfaces permettent d'observer une diminution des teneurs en Fe-Asc progressive en profondeur (Figure 72), expliquant la diminution des ratios Fe-Asc : P-Asc dans cette zone. Cette diminution peut être attribuée à la mise en place de conditions réductrices, limitant la capacité de piégeages du Fe-Asc par rapport au P. De plus, contrairement aux sédiments de surface, les variations du P-Asc en profondeur ne sont pas corrélées avec le pourcentage de limons. Ne possédant pas les teneurs totales en Fe et Al des sédiments, nous ne pouvons conclure avec certitude sur la formation de phases.

Les fractions P-BD, rP-NaOH, nrP-NaOH, P-HCl et P-Res ne montrent pas de tendances en fonction de la profondeur.

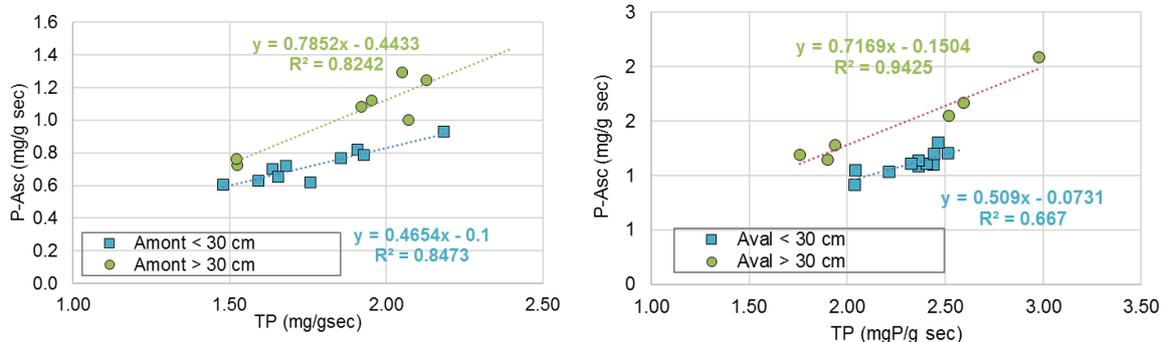


Figure 71 : Corrélation des teneurs en P-Asc et TP dans les carottes sédimentaires prélevées en amont et aval dans la retenue de Champsanglard.

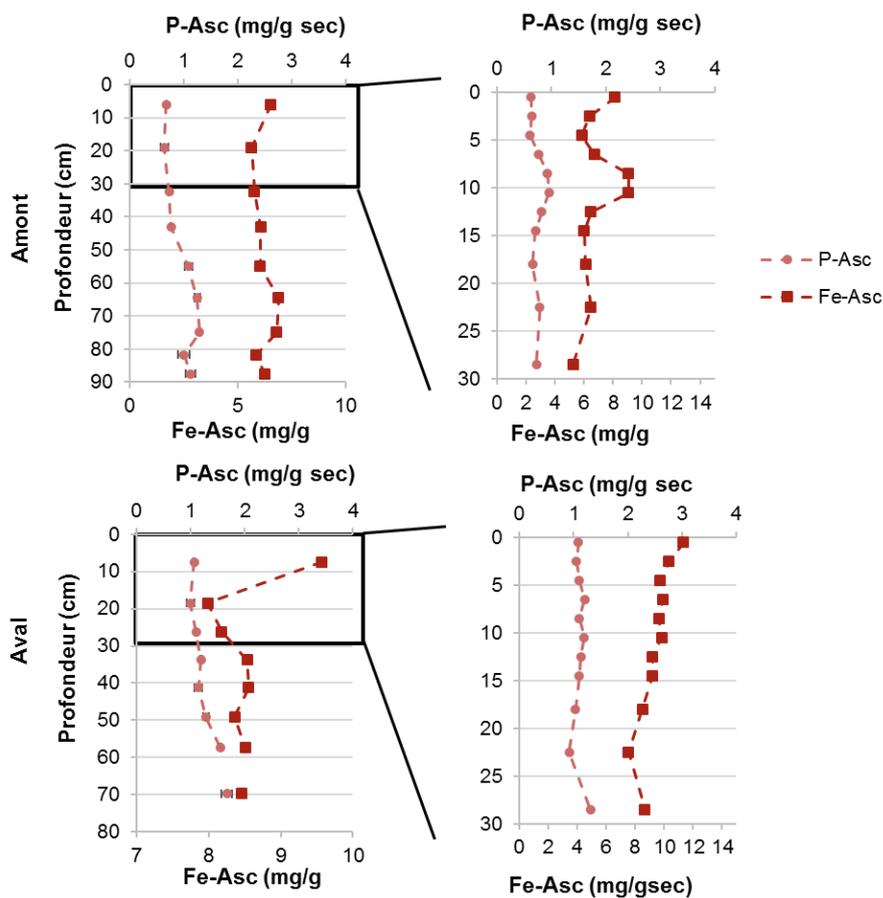


Figure 72 : Evolution des teneurs en P-Asc et Fe-Asc dans le compartiment sédimentaire de la retenue de Champsanglard.

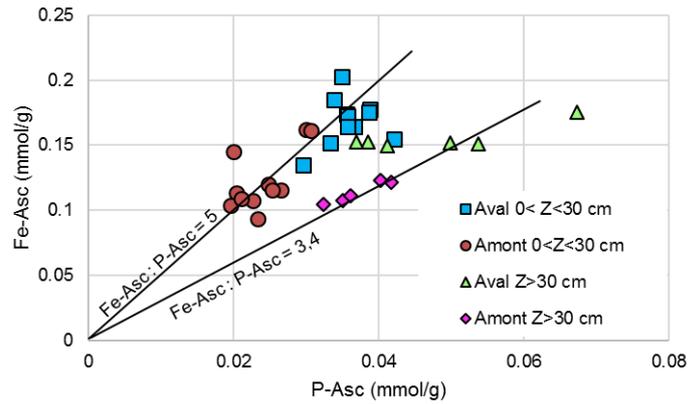


Figure 73 : Concentrations en Fe-Asc (mmol/g) en lien avec les teneurs en P-Asc (mmol/g) dans les carottes sédimentaires de la retenue de Champsanglard. La profondeur Z des échantillons est précisée.

En observant maintenant ces données en pourcentage de distribution (Figure 74), la distribution du P semble au premier abord homogène en profondeur. Néanmoins, dans les deux zones étudiées, la contribution du P-DB en profondeur diminue de 34% à 87 cm en amont et de 54% à 70 cm en aval, par rapport aux teneurs en surface. Elle est compensée par une augmentation du pourcentage associé au P-Asc. Nous aurions pu nous attendre à une diminution en profondeur du nrP-NaOH, en lien avec la minéralisation de la MO, ce qui n'est pas observé.

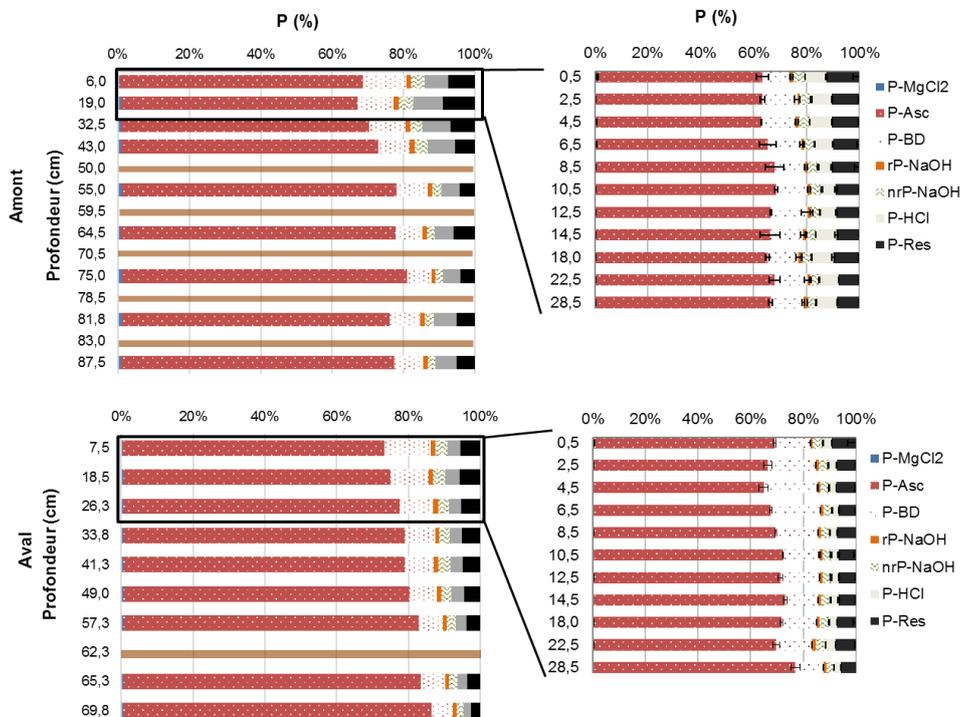


Figure 74 : Evolution de la distribution du P (%) en profondeur en amont et aval dans la retenue de Champsanglard. Les zones marronnes correspondent aux horizons composés de macro-restes végétaux.



IV.4.5. MO

Excepté dans les horizons composés de macro-déchets végétaux, les teneurs en MO (20,6 ± 0,2%) et leur évolution le long des carottes sont similaires dans les deux sites (Figure 75). Elles diminuent de 4% entre la surface et la base des carottes sédimentaires, en lien avec sa dégradation lors du processus de diagenèse précoce.

Le TOC diminue de 8,2 à 7,4% dans la partie amont et de 7,7 à 6,48% en aval. Cette faible diminution de la teneur en carbone organique total en profondeur peut expliquer la stabilité des teneurs en nrP-NaOH en profondeur.

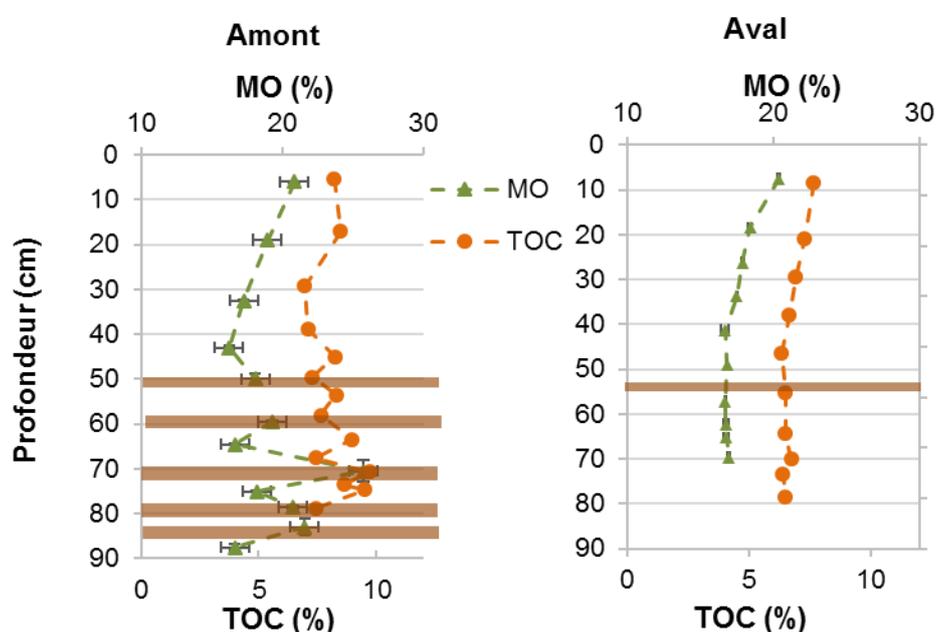


Figure 75 : Evolution des teneurs en MO (%) et TOC (%) dans le compartiment sédimentaire de la retenue de Champsanglard

La signature de la MO de l'ensemble des échantillons étudiés, à l'amont et à l'aval, est terrigène (Figure 76). L'indice d'hydrogène (IH), déterminé par pyrolyse Rock Eval, est compris entre 297 et 316 mgHC/gCOT en amont et entre 307 et 330 mgHC/gCOT en aval. Ces forts indices hydrogènes, supérieurs à 250 mgHC/gCOT, sont typiques d'horizons de sols de surface organiques (Copard *et al.*, 2006).



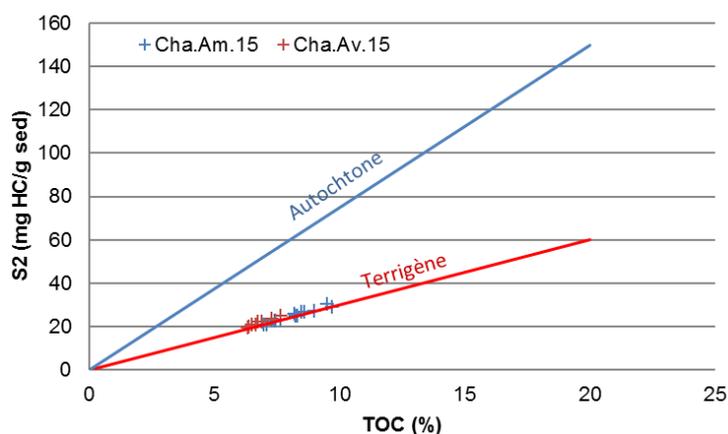


Figure 76 : Caractérisation de la source de la MO dans les sédiments en amont (Cha.Am.15) et aval (Cha.Av.15) de la retenue de Champsanglard. Diagramme S2/TOC : Pôles terrigène et autochtone de la matière organique sédimentaire (Ariztegui *et al.*, 2001).

IV.4.6. Evaluation du P biodisponible à l'interface eau/sédiment en avril 2016

IV.4.6.1. Evolution des teneurs en DIP, DOP, Fe et Mn dissous dans les eaux interstitielles en avril 2016

Les teneurs en DIP dans les eaux porales des sédiments augmentent dans les 5 premiers centimètres jusqu'à 1,6 mgP/L en amont et 2,5 mgP/L en aval (Figure 77). Elles sont ensuite stables jusqu'à 7 cm. Ainsi en amont comme en aval, les sept premiers centimètres possèdent une zone enrichie en DIP, présentant un gradient de diffusion vers la colonne d'eau. Ensuite, en amont, de la surface jusqu'à 14,5 cm, les teneurs en P diminuent jusqu'à 0,16 mgP/L, puis réaugmentent pour atteindre 1,27 mgP/L à 28,5 cm. En aval, la même tendance est observée, avec une diminution moins importante jusqu'à 12,5 cm (0,94 mgP/L) puis une augmentation jusqu'à 1,86 mgP/L à 28,5 cm. Ainsi, une zone de gradient diffusif est présente entre 7,5 et 14 cm en amont et 4 et 12,5 cm en aval.

Les gradients de concentrations observés dans les 5,5 premiers centimètres en aval et 3,5 cm en amont permettent de calculer des flux diffusifs à partir de la première loi de Fick (Lewandowski *et al.*, 2002). La spéciation du DIP a été calculée à partir du pKa, pour un pH de 6,7. Les coefficients de diffusion ont été corrigés en fonction de la température mesurée au moment du prélèvement (11,7°C). Les flux ainsi déterminés pour ce mois d'avril 2016 sont de l'ordre de 0,95 mgP.m⁻².j⁻¹ en aval et 0,92 mgP.m⁻².j⁻¹ en amont. L'intensité de ces flux est similaire avec ceux retrouvés, à température similaire, dans des systèmes mésotrophes (Jia *et al.*, 2017 ; James, 2017).

Les teneurs en DOP en aval représentent moins de 10% du phosphore total dissous. En amont, ces teneurs représentent entre 8 et 43% du phosphore total dissous.

Le profil de Mn en amont est caractérisé par un pic de production entre 6,5 et 10,5 cm avec une valeur maximale atteignant 10,6 mg/L. En aval, les teneurs diminuent de 2,51 à 0,79 mg/L de la surface jusqu' à 12,5 cm puis atteignent 3,37 mg/L en profondeur.

Dans les deux zones étudiées, les profils en Fe total dissous sont caractérisés par une augmentation progressive en profondeur, allant de 8 à 46 mg/L en amont et 11 à 45 mg/L en aval.

L'accumulation de DIP dans les eaux interstitielles peut provenir à la fois de la matière organique minéralisée, mais aussi de la libération du DIP associé aux oxy-hydroxydes de Fe/Mn, lors de la dissolution réductive de ces derniers.

En aval, les teneurs en DIP et Fe sur l'ensemble de la carotte sédimentaire sont peu corrélées ($R^2 = 0,35$). Néanmoins, dans les 6,5 premiers cm, cette corrélation est de l'ordre de $R^2 = 0,89$. Dans cette zone, les ratio molaires Fe : DIP sont de l'ordre de 4,8, pour des ratios molaires de Fe-Asc : P-Asc de 5,2, attestant du rôle de la réduction des oxy-hydroxydes de Fe amorphes dans cette zone du sédiment. Sur le reste du compartiment sédimentaire, aucune corrélation n'est mise en avant entre l'évolution du DIP et les concentrations en Fe et Mn. C'est également le cas pour l'ensemble de la carotte sédimentaire localisée en amont. Ainsi, en amont, l'augmentation des teneurs en DIP dans les premiers cm est très probablement associée à la minéralisation de MO.

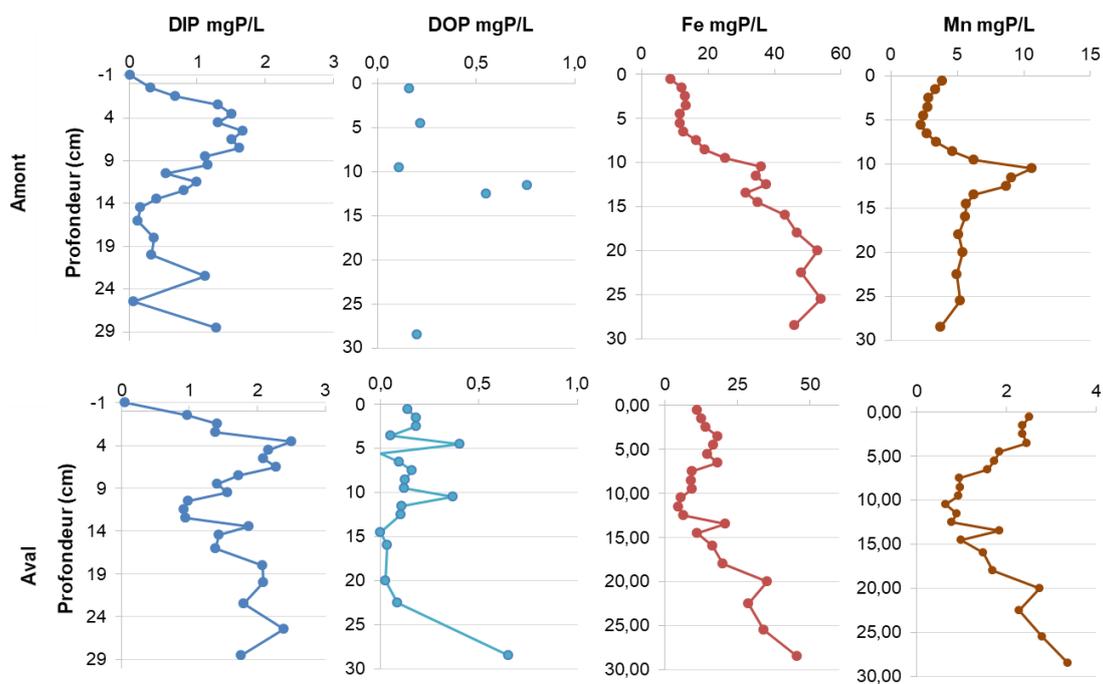


Figure 77 : Evolution de la porosité et des teneurs en DIP, DOP, Fe dissous et Mn dissous (mg/L) dans les eaux interstitielles des sédiments de la retenue de Champsanglard en août 2016.



Afin de compléter l'étude de la mobilité du P des sédiments, outre l'étude du fractionnement du P au sein des carottes sédimentaires, une évaluation de la biodisponibilité du P par DGT a été réalisée.

IV.4.6.2. Evolution des teneurs en DIP biodisponibles dans la colonne sédimentaire

Dans la retenue de Champsanglard, en amont comme en aval, les concentrations en DIP biodisponible mesurées par DGT augmentent en profondeur jusqu'à atteindre environ 0,70 mgP/L à 14 cm de profondeur (Figure 78). Les deux profils sont caractérisés par deux zones bien distinctes. La première est comprise entre 0 et 3 cm en aval et 0 et 7 cm en amont. Dans cette zone, les teneurs en C_{DGT} augmentent progressivement. Dans un deuxième temps, sur le reste du profil, ces concentrations se stabilisent. Cette diminution de DIP biodisponible dans la partie supérieure du sédiment peut s'expliquer par la contribution du sédiment à alimenter la colonne d'eau en DIP.

Le régime d'accumulation R ($C_{DGT}/C_{EAU\ INTERSTITIELLE}$) reflète la capacité du sédiment à fournir du P labile dans l'eau interstitielle. Un rapport R inférieure à 0,1 indique un régime non soutenu par le sédiment tandis qu'un rapport supérieur à 0,8 indique un régime parfaitement soutenu. Entre les deux, nous sommes en présence d'un régime partiellement soutenu.

Dans nos échantillons, le régime d'accumulation est partiellement soutenu ($0,1 < R < 0,8$), à l'exception du site aval sur les 6 premiers centimètres. En effet, pour ce dernier, aucun apport significatif de DIP n'est observé du sédiment vers l'eau interstitielle.

On constate que le ratio R augmente de la surface vers la profondeur, pour les 2 sites, indiquant que le réapprovisionnement du sédiment vis-à-vis du P augmente avec la profondeur (14 cm).

Le sédiment ayant été maintenu en condition anoxique lors du déploiement des DGT, la solubilisation des oxy-hydroxydes de Fe/Mn a pu conduire à la libération de phosphates dans l'eau interstitielle contribuant à l'augmentation du ratio R .

Le réapprovisionnement plus important du sédiment profond vis-à-vis du sédiment de surface est probablement lié à des conditions réductrices plus importantes conduisant au relargage de DIP dans l'eau interstitielle.



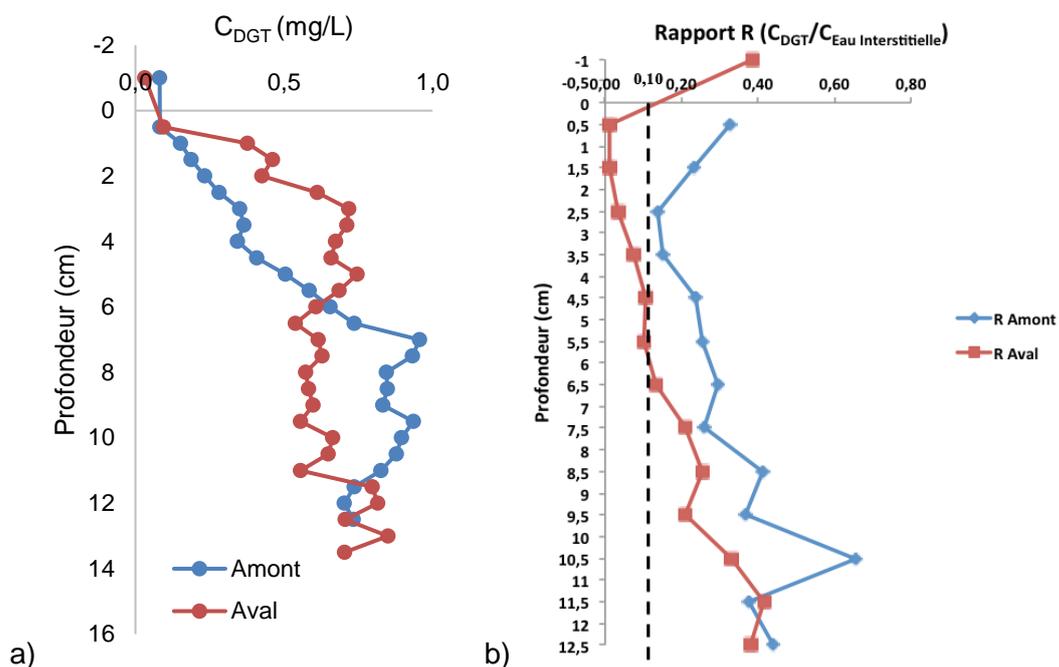


Figure 78 : Evolution de teneurs en C_{DGT} (mg/L) (a) et du ratio R (b) en amont et en aval dans la retenue de Champsanglard.



IV.5. Conclusion

Les suivis saisonniers effectués sur la retenue de Champsanglard mettent en évidence d'une part de faibles teneurs en DIP ($< 35 \mu\text{gP/L}$) dans l'ensemble de la colonne d'eau, et d'autre part, la mise en place d'une stratification thermique et chimique (oxygène dissous) progressive au cours du printemps jusqu'à la fin de l'été. Au cours de l'été, cette stratification conduit à l'alternance de conditions hypoxiques à anoxiques dans les parties aval et centrale de la retenue, en fonction des périodes diurnes et nocturnes mais aussi en lien avec la gestion de la retenue.

L'étude du compartiment sédimentaire au cours de ces suivis n'a pas pu mettre en évidence de variation saisonnière de la distribution du P dans les sédiments de surface. Les résultats montrent que le stock de P augmente en profondeur (TP 30% supérieur à 60 cm), reflétant très certainement l'enregistrement des fortes teneurs en DIP apportées avant les années 2006 (II.1.3.6). Tout comme dans les sédiments de surface, l'augmentation des teneurs en TP est corrélée avec les teneurs en P-Asc. Cependant, contrairement aux variations longitudinales dans les sédiments de surface, les teneurs en P-Asc ne sont pas inversement corrélées avec la granulométrie. Dans un contexte de gestion des sédiments, la mise à nu de sédiments situés en profondeur (~plus de 60cm) augmenterait la contribution du P sédimentaire vers la colonne d'eau : (i) ces derniers possèdent un potentiel de remobilisation en P 1,5 fois plus important que les sédiments de surfaces actuels, (ii) la diminution du ratio Fe-Asc : P-Asc en profondeur souligne une capacité de piégeage du P des oxy-hydroxydes de Fe réactifs moins importante, ainsi en condition oxygène, le rôle de puits de P de ces sédiments enfouis serait plus limité.

Enfin, l'objectif de ce travail de thèse n'était pas de faire un bilan de flux de P dans le site d'étude considéré, néanmoins, ce prélèvement ponctuel de carotte sédimentaire au mois d'avril 2016 a pu mettre en évidence l'existence de flux sédimentaires de DIP vers la colonne d'eau, analogues à ceux rencontrés dans d'autres systèmes mésotrophes. La mise en évidence de ces flux en période printanière permet d'affirmer l'existence de flux sédiment-eau plus important en période estivale, lorsque le développement des conditions réductrices et la température sont plus intenses. L'utilisation de DGT nous a permis de qualifier le rôle partiellement soutenu du sédiment à fournir du DIP et dont le régime augmente entre 2 cm et 13 cm de profondeur en amont et en aval.



Chapitre V. Mobilité du phosphore à l'interface eau/sédiment : effet de l'alternance des conditions d'oxydo-réduction

V.1. Introduction

Comme nous l'avons vu dans le Chapitre 3, la spéciation du phosphore sédimentaire des retenues étudiées souligne un fort potentiel de remobilisation du P vers la colonne d'eau, en particulier en condition anaérobie. Les résultats du Chapitre 4 ont ensuite pu souligner le développement de conditions favorables à sa mobilisation dans la retenue de Champsanglard, par le développement de stratification thermique dès le printemps, favorisant la mise en place d'un hypolimnion possédant de faibles teneurs en oxygène dissous (< 1 mg/L). Ces mesures de terrain, couplées à une logique de gestion des retenues (turbinage), mettent en avant la mise en place ponctuelle de conditions anaérobie dans les eaux de fonds et donc la variation du potentiel d'oxydo-réduction dans les eaux surnageant le sédiment.

La mobilité du P à l'interface eau/sédiment est dépendante de plusieurs mécanismes. (Søndergaard et al., 2003 ; Hupfer & Lewandowski, 2008;). D'après la littérature, en contexte de sédiments riche en Fe et MO, la dégradation de la MO, l'oxydation et la réduction du fer (précipitation/dissolution des oxy-hydroxydes de Fe/Mn, de vivianite ou encore de sulfures de fer) sont considérés comme essentiels dans la mobilité du P (Rydin, 2000; Søndergaard *et al.*, 2003; Rothe *et al.*, 2015).

Peu d'études se sont penchées sur l'effet des variations cycliques du potentiel d'oxydoréduction (Grace *et al.*, 2003; Beutel *et al.*, 2008; Parsons *et al.*, 2017), qui peuvent influencer la dynamique du Fe, la minéralisation de la MO et l'activité microbienne (Abril *et al.*, 2010, Schönbrunner *et al.*, 2012) et donc la mobilité du P sédimentaire. De plus, malgré l'évidence de l'association du P aux complexes Fe-OM (Eisenreich & Armstrong, 1980; Riedel *et al.*, 2013; Gottselig *et al.*, 2014, 2017;) aucune étude n'a été conduite a priori pour étudier le rôle de cette dernière dans la mobilité du P dans ce contexte. Cependant les variations du potentiel d'oxydoréduction impactent la qualité de la MO dissoute et ses interactions avec le fer (Riedel et al., 2013 ; Lau et al., 2017 ; Rouwane et al., 2017)

Ainsi, l'objectif de ce chapitre est de comprendre la mobilité du P à l'interface sédiment/eau, dans un contexte de variation cyclique du potentiel d'oxydoréduction, dans le cas de sédiments riches en Fe et MO.

Pour cela, du sédiment de la retenue de Champsanglard, prélevé au niveau de la zone aval, a été incubé en laboratoire et soumis successivement à deux périodes aérobie-anaérobies. Au cours de cette expérience, une attention particulière a été portée à l'évolution des paramètres physico-chimiques Eh et pH, des teneurs DIP, DOP, Fe et Mn, TA, DOC, de l'indice SUVA₂₅₄ et de l'indice d'humification (HIX).

La première partie de ce chapitre décrit l'évolution des paramètres suivis et discute des mécanismes intervenants dans la mobilité du P. Elle fait l'objet d'un article qui sera soumis dans la revue *Environmental Chemistry*. La deuxième partie concerne la modélisation d'équilibre chimiques (Visual MINTEQ) et permet de confirmer certaines hypothèses émises dans un premier temps.



V.2. Article: Phosphorus mobility at the sediment/water interface under redox oscillations: implication of iron and organic matter dynamics.

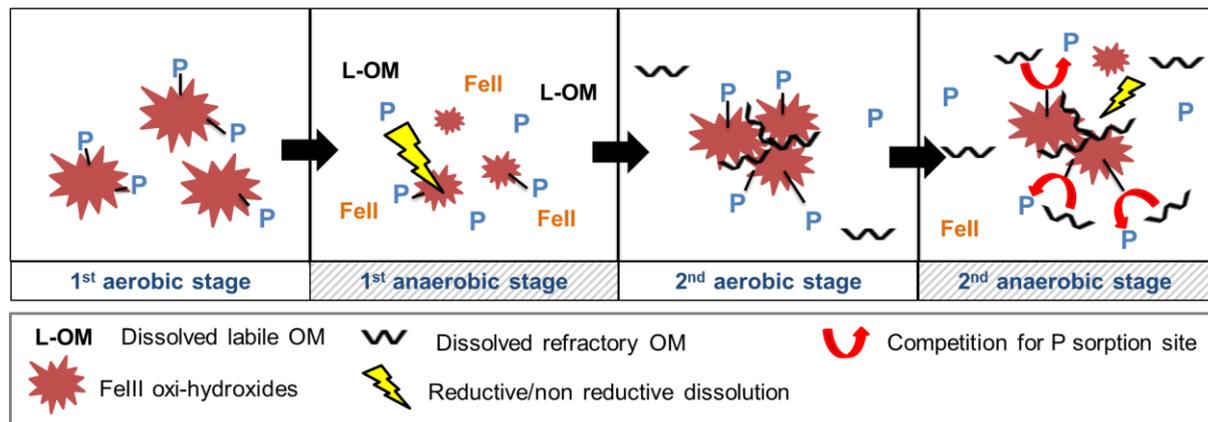
Anne Rapin¹, Malgorzata Grybos¹, Marion Rabiet¹, Brice Mourier², Véronique Deluchat¹

¹ Université de Limoges, GRESE (Groupement de Recherche Eau Sol Environnement - EA 4330), Faculté des Sciences et Technologies, 123 Av. Albert Thomas, 87060 Limoges cedex, France

² Université de Lyon, UMR5023 Laboratoire d'Ecologie des Hydrosystèmes Naturels et Anthropisés, Université Lyon 1, ENTPE, CNRS, 3, rue Maurice Audin, 69518 Vaulx-en-Velin, France

Article en révision pour la revue *Environmental Chemistry*.

Graphical abstract



Highlights

- Redox oscillations strengthen the release of P at the sediment/water interface
- Increase of P release could be associated to the release of aromatic dissolved organic matter
- Both, iron and dissolved organic matter may control P mobility at sediment/water interface in redox fluctuating system

Abstract

The internal sedimentary phosphorus (P) load of aquatic systems can support eutrophication, especially in dam-reservoir systems where sedimentary P stock can be high and where temporary anoxia occurred. The aim of this study was to examine the dynamic of phosphorus mobility at sediment-water interface exposed to redox fluctuation, in context of sediment rich in Fe and OM. Surface sediments collected in Champsanglard dam reservoir (Creuse River, France) were submitted to two aerobic phases (10 and 12 days) alternated with anaerobic periods (21 and 27 days) through laboratory batch incubations. Studied sediment contained 2.4 ± 0.1 mg/gDW of P, mainly associated with ascorbate solution (amorphous Fe/Mn oxi-hydroxides) and $21 \pm 1\%$ of organic matter (signature mainly allochtone).

Our results demonstrate that redox oscillation enhanced DIP release during anaerobic condition. As the dynamics of P could not be only related to the dissolution/precipitation of Fe minerals, it appears that in the reservoir with predominant allochthone OM input, the release of more aromatic dissolved organic matter (DOM) could play an important role in the mobility of P. Indeed, over the second anaerobic stage, the release of P was 46% higher while dissolved Fe mobilization was lower (44%) compared to the first anaerobic stage. Further, higher $SUVA_{254nm}$ and DOM humification indices were observed during the second anaerobic phase. The release of more refractory dissolved organic matter (rDOM) lowered microbial metabolism and thus the dissimilatory iron reduction. In addition, rDOM can compete for mineral P sorption sites, leading to higher P amount in solution.

Keywords: Phosphorus; Sediment; Redox; Iron; Organic matter; Dam reservoirs

Abbreviations

Ae-1: First aerobic stage; Ae-2: Second aerobic stage; An-1: First anaerobic stage; An-2: Second anaerobic stage; DOC: dissolved organic carbon; DOM: dissolved organic matter; DIP: dissolved inorganic phosphorus; DOP: dissolved organic phosphorus; DW: dry weight; Fe_{tot-D} : total dissolved iron; HI: Hydrogen Index; HIX: humification index; HS: humic substance; LQ: Limit of quantification; OM: organic matter; P: phosphorus; P_{tot-D} : total dissolved phosphorus; rDOM: refractory dissolved organic matter; TA: total alkalinity; TOC: total organic carbon; TP: sediment total phosphorus; $\Delta R_{Fe_{tot-D}:DIP}$: Variation of Fe_{tot-D} : DIP molar ratio during a considering stage.

V.2.1. Introduction

Phosphorus (P) is a key element controlling freshwater primary production and eutrophication (Schindler *et al.*, 2008). For the last 40 years, better management of anthropogenic P sources has significantly improved the quality of surface waters, limiting in some cases eutrophication (Jeppesen *et al.*, 2005). Despite this, eutrophication is still considered as the first major environmental problem altering surface water quality (Smith & Schindler 2009), especially in reservoirs where elevated residence time promote the creation of an internal P sedimentary stock. In number of reservoirs, delay in eutrophication recovery time implies sedimentary P release to the water column. In fact, bed sediment can act as a sink or a source of P to overlying water, depending on the prevailing physico-chemical conditions and sedimentary P speciation.

Phosphorus can be trapped by solid phases through adsorption and/or precipitation with mineral phases (Fe, Mn and Al oxi-hydroxides, vivianite, siderite, Ca phases) and through adsorption and incorporation within organic matter (Pettersson *et al.*, 1988; Sundby *et al.*, 1992; Châtellier *et al.*, 2013; Gottselig *et al.*, 2014, 2017; Yan *et al.*, 2016). The classical “Einsele and Mortimer experiments” and further field studies have developed a long-standing paradigm implying that P release to the aqueous phase is prevent under oxic condition, whereas anoxic conditions promote it (Hupfer & Lewandowski, 2008). Consequently, reductive dissolution and oxidative precipitation of Fe/Mn oxi-hydroxides are considered as essential to control P mobility (Rydin, 2000; Søndergaard *et al.*, 2003). However, P retention/release can be additionally controlled by (i) OM decomposition (process mainly controlled by microbial activity and temperature (Hupfer & Lewandowski, 2005; Reitzel *et al.*, 2007; Baldwin, 2013); (ii) bacterial polyphosphate metabolism and P assimilation/release from living cells, as a results of environmental stress (Davelaar, 1993; Hupfer *et al.*, 2007); (iii) P desorption from mineral surfaces (process controlled by pH increase and/or anions competition including dissolved OM, Boström, 1984; Yan *et al.*, 2016); (iv) precipitation of Fe sulfides limiting the formation of Fe oxi-hydroxides and thus decreasing global P sorbing capacity of sediments (Roden & Jennifer, 1997; Gächter & Müller, 2003); (v) alteration of apatite structure by decreased pH as a result of CO₂ production involved by OM decomposition (Eckert *et al.*, 1997), (vi) P precipitation with ferrous iron as for example vivianite (Fe₃(PO₄)₂.8H₂O) (Willett, 1985; Rothe *et al.*, 2014) or with green rust (Hansen, 1999). Phosphorus release could be also involved by an imbalance between the P supply toward the sediments and its retention capacity (Hupfer & Lewandowski, 2008; Tye *et al.*, 2016).

Additionally, local geology and water management can influence respectively the mineralogy and P dynamics in dam reservoirs. The hydrodynamic of dam reservoir is complex and related to dam management as a function of energy requirement (case of hydropower



dams), river flow and sediments accumulation (management of dams is conducted in the manner to minimize reservoir filling). Tidal range and bottom drainage may change redox condition at the sediment-water interface by limiting the extend of stratification observed in deep-water bodies. Sediment may also be exposed to redox variations in case of diurnal oxycline instabilities and emptying reservoir exposing sediments to the open air.

Redox oscillations or periodic desiccation of sediments can have marked effect on internal P loading (P release) by altering redox-sensitive processes such iron cycle, OM turnover and the composition and activity of the microbial community (Abril et al., 2010, Schönbrunner et al., 2012). Despite extensive literature concerning the role of drying, re-flooding and Eh oscillation on P release, only a few concern the dynamics of P in a system where the redox conditions change cyclically (Grace *et al.*, 2003; Beutel *et al.*, 2008; Parsons *et al.*, 2017). Moreover, despite the evidence of environmental occurrences of Fe-OM associations in redox fluctuating system (Riedel *et al.*, 2013) and P binding to Fe associated to OM (Eisenreich & Armstrong, 1980; Gottselig *et al.*, 2014, 2017), no study has so far investigated the evolution of OM quality on the P mobility during cyclic sediment oxidation and reduction. Detailed information concerning the interactions between P, Fe and OM is mostly focused on short-term P release (Yan et al. 2016).

Thus, the aim of this study was to examine the dynamic of phosphorus mobility at sediment-water interface exposed to redox fluctuation. We suppose that redox fluctuation affects the quality of DOM, as demonstrated by Rouwane *et al.*, (2017) and Lau *et al.*, (2017) and therefore on the potential of sedimentary phosphorus release and retention. For this, we incubated surface sediments from a hydropower reservoir under two successive aerobic stages (10 and 12 days) alternated with anaerobic periods (21 and 27 days). Studied sediment was collected in Champsanglard hydropower dam reservoir (Creuse River, France) periodically impacted by eutrophication and cyclic redox fluctuation.

V.2.2. Materials and methods

V.2.2.1. Studied site and sediment sampling

Champsanglard dam-reservoir (0.55 km², 19.4 m height and 102 m wide) was constructed in 1984 over the Creuse River (France) and is periodically affected by significant development of cyanobacteria during summer time, as well as thermic stratification and oxycline. The exposed and underlying lithology of the dam-reservoir catchment are predominately granitic rocks (monzogranites, granitoid, leucogranites) (<http://infoterre.brgm.fr>). Its watershed is covered at 65% by agricultural land (principally grassland), whereas forest, semi-natural environment and artificialized lands represent respectively 30% and 4% (CORINE land Cover data).

Surface sediment (up to 10 cm) was collected in August 2015 using an Ekman grab, in the downstream area, at 15 m depth in the middle channel of the reservoir (46° 15' 41" N; 1° 53' 03"E). Sampled sediment was transported to the laboratory in a polyethylene bottle at 4°C, then homogenized and sieved at 2 mm to take off organic macro-debris. All analysis and experiments were conducted onto dried sediment (40 °C) except for grain size distribution (wet sediment) and chemical analysis (105 °C). Gentle disaggregation of dried sediment was performed in agate mortar (without powdering).

V.2.2.2. Sediment characterization

Sediment grain size distribution was determined with a laser diffraction particle size analyser (Malvern, Mastersizer 3000, GéHCO laboratory-France) after dispersion in water using ultrasonic treatment. Content of OM was estimated by loss on ignition (LOI) at 550 °C for 2 hours. Rock-Eval pyrolysis analysis (ISTO laboratory-France) was performed to specify the content of total organic carbon (TOC) and to determine the amount of hydrocarbon (HC) released per gram of TOC during the pyrolysis stage (Hydrogen Index, HI). pH_{water} and pH_{KCl} were measured using the ISO 10390:1994 protocol (AFNOR 2004).

Mineralogical composition was determined by X-ray diffraction (XRD) analysis using a Bruker-AXS D8 Advance diffractometer on the sediment dried at 40°C. The XRD patterns were acquired at ambient temperature using $\text{CuK}\alpha$ radiation ($\lambda = 1.541874 \text{ \AA}$), in the 2θ range from 2° to 60°, step size of 0.04°, and acquisition time of 2 seconds. Phase identification was made by comparing the patterns with powder diffraction file standards from the International Center for Diffraction Data.

Total amounts of Ca, Fe, Mn, Mg, and Al were quantified by Atomic Emission Spectrometer in nitrogen plasma (Agilent 4200 MP-AES) after microwave-assisted concentrated acid digestion as described in method 3051A of (US EPA 2007). Respective limit of quantifications (LQ) were 12, 20, 4, 20 and 15 $\mu\text{g/L}$. Total sedimentary phosphorus content (TP) was measured using the method of Ruban *et al.* (2001), including successive calcination and acid digestion. After filtration through a 0.45 μm cellulose acetate membrane (LLG Labware) and pH adjustment between 2 and 7, the concentration of dissolved inorganic P (DIP) was analysed by spectrophotometry at 880 nm (Murphy & Riley, 1962) with an Agilent 8453 UV-visible spectrometer and a 1-cm wide cuvette (LQ of 0.01 mg/L). For DIP concentrations lower than 0.2 mgP/L , absorbance was measured using a 5-cm cuvette. Quality controls included analytical blanks and the systematic analysis of total amounts of Ca, Fe, Al, Mn, Mg and P of certified reference material sediment n°7126-94-BIL-1 (ICRM-Centre). Accuracy was within the certified interval values and recovery values varied between 78 and 120%. Each analysis was conducted at least in duplicate and values were averaged.



V.2.2.3. Sequential chemical extraction of sedimentary phosphorus

A P sequential chemical extraction procedure (Figure 79) was run for sediments at the beginning of incubation and at the end of each aerobic and anaerobic cycle, according to the protocol of Hieltjes & Lijklema (1980) modified by Rydin & Welch (1998). This protocol is commonly used to characterize sedimentary P pools from freshwater systems. Two modifications, were made to the initial protocol (Rydin & Welch, 1998), concerning exchangeable P and P associated with amorphous Fe/Mn oxy-hydroxides. First, NH_4Cl (1 M) extractant, expected to quantify exchangeable P in the initial procedure, caused interference in the development of the phosphomolybdic complex due to ammonium ions. Thus, it was replaced by MgCl_2 (1 M) solution, which is the second most commonly used extractant to reveal the P exchangeable fraction. Secondly, an ascorbate extraction (P-Asc) (Anschutz & Deborde, 2016) was added after the P- MgCl_2 extraction in order to distinguish amorphous Fe(III)/Mn oxy-hydroxides from crystalline ones (Rapin *et al.*, 2017).

Seven fractions of P were thus defined (Figure 79) (i) P- MgCl_2 (exchangeable P), (ii) P-Asc (P associated with amorphous Fe/Mn oxy-hydroxides, extracted by an ascorbate solution), (iii) P-DB (P associated with crystalline Fe/Mn oxy-hydroxides, extracted by a dithionite bicarbonate solution), (iv) rP-NaOH (reactive P from NaOH extracts, associated with Al oxy-hydroxides) and (v) nrP-NaOH (non-reactive P from NaOH extracts, associated with OM: P digested from NaOH solution minus rP-NaOH), (vi) P-HCl (P associated with calcium) and (vii) P-Res (residual P).

Extractions were performed with 0.2 g of sediment and 20 mL of extraction solution, in triplicate, at $22 \pm 2^\circ\text{C}$ and under lateral shaking (130 rpm). After each step, the sediment suspension was centrifuged (3100 g; 20 min); the supernatant passed through a $0.45 \mu\text{m}$ cellulose acetate filter (LLG Labware) and the sediment residue rinsed with 20 mL of ultra-pure water. All details concerning concentrations and reaction times are specified in Figure 79. Dissolved P associated to each extraction step was analysed as described in paragraph 2.2, according to Murphy & Riley (1962) except for P-Asc which was analysed following the method of Anschutz & Deborde (2016).



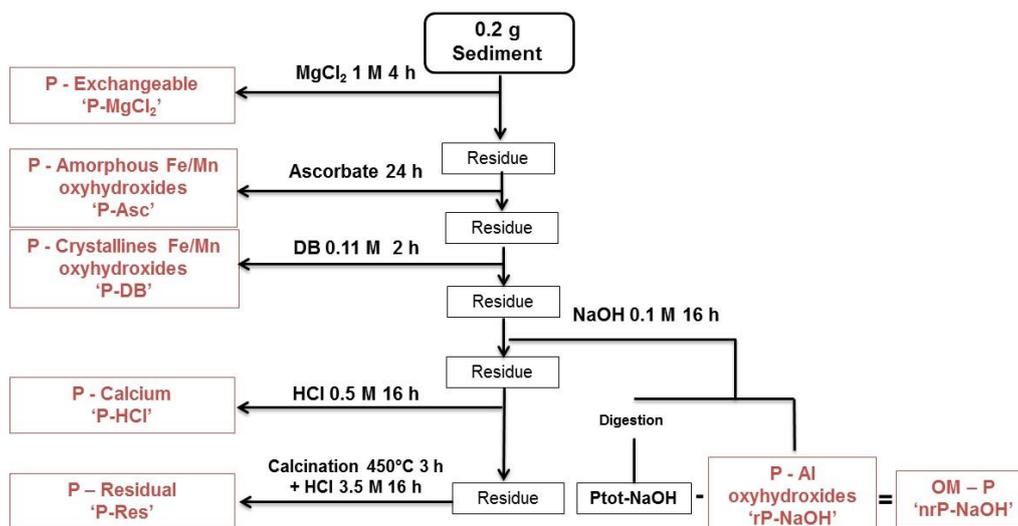


Figure 79: Chemical sequential extraction procedure modified from Rydin & Welch (1998). Ascorbate solution composition was NaHCO_3 0.6M, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7$ 0.2 M, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ 0.11 M. DB corresponded to Dithionite-Bicarbonate extraction.

V.2.2.4. Batch sediment incubations: experimental set up and analysis

The incubation was carried out with pre-washed (HCl 10% (v/v)) 250 mL dark glass flasks, at $22 \pm 2^\circ\text{C}$, under 130-rpm orbital stirring (KS 501 Digital) and with a solid/liquid ratio of 1/10. Synthetic water composed of 5.40 Ca^{2+} mg/L, 1.56 Mg^{2+} mg/L, 8.58 K^+ mg/L, 9.20 Na^+ mg/L, 2.1 S-SO_4^{2-} mg/L, 1.1 N-NO_3^- mg/L, 8.52 Cl^- mg/L, 34.8 HCO_3^- mg/L was used to simulate the main chemistry of Champsanglard reservoir water. The pH of synthetic water was 6.8 ± 0.1 . Before incubation, sediment was re-moistened with 50 mL of synthetic water for 48 h under aerobic conditions to stimulate sediment microbial activity. After that, the remaining synthetic water (200 mL) was added. Incubation experiments lasted 74 days under successive aerobic (Ae-1; 10 d; day 0 to day 9), anaerobic (An-1; 21 d; day 10 to day 31), aerobic (Ae-2; 12 d; day 32 to day 44) anaerobic (An-2; 27 d; day 45 to day 73) conditions. The duration of the first aerobic period (Ae-1) was set to 10 days because a maximal P release attributed to lysis of bacterial cells in 30°C dried matrices is expected after three days of rewetting (Turner & Haygarth, 2001). The duration of the anaerobic stages (An-1 and An-2) was determined when the concentration of TD-P reached equilibrium. Blank incubations containing only synthetic water were also performed. The aerobic condition was simulated by leaving the flasks open but covered by perforated Parafilm® thus allowing atmospheric oxygen to dissolve while limiting evaporation. Anaerobic conditions were reached by closing flasks (septum-sealed). To avoid delay in dissolved element diffusion between solid and suspended sediment solution, all flasks were homogenised once a day.

Sediment incubations were performed sacrificially to maintain a constant solid/liquid ratio of 1/10. Sampling was performed on days 0, 4, 9 (Ae-1), 11, 14, 18, 24, 31 (An-1), 32, 35,

39, 44 (Ae-2), 46, 49, 53, 59, 66, 73 (An-2). At each sampling time, three batches (triplicates) were used for chemical analysis, dissolved oxygen saturation (O₂), pH and Eh measurements. Sampling and sample treatments (filtration, acidification) during anaerobic phases were performed in a glove box (Captair pyramid, Erlab) under a nitrogen (Ultra High Purity Grade; 5.0) environment to avoid oxidation. All filtrations were done with cellulose acetate membranes (LLG Labware).

pH was measured using a pH meter (CRISON GLP22) and a pH probe (CRISON 5221). O₂ saturation measurement was performed with an Oxymètre HACH HQ-30d flexi. Eh was measured with a platinum electrode combined with an Ag/AgCl (KCl-saturated) probe (Meterlab PHM210, CRISON 5265). Eh values presented in this work are in reference to the standard hydrogen electrode and are corrected according to temperature and pH according to Bohn (1971),

$$E_{h_{corr}} \text{ (mV)} = E_{h_{meas}} \text{ (mV)} + 230 - 0.76 \times (T - 25) + 60 (\text{pH}_{meas} - 7)$$

where $E_{h_{meas}}$ is the measured redox potential relative to Ag/AgCl electrode, T is the temperature (°C) and pH_{meas} is the pH of the soil solution.

All chemical analyses were performed onto 0.45 µm-filtered supernatant, except for SO₄²⁻ and NO₃⁻ anions where the filtration was done at 0.2 µm. Total alkalinity (TA), dissolved Fe(II), Fe_{tot-D}, DIP and P_{tot-D} levels were analysed immediately after the sampling. The aliquots dedicated for dissolved organic carbon (DOC), specific UV absorbance (SUVA₂₅₄), sulphates, nitrates and ammonium determination were frozen (-21°C) until further analysis. The aliquots dedicated for dissolved Mn measurements were acidified (HNO₃ 2% (v/v); Suprapur Merck).

Total alkalinity (TA) was determined by acid titration, using HCl (2.10⁻³ to 3.10⁻² mol L⁻¹; VWR ProLabo AnalaR Normapur) until pH 4 was reached. Dissolved Fe(II) and Fe_{tot-D} concentrations were determined by the 1,10-phenantroline and FerroVer colorimetric methods (HACH LANGE 8146 and 8008) with a LQ of 0.02 mg/L. Dissolved Fe(III) was calculated considering the difference between dissolved Fe_{tot-D} and Fe(II) concentrations. Dissolved inorganic P (DIP) was measured as described in paragraph 2.2. Total dissolved P (P_{tot-D}) was quantified by the same method, after concentrated acid digestion (H₂SO₄), using HACH LANGE LCK 349 (LQ of 0.05 mg/L) or LCK 350 (LQ of 1.50 mg/L) and UV-visible spectrophotometer (HACH). Dissolved organic P (DOP) concentrations were defined as the difference between P_{tot-D} and DIP measurements. Uncertainties of Fe(III) and DOP were calculated as the sum of uncertainty variances of the variable.

Ammonium concentration was determined by the colorimetric indophenol blue method (Rodier *et al.*, 2009), by measuring absorbance at 630 nm after at least 6 hours waiting (LQ of 12 µg/L). Others anion concentrations (NO₃⁻ and SO₄²⁻) were determined by ionic chromatography using



a Dionex, DX120 chromatograph, an AS50 Autosampler, and a Dionex IonPac CS12A column with LQ of 0.1 and 0.003 mg/L for N-NO_3^- and S-SO_4^{2-} respectively. Dissolved Mn concentration was quantified by an Atomic Emission Spectrometer in nitrogen plasma (Agilent 4200 MP-AES). Dissolved organic carbon (DOC) concentration was measured using a Shimadzu TOC-L analyser. Absorbance at 254 nm was measured in 1-cm quartz cuvette and then normalized by DOC, to determine SUVA_{254} (Weishaar *et al.*, 2003). Fluorescence analysis was performed on a Shimadzu RF-5301 PC spectrofluorophotometer with a 150-W Xenon lamp at the excitation source. The excitation wavelength was 254 nm and emission wavelengths ranging between 250 to 550 nm at 1 nm increments. The analysis was done in a 1-cm quartz cell at room temperature (20 ± 2 °C). The fluorescence data were processed using Panorama Fluorescence 3.1 software (LabCognition, Japan). Prior to measurements, samples were filtered through 0.22 μm cellulose acetate membranes (pre-rinsed with ultra-pure water, SPARTAN 13/0.2 RC Whatman) and diluted in phosphate buffer 50 mM ($\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) adjusted to pH 7 to avoid saturation of the fluorescence signal and to keep dissolved organic matter (DOM) fluorophores at the same ionization level. The humification index (HIX) was calculated as the ratio of the integrated fluorescence intensity from 435 to 480 nm to the summation of two fluorescence regions (300 to 345 nm and 435 to 480 nm) (Ohno 2002).

V.2.3. Results

V.2.3.1. Sediment characteristics and P distribution

The median grain size of the sediment was characterized by a median diameter (D_{50}) of 55 ± 1 μm (Table 21). The OM content was $21 \pm 1\%$. High hydrogen index (322 ± 10 mg HC per g of TOC) and the 1/TOC ratio of 0.13 ± 0.01 indicated that OM was mainly from terrestrial origin (Copard *et al.*, 2006). The pH_{water} and pH_{KCl} were low, 5.7 ± 0.2 and 4.8 ± 0.2 respectively. The sediment was rich in P (2.4 ± 0.1 mgP/gDW), Fe (43 ± 4 mg/gDW) and Al (63 ± 3 mg/gDW) compared to Ca (4.1 ± 0.3 mg/gDW) and Mn (0.70 ± 0.04 mgP/gDW). The XRD data (SI-A) revealed that the sediment composition was dominated by quartz, feldspath, clay minerals (kaolinite, chlorite) and mica. Identical DRX patterns were obtained for all analyzed samples and any P-bearing mineral phases have been detected in the sediment. It was probably due to its relatively low content, in relation to XRD sensitivity or its non-crystalline structure.

The chemical P fractionation of the sediment was as follows (Figure 80): P-Asc (“amorphous Fe/Mn oxi-hydroxides”, $71 \pm 1\%$) >> nrP-NaOH (“OM pool”, $12 \pm 1\%$) > rP-NaOH (“Al pool”, $5.0 \pm 0.1\%$) ~ P-Res (residual pool, $4.6 \pm 0.6\%$) ~ P-DB (“crystalline Fe/Mn oxi-hydroxides”, $4.3 \pm 0.5\%$) > HCl-P (“Ca pool”, $2.7 \pm 0.1\%$) > P-MgCl₂ (“exchangeable pool”, $0.38 \pm 0.01\%$). The sum of extracted P fractions was inferior to the TP amount obtained after acid

digestion. This could be due to material loss during the extraction protocol. However, low uncertainty values indicate the strength of the P fractionation data and make this possibility unlikely. In addition, possibility of non-measured DOP was investigated but could not explain that difference.

Table 21 : Characteristics of Champsanglard reservoir surface sediment (up to 10 cm). Sediment was collected in Champsanglard dam reservoir (Creuse River, France) in August 2015.

	Content	RSD
Element [mg/g DW]		
TP_{sed.}	2.4	±0.1
Al	63	±3
Ca	4.1	±0.3
Fe	43	±4
Mg	10	±1
Mn	0.7	±0.04
<hr/>		
Particle median diameter (D ₅₀)	55	±1
<hr/>		
pH _{water}	5.7	±0.2
pH _{KCl}	4.8	±0.2
OM (LOI 550°C)	21%	±1
Carbonates (LOI 950°C)	4.70%	±1.2
TOC	7.90%	±0.4
HI (mg HC per g of TOC)	322	±10

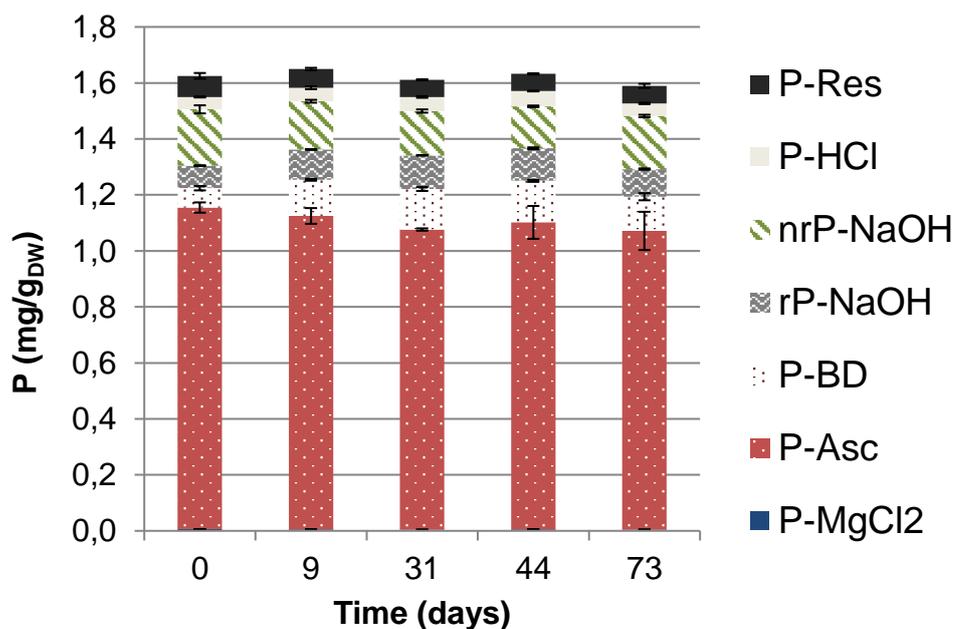


Figure 80: P fractionation of initial sediment (day 0) and sediment after aerobic and anaerobic stages (day 9, 31, 44 and 73 correspond respectively to the end of Ae-1, An-1, Ae-2, An-2).

V.2.3.2. Batch sediment incubations

V.2.3.2.1. Evolution of dissolved oxygen saturation, redox potential and pH

Dissolved O₂ was detectable only under aerobic stages and the O₂ saturation varied between $6.2 \pm 0.7\%$ and $12.1 \pm 5.4\%$ during Ae-1 and between $5.4 \pm 1.7\%$ and $30 \pm 2\%$ during Ae-2. During Ae-1 (days 0 to 9), the Eh oscillated around 235 ± 59 mV (Figure 81-A). Once the batches were closed, Eh dropped continuously. At the end of An-1 (between days 18 and 31), the Eh remained constant around -18 mV. The opening of batches on day 31 allowed a progressive Eh increase, reaching 322 ± 41 mV at the end of Ae-2 (day 44). Reclosing the batches involved a gradual Eh decrease until a -12 mV mean was reached for the last 14 days of the experiment.

Throughout the experiment, the pH in the supernatant solution was steady with values ranging between 6.7 ± 0.1 and 7.2 ± 0.1 except during the first 5 days when pH increased from 6.4 ± 0.2 to 7.0 ± 0.1 .

V.2.3.2.2. Evolution of dissolved inorganic and organic P

At day 0, the concentration of DIP was 0.04 ± 0.01 mgP/L and it reached 1.2 ± 0.3 mg/L at the end of Ae-1 (Figure 81-B). During An-1, the DIP concentration rose and reached equilibrium at 5.9 ± 0.2 mgP/L at day 31. After flask opening, concentration of DIP progressively decreased and, at the end of Ae-2, reached values similar to those obtained at the end of Ae-1, i.e. 1.3 ± 0.1 mg/L. During An-2, DIP increased again, reaching 8.7 ± 0.5 mgP/L at the end of the experiment.

Dissolved organic P concentration (Figure 81-B) ranged between 0.15 ± 0.08 and 0.9 ± 0.6 mg/L. High standard deviation do not allowed to identify a clear trend, but concentrations seems to remained stable throughout the experiment.

V.2.3.2.3. Evolution of dissolved Mn and Fe

During Ae-1 and Ae-2, dissolved Mn remained at 0.7 ± 0.3 mg/L (Figure 81-C). During An-1 and An-2, the concentration of Mn increased and reached 2.96 ± 0.02 mg/L and 2.24 ± 0.12 mg/L, respectively.

Throughout Ae-1, Fe(III) concentration increased steeply, from 0.7 ± 0.2 mg/L at day 0 to 19 ± 2 mg/L at day 9, whereas Fe(II) concentration remained under LQ. During Ae-2, the same behaviour was observed for Fe(II), which remained not quantifiable, while dissolved Fe(III) increased from 11 ± 3 (day 31) to 27 ± 1 mg/L (days 32 and 35) followed by a steep decrease with concentrations reaching 12 ± 2 mg/L at the end of this stage. During An-1 and An-2, the amount of Fe(II) progressively increased and reached, respectively, 24.7 ± 1.0 and

11 ± 2 mg/L (Figure 81-C) while dissolved Fe(III) concentration tended to progressively decrease or stabilize at 11 ± 3 and 15 ± 1 mg/L, respectively.

V.2.3.2.4. Evolution of nitrates, ammonium and sulphates

The amount of N-NO₃⁻ decreased quickly from 0.70 ± 0.01 mg/L (day 0) to a value under the LQ at day 4 (Table 22). During the Ae-2, N-NO₃⁻ increased up to 0,6 mg/L before quickly decreasing to 0.12 ± 0.08 mg/L after the first day of An-2 period. The N-NH₄⁺ concentration oscillated around 2.2 ± 1.2 mg/L and 2.4 ± 0.6 mg/L during Ae-1 and Ae-2 respectively. Increase in ammonium content was observed during anaerobic phases: from 1.7 ± 0.5 mg/L to 9.0 mg/L during An-1 and from 2.6 ± 0.4 mg/L to 8.5 ± 0.7 mg/L during An-2 (Table 22). Sulfate concentration decreased from 10.5 ± 0.4 mg/L to 6.2 ± 0.6 mg/L during Ae-1 and under the LQ at the end of An-1. During Ae-2, sulphate concentration increased up to 1.6 ± 0.4 mg/L and then decreased under LQ at the end of the An-2.

V.2.3.2.5. Evolution of dissolved organic matter content and alkalinity

During Ae-1, the DOC concentration (Figure 81-D) increased from 51 ± 6 to 93 ± 5 mg/L and remained constant at 95 ± 6 mg/L during An-1. Ae-2 showed a slight decrease of DOC concentration (74 ± 6 mg/L at day 13), which then progressively increased (89 ± 16 mg/L at day 22). During An-2, DOC concentrations averaged 83 ± 4 mg/L.

The SUVA₂₅₄ values (Figure 81-D) increased during Ae-1 and Ae-2, from 1.2 ± 0.2 to 3.20 ± 0.08 L/cm/gC, and from 3.6 ± 0.5 to 4.4 ± 0.8 L/cm/gC, respectively. In An-1 and An-2, the SUVA₂₅₄ values were stable and ranged around 3.0 ± 0.5 and 4.7 ± 0.5 L/cm/gC, respectively.

During Ae-1 and Ae-2, the TA fluctuated around 101 ± 8 and 118 ± 4 mg/L, respectively (Figure 81-A). Throughout An-1 and An-2, the TA progressively increased up to 367 ± 14 mg/L at day 31 and 255 ± 11 mg/L at day 73, respectively.

V.2.3.2.6. Evolution of P sediment distribution

Chemical fractionation (Figure 80) performed at the end of each stage indicated that concentrations of P-MgCl₂, nrP-NaOH, P-HCl and P-Res stayed stable. The P-Asc and P-DB fractions did not change significantly. Total P content also did not change during the experiment, due to the low percentage (<4%) of P released from the solid to liquid phase and to the low sensitivity of the analytical method.

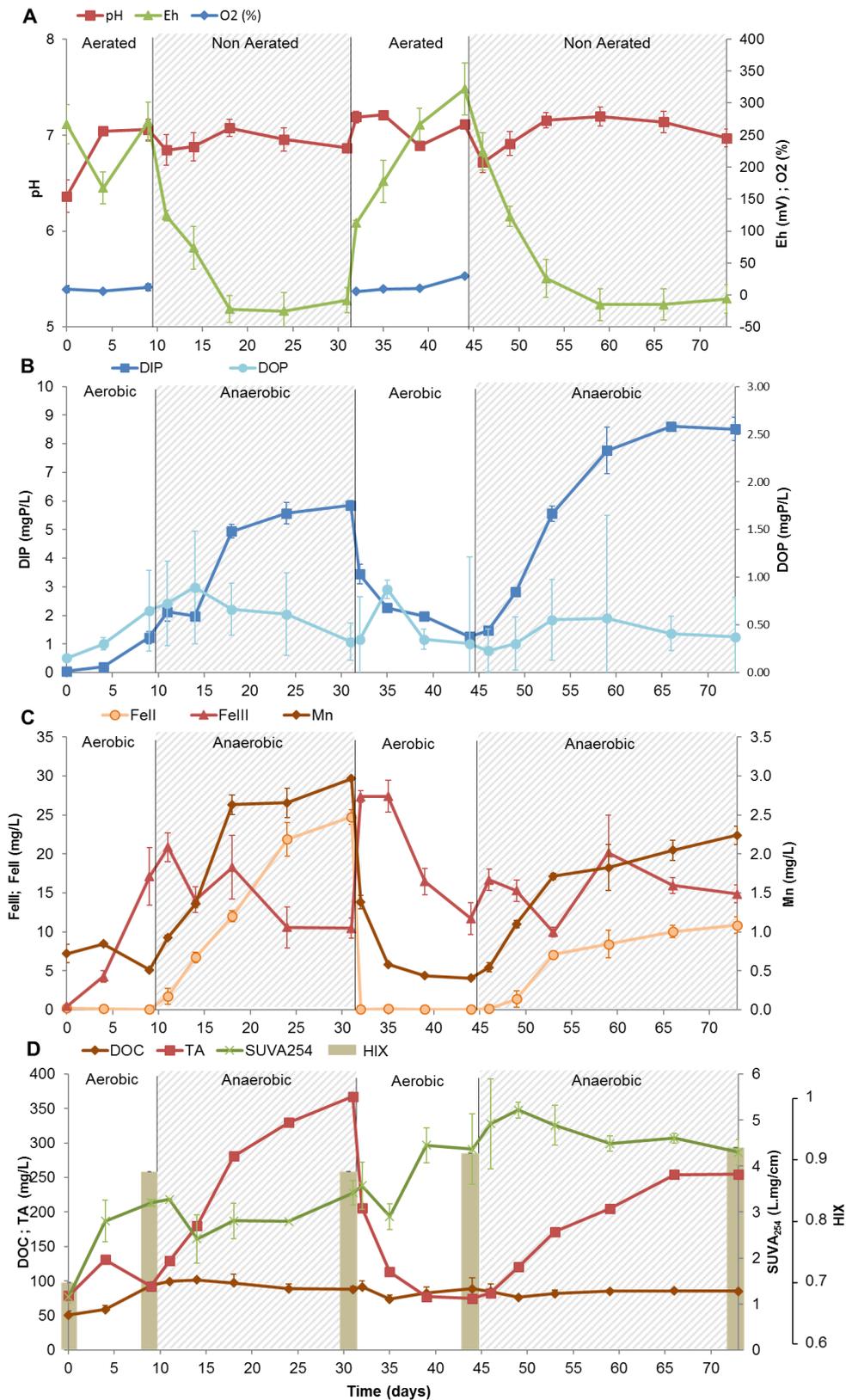


Figure 81: Time courses of pH, Eh and O₂ saturation (A); DIP and DOP (B); Fe(III), Fe(II) and Mn (C); DOC, SUVA₂₅₄, HIX index and TA (D) throughout the incubation experiment.



Table 22: Temporal evolution of N-NO₃⁻, N-NH₄⁺ and S-SO₄²⁻ concentrations (mg/L) throughout incubation experiment. Hyphens indicate absence of measurement.

Condition	Time (days)	N-NO ₃ ⁻ (mg/L)	RSD	N-NH ₄ ⁺ (mg/L)	RSD	S-SO ₄ ²⁻ (mg/L)	RSD
Ae-1	0	0.7	0.01	0.93	0.1	10.5	0.4
	4	< LQ	-	3.1	0.1	10.4	2.1
	9	< LQ	-	2.6	0.3	6.2	0.6
An-1	11	< LQ	-	1.7	0.5	5	0
	14	-	-	3.2	0.2	-	-
	18	< LQ	-	4	0.8	1.9	0.4
	24	-	-	1.8	0.2	-	-
	31	< LQ	-	9	-	< LQ	-
	32	0.12	0.06	2	0.5	1	0.1
Ae-2	35	-	-	3.1	0.3	-	-
	39	0.6	-	2.2	0.5	1.5	0
	44	0.3	-	2.2	0.3	1.6	0.4
An-2	46	0.1	0.08	2.6	0.4	2.2	0.4
	49	-	-	4.7	0.2	-	-
	53	< LQ	0.1	4.5	0.4	1.6	0.1
	59	-	-	8.3	0.6	-	-
	66	-	-	7.8	0.5	-	-
	73	< LQ	-	8.5	0.7	< LQ	-

V.2.4. Discussion

Closing of flasks induced anaerobic conditions and opening induced aerobic ones, as indicated by oxygen, NO_3^- and Eh variations (Figure 81-A,

Table 22). Throughout the two aerobic phases (Ae-1 and Ae-2), the mean Eh value was lower than the standard range in a well-oxygenated environment (600-400 mV) (Bohm *et al.*, 2001), due to the absence of air bubbling (Beutel ., 2008; Parsons *et al.*, 2017). However, oxygen saturation measured during those phases indicated the presence of dissolved oxygen in sediment suspension solution (Figure 81-A). During Ae-1 and Ae-2, nitrates and sulfates were present, and reduced iron was not detected. After flasks closing, the concentrations of oxygen and nitrates rapidly decreased while the concentrations of Mn and ferrous Fe increased. At the end of both anaerobic phases (An-1 and An-2), sulfate concentrations declined. The decrease of sulfate started during nitrate reduction and under Eh negatives values, corresponding to Fe reducing conditions. According to that statement and since sulfide was not monitored, the development of sulfate reducing condition cannot be certified.

V.2.4.1. How do cyclic redox oscillations impact P mobility?

As expected, redox oscillations affected P mobility at sediment-water interface. During both anaerobic (An-1 and An-2) phases, the release of $\text{P}_{\text{tot-D}}$ was higher than under aerobic ones (Ae-1 and Ae-2) (Figure 81-B). The concentrations of $\text{P}_{\text{tot-D}}$ mobilized at the end of An-1 and An-2 were 6.2 ± 0.1 and 8.9 ± 0.1 mg/L, respectively, which corresponded to 2.5 and 3.6% of the TP amount in sediment. Released $\text{P}_{\text{tot-D}}$ was mainly under DIP form. The contribution of DOP was low (< 1 mgP/L) during whole incubation time (Figure 81-B).

We noted that (i) DIP release during An-2 was 46% higher than during An-1 whereas this tendency was not observed for DOP, (ii) the release of dissolved Fe(II) during An-2 was 2.5 times lower comparing to An-1 and (iii) the concentrations of DOC during An-1 and An-2 were comparable however, dissolved OM quality changed during the An-2 compared to the An-1 (Figure 81-D). The question raising here is why the mobility of DIP differed between the two successive anaerobic conditions and what is the role of dissolution/precipitation of iron minerals and changing DOM quality on P mobility in such systems?

V.2.4.2. Role of dissolution/precipitation of iron oxy-hydroxides and iron sulfides on P mobility

Considering the high Fe sediment content, relative to Mn, and the higher affinity of P to Fe, Mn mobilization was not supposed to be the main driver of P mobility and will not be further discussed.

It is well known that the formation of Fe oxi-hydroxides in oxic environments are involved in the trapping of P by sorption processes (Gunnars *et al.*, 2002 ; Châtellier *et al.*,

2013). In oxygen-depleted environments, microorganisms may use Fe from Fe oxi-hydroxides as final electron acceptors for OM mineralization and thereby reductively dissolved the Fe oxi-hydroxides and release the related components.

Close relationship between Fe and P dynamics during An-1 and Ae-2 ($R^2=0.8$), and the high P level associated with Fe/Mn oxi-hydroxides ($71 \pm 2\%$, Figure 80), suggested that redox-dependent dissolution/precipitation of Fe oxi-hydroxides had an important impact on P mobility, as observed by Beutel *et al.* (2008) and Parsons *et al.* (2017). This was also supported by low Fe:DIP molar ratio, used to characterize the extent of Fe-P coupling in freshwater sediments. According to Gunnars *et al.*, (2002), the lower ratio co-precipitated P with Fe oxi-hydroxides is of 2. In our experiment, the $\Delta R_{\text{Fe}_{\text{tot}}\text{-D:DIP}}$ calculated for An-1 (between day 9 and 31) and at the beginning of Ae-2 (between day 31 and 32) were respectively of 2 and 1.8, also highlighting the coupling of Fe-P dynamic.

Rapid oxidation of iron between day 31 and 32 was confirmed by a decrease of dissolved Fe(II) and an increase in dissolved Fe(III). Ongoing sediment oxygenation involved (i) dissolved Fe(III) decrease probably due to aggregation/flocculation of Fe(III)-derived precipitates and (ii) DIP decrease probably due to P adsorption onto formed Fe(III) precipitates. The $\Delta R_{\text{Fe}_{\text{tot}}\text{-D:DIP}}$ calculated between days 32 and 44 was 4, suggesting that DIP was adsorbed onto Fe(III)-derived precipitates (Gunnars *et al.*, 2002) and indicating that P scavenging capacity of sediments lowered during sediment oxygenation. This showed that 12 days of sediment oxygenation were not sufficient to retain previously released P. At the end of Ae-2, dissolved Fe(III) and DIP concentrations remained high (12 ± 2 and 1.3 ± 0.1 mg/L, respectively). The Fe(III) concentration was higher than Fe(III) solubility at the experimental pH (close to 7). Then, the formation of OM-Fe-P complexes (Taillefert *et al.*, 2007) and/or the predominance of colloidal Fe(III) may explain the presence of DIP and high Fe(III) concentrations in solution. Indeed, in this study, the dissolved phase was operationally defined by filtration at $0.45 \mu\text{m}$ and thus it could contain colloids.

In An-2, the release of DIP was 1.5 times higher than in An-1, whereas the release of dissolved Fe(II) was 2.5 times less, highlighting a disconnection between P and Fe mobility (Figure 81-B,C). Low $\Delta R_{\text{Fe}_{\text{tot}}\text{-D:DIP}}$ (0.68) indicated that P mobility could not be explained by Fe dissolution/precipitation of Fe oxy-hydroxides, and that other mechanisms occurred.

According to the literature, the precipitation of ferrous minerals under anaerobic conditions impact P mobility at sediment-water interface. In non- and low-sulfidic sediments, P mobilized by the reductive dissolution of Fe-oxy-hydroxides could be trapped by authigenic vivianite ($\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) precipitation (Gächter & Müller, 2003). Thus, the formation of reduced iron phosphates could contribute to increase P sequestration by the sediments (Rothe *et al.*, 2016).

Vivianite formation has been particularly observed in anoxic, organic and iron rich sediments, where the S^{2-} production was not enough to induce FeS formation (Gächter & Müller 2003; Rothe *et al.*, 2015). However, the reduction of iron and sulfates can lead to the release of ferrous iron and the production of sulfides, and iron sulfides (FeS_x) can be formed (Gächter & Müller, 2003). This precipitation can alter P sequestration by the sediments in two ways. On one hand, the retention of ferrous iron in sulfide solids limits P association with ferrous iron (Roden & Edmonds, 1997; Rothe *et al.*, 2015). On the other hand, in the sediment where iron phosphates are already precipitated, the sequestration of ferrous iron by the formation of iron sulfide solids leads to the dissolution of vivianite (Gächter & Müller, 2003; Rothe *et al.*, 2016; Roussel & Carliell-Marquet, 2016). At least, in the case of eventual sediment reoxidation, lower availability of dissolved ferrous iron limits Fe-oxy-hydroxides precipitation and associated trapping P (Rothe *et al.*, 2015). Thus, FeS_x formation might decrease the permanent P burial in the sediments and could increase the P concentration in solution.

One of the hypotheses is that our experimental conditions favored sulfate reduction (SO_4^{2-} concentration decrease under both anaerobic conditions was observed, Table 22), and the formation of iron sulfides. At the beginning of An-1, more sulfates were available for reduction comparing to An-2 (15 mg/l and 7 mg/L respectively). Lower sulfate content at the beginning of An-2 was probably due to the formation of sulfides in An-1. During the Ae-2 period, low sulfate content suggested that only small part of sulfide produced in An-1 had been oxidized during sediment aeration, constituting a stock of sulfide in the system. We can hypothesize that the precipitation of FeS_x was more favorable in the An-2 since one part of S was already present under sulfide form, and that vivianite possibly formed in An-1 was then dissolved in An-2. This could explain higher DIP concentration observed in An-2, compared to An-1.

Of course, this hypothesis suggested both the formation of FeS_x and the presence of vivianite. However, the XRD results (SI-A) did not show the presence of such secondary minerals. Slight difference of peak appears and disappears in An-1 and Ae-2 (SI-A), but in a too low way to be identifiable. Then, any particular and significant difference in crystalline mineral composition among the sediments from Ae-1, An-1 Ae-2 and An-2 was observed.

Precipitation of vivianite could be favored during An-1, where higher Fe(II) and DIP contents were observed but they were too low to be detected by XRD method. According to Rothe *et al.* (2014), 5% of weight of vivianite is necessary to detect the mineral by XRD. In addition, any significant smell of sulfur or black formation in the sediment was noticed, and the high Eh values obtained did not suggest sulphide production.

Since important amount of DOM was released during sediment incubation and that released DOM quality changed during redox fluctuation, our hypotheses was that DOM could control mobility of P.

V.2.4.3. Role of organic matter solubilization and evolution on P mobility

Sediment OM (21 ± 1 % in studied sediments, Table 21) may contain an important amount of P in organic or inorganic (sorption/complexation) forms. According to chemical fractionation, 12% of sediment P was associated with OM pool (Figure 80). Thus, the dynamic of $P_{\text{tot-D}}$ at sediment-water interface could be influenced (i) directly by mineralization or solubilization of organic P compounds or (ii) indirectly by dissolved organic matter (DOM) release and interaction with sediment mineral surfaces (mainly clays and Fe(III) oxides) and/or dissolved species, including Fe(III) and P (Kalbitz *et al.*, 2005).

During the whole incubation, the concentration of DOP was relatively low ($<1\text{mg/L}$) and at the end of Ae-1, An-1, Ae-2 and An-2 it constituted only a small fraction of $P_{\text{tot-D}}$: 35% (Ae-1), 5% (An-1), 20% (Ae-2) and 4% (An-2). Relative low DOP concentration could be due to rapid DOP conversion to DIP through a serie of enzyme-mediated hydrolytic processes or redox-driven reactions (Giles *et al.*, 2015). However, at the beginning of incubation, DOP represented 77% of $P_{\text{tot-D}}$. Higher DOP release observed at the beginning of incubation was probably related to higher OM degradation, which in turn was a result of sediment drying and rewetting. Indeed, according to Qiu & McComb (1995) sediment drying at ambient temperature may kill up to 76% of microorganisms. Consequently, the availability of fresh dead OM in rewetted sediment was high and the activity of the newly establishing community of microorganisms increased (Schönbrunner *et al.*, 2012). Indeed, during the first 4 days of incubation, $\text{NH}_4^+:\text{DIP}$ ratio of 40 ± 8 revealing the mineralization of micro-organisms like-type OM (Stenzel *et al.* 2017; Cotner *et al.* 2010). In addition, during Ae-1, Fe reduction did not occur, confirming that the release of $P_{\text{tot-D}}$ could be associated to the mineralization and/or solubilization of organic compounds, as evidenced by the increase of NH_4^+ and DOC.

In our study, redox oscillations impacted microbial activity as evidenced by lower alkalinity in An-2 compared to An-1 (Figure 81-A). During An-1, 69% of TA release occurred within the first 8 days of oxygen-free conditions, whereas only 54% release took place for the same period in An-2 (Figure 81-A). Therefore, lower OM mineralization would have occurred during An-2.

The change in DOM quality during successive redox fluctuations could play a key role in P mobilization. Although the concentration of DOC increased only during Ae-1 and then remained constant (Figure 81-D), the results of SUVA_{254} and HIX indicated that released DOM changed toward more aromatic and more humified components throughout the experiment.

Under aerobic condition (Ae-1 and Ae-2), DOM evolution was more favorable than under anaerobic ones, as highlighted by the increase of SUVA₂₅₄ and HIX indices during these stages. According to Weishaar *et al.* (2003), microbial metabolites are composed of low molecular weight molecules, low in aromatic carbon, and the SUVA₂₅₄ is generally less than 1.8. In contrast, organic compounds such as humic substances (HS), are rich in aromatic carbon, and thus display higher aromaticity, with a SUVA₂₅₄ about 4.8. In our study, SUVA₂₅₄ at the beginning of sediment incubation was relatively low (1.2 ± 0.3), which could be influenced by cell lysis or metabolite production. However, during sediment incubation, SUVA₂₅₄ increased during Ae-1 and Ae-2. Then, the characteristics of released DOM were in transition between microbial metabolites and HS during Ae-1 and An-1. During Ae-2 and An-2 (day 40 to 73), DOM was primarily HS with little or no contribution of microbial metabolites or products of cell lysis. Biodegradation of organic compounds generally leads to a decrease of labile and low molecular weight DOM (including proteins, carbohydrates, and organic acids) and to an increase of more aromatic material such as HS, through alteration of existing compounds and/or production of new compounds by heterotrophic bacteria (Kalbitz *et al.*, 2005). The increase of SUVA₂₅₄ and HIX indicated a transformation of DOM through biodegradation.

The presence of more refractory dissolved organic matter (rDOM) can have two important consequences. The first is the change in microbial activity and related biochemical processes including Fe reduction; the second concerns the reactivity of mineral surfaces including their adsorption capacity.

As is shown in Figure 81-D, in An-2 lower alkalinity production was observed, indicating that the presence of rDOM decreased microbial activity during An-2. Thus, lower Fe reduction observed at this stage (Figure 81-C) could be associated to the decrease of microorganisms reducing activity. Moreover, it has been shown that the presence of aromatic DOM at redox interface promotes the aggregation of formed Fe/Mn oxi-hydroxides (Riedel *et al.*, 2013; Pan *et al.*, 2016). Thus, the evolution of DOM toward more aromatic and more humified components during Ae-2, could have involved Fe/Mn oxi-hydroxides aggregation making them less accessible for reduction process during following An-2. Moreover, aromatic organic compounds has a strong binding capacity for Fe oxi-hydroxides (Kalbitz *et al.*, 2005) and are considered as potential competitor with phosphorus ions for the same sorption sites on mineral surfaces (Yan *et al.*, 2016). Thus it is possible that released rDOM interacted with Fe(III) precipitates (or other mineral phases) and thus contributed to maintain higher P level in solution. At least adsorption of organic compounds onto mineral surfaces may also limit P sorption indirectly via alteration of positive surface charges on the mineral surface (Yan *et al.*, 2016).

If P release was controlled by the release of microbial metabolites due to cell lysis, it would be expected to occur during the An-1 phase when $SUVA_{254}$ was lower. Nevertheless, microbial metabolites from cell lysis could be mineralized quickly after being released, establishing a stationary state allowing recycling of organic compounds throughout the experiment. This suggests the occurrence of cell lysis in An-2, which could contribute to a high release of P. In addition, punctual sampling during the An-2 did not reveal the fluctuation of $SUVA_{254}$, and thus cell lysis did not highly contribute to DIP release. According to De Montigny & Prairie (1993) and Grace *et al.*, (2003), considering a cell biovolume of $0.18 \mu\text{m}^3$, a density of $1\text{g}/\text{cm}^3$, a cellular P content of 2% and a concentration of bacteria of 10^5 cells per gram of dry sediment, the quantity of P released in the An-2 would correspond to 24% of lysis of the total bacteria population. It means that, considering these experimental conditions, and with a solid/liquid ratio of 1/10, this system get a high potential of P source from micro-organisms. However, if sudden and important cell lysis would have occurred in response to rapid Eh change, increase in DOP, DOC, and decrease in $SUVA_{254}$ and HIX indexes would have been observed, since microbial activity need a latency to get adapted and to can then mineralize important substrate quantity. Therefore, hypothesis of cell lysis could not be rejected but it cannot be the main mechanism explaining P release in An-2.

V.2.5. Conclusion

Sediments of dam reservoirs could be submitted to fluctuating redox conditions due to the dam-reservoir management (tidal range, bottom drainage) and be cyclically oxygenated or reduced. Laboratory sediment incubation under two successive aerobic and anaerobic conditions demonstrated higher DIP release during anaerobic stages compared to aerobic ones, and enhanced DIP release by redox fluctuation (higher DIP release during a second anaerobic stage compared to the first one). By comparing changes in concentrations of DIP, O_2 saturation, NO_3^- , Fe(II), Fe(III) and SO_4^{2-} , under two consecutive aerobic anaerobic cycles, we concluded that iron dissolution/precipitation was not the only mechanism controlling the dynamic of P in this system. In fact, the presence of more refractory dissolved organic matter (rDOM) could (i) limit the rate of Fe reduction by formation of aggregates, (ii) alter the positive surface charge of sediment surface and (iii) compete with P for sorption sites onto Fe oxides. In addition, the presence of rDOM may limit the reductive activity of sediment microorganisms. Based on our results, we conclude that in reservoirs where allochthonous OM dominate, the presence of rDOM during sediment oxygenation could lower the retention of P onto mineral phases and thus induce a negative feedback mechanism (P release) in term of water quality.



Acknowledgements

The authors thank Asmaa Rouwane, Patrice Fondaneche, Léo Chassiot for their contributions to this study.

Funding sources

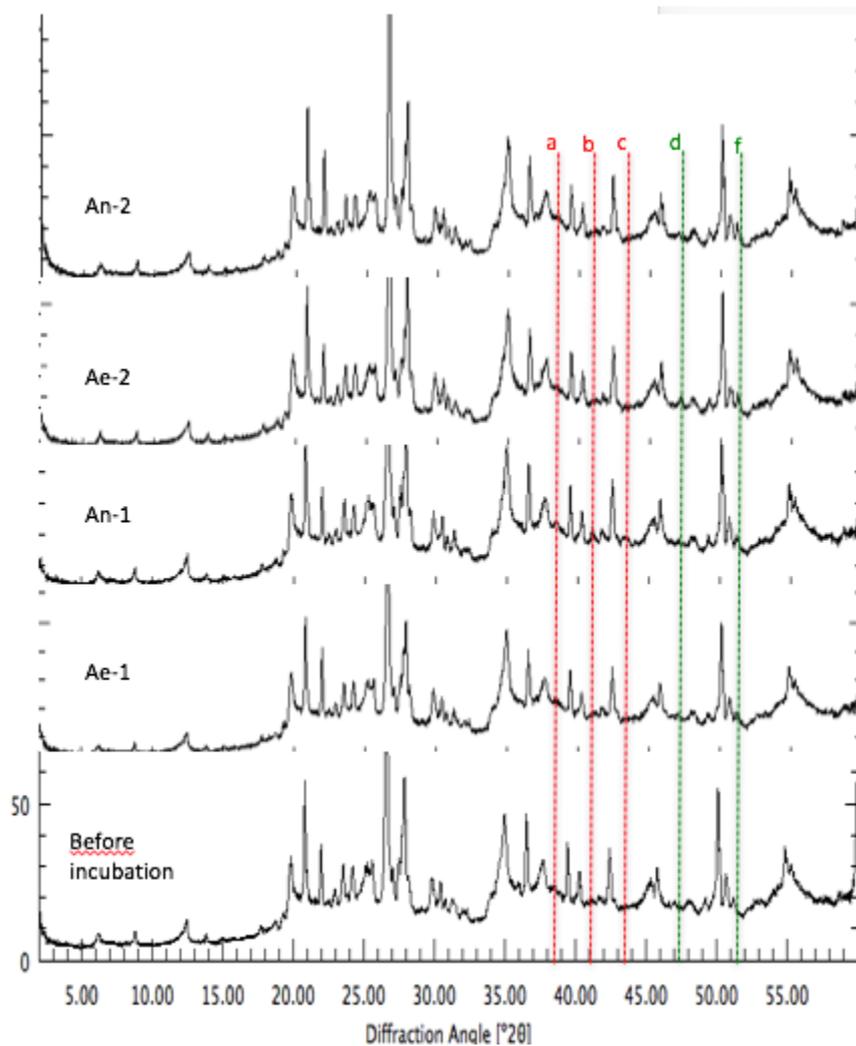
This work was supported by a grant from the Research Chair “Large Dam Reservoirs and Water Quality’ (<http://fondation.unilim.fr/chaire-grqe>), fully funded by EDF and the Partnership Foundation of the University of Limoges.



SUPPLEMENTARY INDEX

A- XRD pattern of Champsanglard sediment at the end of each incubation stage.

The red dotted lines a, b, c highlight the slight difference in An-1 peaks compare to other stage. Green dotted lines d and f underline the differences observed in Ae-2. The presence of Quartz, K-feldspath, Plagioclase, Mica, Kaolinite and Chlorite was confirmed but not presented onto diffractogrammes for better visibility of observed differences between differences stages of incubation



V.3. Modélisation des équilibres thermodynamiques à l'interface eau/sédiment par le logiciel Visual MINTEQ 3.1.

V.3.1. Présentation du logiciel Visual MINTEQ 3.1 et principales limites

Le logiciel Visual MINTEQ se base sur un modèle d'équilibre chimique développé par Jon Petter Gustafsson dans les années 2000. Ce logiciel possède une base de données très complète permettant de calculer la spéciation des ions et complexes inorganiques, les équilibres de solubilité (indices de saturation) tout en considérant la sorption, la complexation, les réactions d'oxydo-réduction ainsi que les gaz.

Visual MINTEQ est en mesure de modéliser la sorption des ions à la surface des oxyhydroxydes de Fe, Al, Mn et la complexation avec la MO à partir de modèles existants (SHM or NICA-Donnan). Il est à noter que ce logiciel a été développé essentiellement pour le calcul des équilibres des espèces inorganiques et des métaux traces dans les eaux. La prise en compte des espèces organiques reste limitée. D'autre part, le modèle se base sur le fait que le système aquatique est à l'équilibre ce qui n'est pas le cas dans la plupart des processus complexes tels que les processus biologiques. Ainsi, les facteurs cinétiques ne sont pas pris en compte.

Dans le cadre de cette étude, les questions scientifiques auxquelles nous avons tenté de répondre via la modélisation Visual MINTEQ sont les suivantes :

- a) Quelle est la spéciation aqueuse (répartition entre forme organique et inorganique) des éléments Fe, Mn et P ?
- b) Quelles sont les espèces susceptibles de précipiter au cours du temps ? Quel est l'impact potentiel des sulfures ?
- c) Dans quelle mesure les phosphates vont-ils s'adsorber sur les oxyhydroxydes de fer ?

V.3.2. Spéciation aqueuse des éléments Fe, Mn et P dans l'eau au cours du temps

Le logiciel Visual MINTEQ permet la modélisation de la matière organique dissoute (substances humiques) par le modèle SHM (Stockholm Humic Model) (Gustafsson, 2001) ou le modèle NICA-Donnan (Kinniburgh *et al.*, 1996). Ces deux modèles prennent en compte la formation de liaison spécifique (interaction spécifique entre les cations et des groupements fonctionnels chargés négativement tels que les fonctions phénolique ou carboxylique) et non-spécifique (interactions électrostatiques) entre le métal et la MO.

Dans cette étude, nous avons fait le choix d'utiliser le modèle NICA-Donnan, modèle développé dans le but de décrire les interactions de la matière organique naturelle avec un métal et qui est très utilisé dans la littérature scientifique. Il tient compte de l'hétérogénéité des substances humiques, des effets électrostatiques et de la compétition entre cations. Il combine



un modèle d'adsorption compétitive non idéale NICA (Non Ideal Competitive Adsorption) par des distributions continues de sites, avec un modèle Donnan qui rend compte des interactions électrostatiques.

La modélisation a été réalisée en considérant que la matière organique dissoute (MOD) était constituée à 100% d'acides fulviques.

V.3.2.1. Fer

Le degré d'oxydation du fer (II et III) est celui déterminé par l'analyse. Nous avons considéré que le FeIII comme la différence entre le $Fe_{\text{tot-D}}$ et FeII.

En première approche, nous n'avons pas intégré de calculs redox dans le logiciel Visual MINTEQ afin de ne pas modifier la répartition des différentes formes du fer en fonction de leur degré d'oxydation.

Au cours du temps, en fonction des conditions du système (aérobie, anaérobie), le fer dans la fraction dissoute va se répartir entre forme inorganique et forme complexée à la MOD (Figure 82-A). Globalement, tout au long de l'expérimentation (excepté au jour 32), le FeIII est majoritairement présent sous forme complexée avec la MOD (FeIII-MOD) (Figure 82-A). On constate notamment que plus les concentrations en FeIII sont faibles, plus la forme complexée domine. Par exemple, au démarrage de l'incubation en condition aérobie, le complexe FeIII--MOD représente plus de 99,9% du Fe total. Après 9 jours d'incubation en milieu ouvert, la forme complexée à la MOD reste majeure mais néanmoins une part non négligeable de fer (37%) est alors sous forme inorganique ($Fe(OH)_2^+$). Le mode de liaison entre le FeIII et les substances humiques (SH) sont de type spécifique, sur les sites de complexation carboxyliques majoritairement mais également phénoliques dans une moindre mesure. Lors du développement des conditions réductrices, la concentration en complexe FeIII--MOD évolue peu. C'est essentiellement le FeIII inorganique qui va progressivement diminuer au profit du FeII. Ainsi, que ce soit en condition aérobie ou anaérobie, la concentration en complexe FeIII-MOD n'évolue que très peu et reste donc relativement stable malgré les conditions réductrices ($Eh < 0$ mV). A la fin du second cycle aérobie (t44), le FeIII dissous est majoritairement sous forme complexée à la MOD (94%).

Le FeII, présent uniquement en condition réductrice, va aussi se distribuer entre une forme inorganique (Fe^{2+}) et une forme complexée à la MOD mais dans une moindre mesure que le FeIII. Ainsi, à la fin de la première phase anaérobie (jour 31), 71% du FeII se trouve sous forme inorganique et seulement 29% sous forme complexée à la MOD. De la même manière que le FeIII, les liaisons sont de type spécifique. En condition aérobie, le FeII disparaît complètement de la solution indiquant une précipitation du fer, qu'il soit initialement sous forme inorganique ou complexée à la MOD.

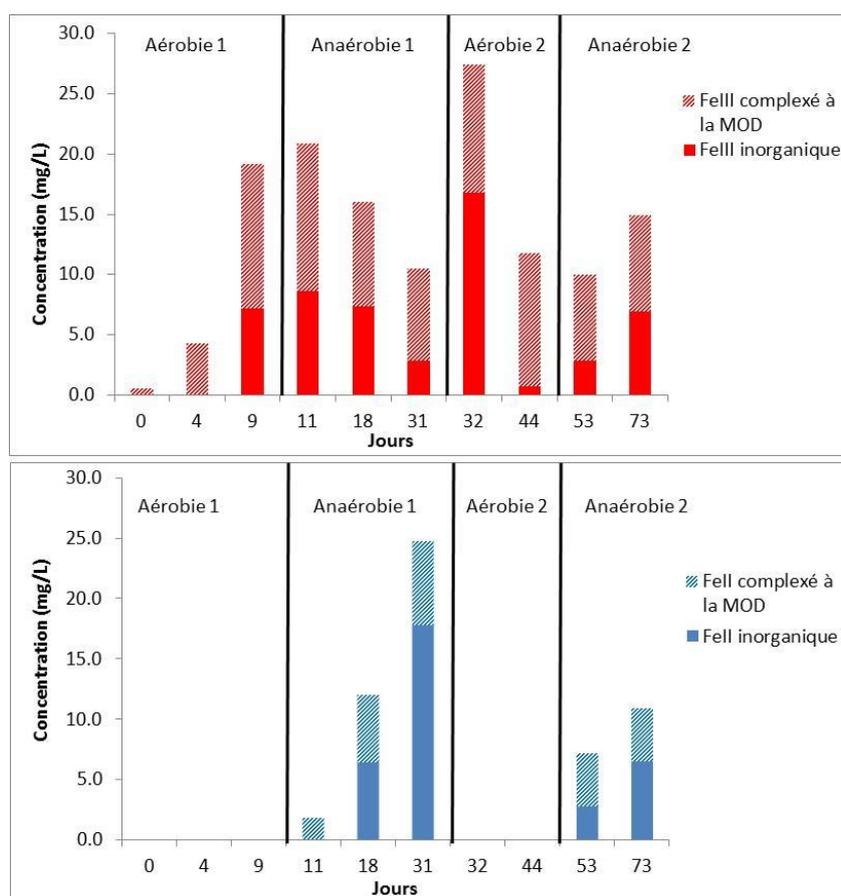


Figure 82: Modélisation de la spéciation aqueuse du FeIII (a) et FeII (b) (répartition entre forme inorganique et forme complexée à la matière organique dissoute (MOD) au cours des incubations batch.

La simulation de la réduction du FeIII en présence et en absence de MOD (Figure 83) à partir de données expérimentales correspondant au jour 44 (An-2) montre que la MOD impacte la réduction du FeIII en FeII. En effet, en présence de MOD, lors du passage de conditions aérobies vers les conditions anaérobies, la modélisation indique qu'environ 60% du FeII dissous est oxydé en FeIII, contre 100% en l'absence de MOD. D'autre part, en présence de MOD, en condition réductrice, Visual MINTEQ simule que l'intégralité du FeIII est complexée à la matière organique. Ceci tend à renforcer l'hypothèse que la diminution de la concentration en FeII lors de la seconde phase anaérobie est liée à la présence de DOM aromatique.

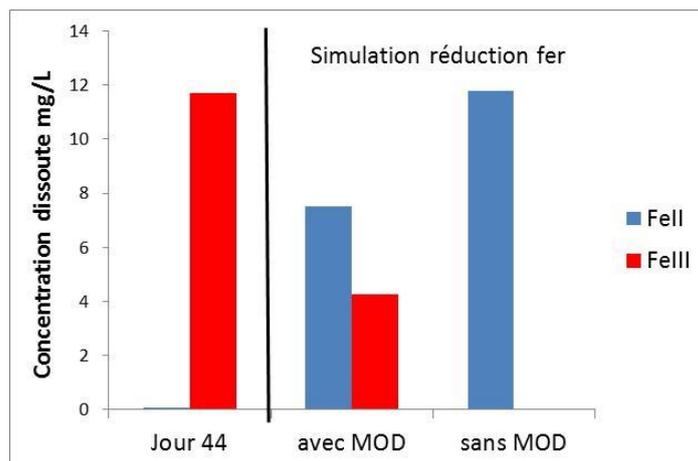


Figure 83 : Simulation de la réduction du FeIII en FeII réalisée à partir des données expérimentales du jour 44 (dernier point de la phase Ae-2) avec ou sans matière organique dissoute (MOD).

V.3.2.2. Manganèse

Nous avons considéré que le manganèse (Mn) était au degré d'oxydation +II, qui est celui simulé par Visual MINTEQ quel que soit le potentiel redox testé.

La modélisation de la spéciation aqueuse du Mn (Figure 6) indique qu'entre 20 et 97% du Mn est lié à la fraction organique selon les conditions redox. Même si le pourcentage de Mn-MOD varie au cours du temps, sa concentration reste globalement constante avec une moyenne de $1,0 \pm 0,2 \cdot 10^{-5}$ mol/L. Visual MINTEQ indique que le Mn est lié à la MOD majoritairement par des liaisons non spécifiques, c'est-à-dire des interactions électrostatiques de faible énergie.

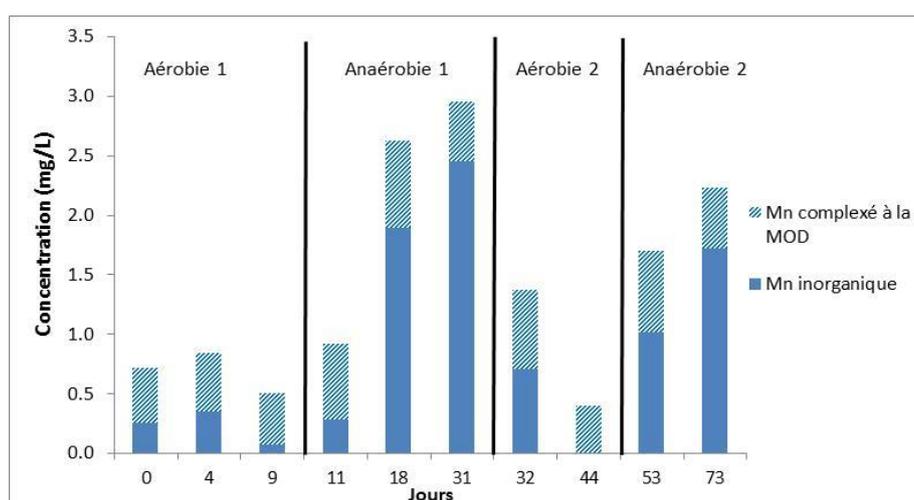


Figure 84 : Modélisation de la spéciation aqueuse du Mn (répartition entre forme inorganique et forme complexée à la matière organique dissoute (MOD) au cours des incubations batch.

V.3.2.3. Phosphates

Les phosphates sont des formes inorganiques, les espèces majoritaires étant H_2PO_4^- et HPO_4^{2-} dans les conditions de pH rencontrées dans notre système. Visual MINTEQ n'est pas en mesure de simuler des complexes ternaires P-Fe-MO.

V.3.3. Prédiction des espèces susceptibles de précipiter au cours du temps : état de saturation et précipitation

Les indices de saturation (IS) ont été calculés par Visual MINTEQ en se basant sur les données mesurées dans la fraction dissoute ($< 0,45 \mu\text{m}$) et en intégrant les substances humiques (100% acides fulviques). Il est à noter que la fraction dissoute inférieure à $0,45 \mu\text{m}$ comprend probablement une fraction colloïdale importante, ce qui conduit à surestimer la teneur en éléments dissous surestimant ainsi les indices de saturation.

Le calcul des indices de saturation peut être réalisé en considérant ou non la précipitation des solides sursaturés. Les deux modes sont complémentaires. Lorsque l'on ne considère pas la précipitation, la modélisation apporte un indice de saturation (IS) pour l'ensemble des solides présents dans la base de données. Cet IS renseigne de l'état de la solution vis-à-vis des solides (sous-saturé, à l'équilibre, sursaturé) et permet d'en déduire les espèces susceptibles de précipiter par la suite.

Il est également possible de forcer le modèle à faire précipiter les espèces sursaturées afin d'en déduire la composition de l'eau à l'équilibre et les espèces qui précipitent en premier.

Dans un premier temps, nous avons considéré uniquement le calcul des IS pour les minéraux phosphatés, carbonatés, ainsi que ceux à base de fer et manganèse sans prise en compte de la précipitation. Les sulfures n'ont pas été pris en compte car non mesurés. Cependant, le suivi au cours du temps indique un abaissement des concentrations en sulfates qui pourrait être attribué à la sulfato-réduction. Même si la sulfato-réduction n'est pas démontrée dans nos essais, il était intéressant de la simuler afin de mesurer le rôle potentiel de la précipitation des sulfures sur la mobilité du P. Nous avons donc, dans un deuxième temps, « forcé » le modèle à réduire les sulfates en sulfures (en se plaçant à $E_h = -300 \text{ mV}$) afin d'identifier les espèces susceptibles de précipiter avec les sulfures et l'effet de compétition avec d'autres solides (vivianites par exemple).

Il est important de garder en tête que Visual MINTEQ ne prend pas en compte les cinétiques de réaction et que les résultats obtenus apportent plutôt des tendances que des conclusions factuelles.



V.3.3.1. Détermination des IS sans prise en compte de la sulfato-réduction

En première approche, nous avons considéré uniquement l'état de saturation du milieu vis-à-vis des solides sans permettre la précipitation ni la prise en compte des sulfures.

V.3.3.1.1. Les minéraux phosphatés

Ainsi de nombreux minéraux phosphatés sont susceptibles de se former au sein des eaux interstitielles des sédiments comme par exemple, l'apatite et la vivianite.

L'évolution des IS des eaux présentes au-dessus du sédiment, au cours de l'expérimentation, vis-à-vis des principaux minéraux phosphatés (hydroxyapatite $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$, MnHPO_4 , vivianite $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8(\text{H}_2\text{O})$ et $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) est présentée sur la Figure 85.

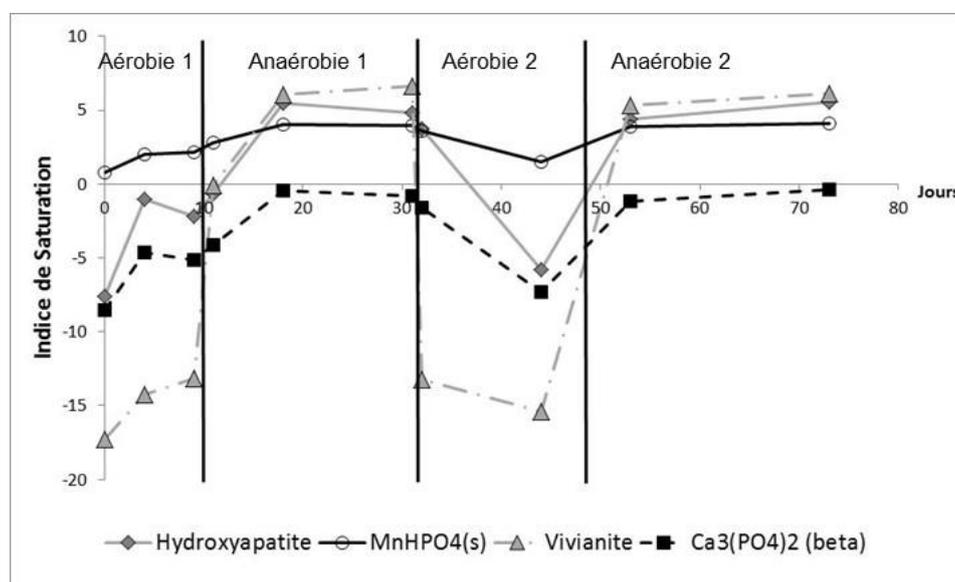


Figure 85 : Evolution au cours du temps des indices de saturations vis-à-vis des principaux minéraux phosphatés dans l'eau filtrée à 0.45 μm .

Quelle que soit la période concernée (aérobie/anaérobie), une sursaturation permanente de $\text{MnHPO}_4(\text{s})$ est observée, évoluant très peu au cours du temps. Cet état permanent de sursaturation de ce minéral tend à indiquer une cinétique très lente de formation dans notre système. Toutefois, dans la phase Ae-2, une légère diminution de l'indice de saturation n'exclue pas la formation authigène de MnHPO_4 au sein du milieu et le piégeage de P. Cependant, considérant l'état permanent de sursaturation, il semblerait que la mobilité du P ne soit pas contrôlée par ce minéral.

L'indice de saturation du phosphate de calcium ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) est négatif pendant les phases aérobies puis augmente pour se rapprocher de l'équilibre lors des phases anaérobies. Ainsi, l'association du P avec le calcium est envisageable au cours des phases de réduction,

ce qui est renforcé par le fait que, dans le sédiment, 4% du P est associé au calcium (donnée issue du fractionnement chimique- P-HCl).

L'état de saturation des eaux vis-à-vis de l'hydroxyapatite $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ évolue significativement au cours du temps. En condition oxygène, l'IS reste négatif indiquant une sous-saturation vis-à-vis de ce minéral. En condition anaérobie, l'IS augmente et dépasse 5, indiquant cette fois-ci un état de sursaturation et une possible formation de ce minéral. Cependant, il est également difficile de prévoir la formation de ce minéral considérant la non-évolution de l'état de saturation du milieu, sans retour vers l'équilibre. La cinétique de formation d'apatite authigène est également probablement trop lente dans nos sédiments bien que ce minéral soit thermodynamique très stable.

Concernant la vivianite, alors que les IS sont fortement négatifs en condition oxygène (< -13), ils augmentent fortement en conditions réductrices, indiquant une sursaturation moyenne vis-à-vis de ce minéral ($5 < \text{IS} < 10$). Cependant, le niveau de sursaturation ne faiblissant pas au cours du temps, il semblerait que la vivianite ne se forme pas dans nos conditions expérimentales, probablement du fait de cinétiques de formation trop lentes. Rothe *et al.*, (2014) ont en effet souligné qu'une solution sursaturée vis-à-vis de la vivianite n'était pas un indicateur fiable pour prédire la formation in situ de vivianite, mettant en avant les limites de la modélisation géochimique. Toutefois, la précipitation de vivianite ne peut pas être complètement écartée puisqu'au cours des phases anaérobies, les teneurs en Fe^{2+} et phosphates continuent d'augmenter (en raison de la dissolution réductive des oxy-hydroxydes de fer) pouvant masquer la précipitation de $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8(\text{H}_2\text{O})$. Il est à noter également que, si le sédiment au départ contenait de la vivianite, la dissolution de cette vivianite a pu avoir lieu lors des phases aérobies, en vue des faibles IS, et conduire à libérer des phosphates. Cependant, le P aurait tendance à venir s'adsorber sur d'autres solides présents tels que les oxy-hydroxydes de fer.

V.3.3.1.2. Oxyhydroxydes de fer : Ferrihydrite, Hématite et Maghémite

Hormis au début de l'incubation, les IS des minéraux ferrihydrite, hématite et maghémite sont toujours supérieurs à 5 indiquant une sursaturation permanente vis-à-vis de ces minéraux (Figure 86). C'est l'hématite, un oxyde de fer III ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) qui présente l'état de sursaturation le plus élevé suivi de la maghémite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) et enfin la ferrihydrite ($\text{Fe}(\text{OH})_3$).

En condition anaérobie, l'indice de saturation vis-à-vis de ces 3 oxy-hydroxydes de fer n'évolue pas et indique une sursaturation. Cet état de sursaturation en condition réductrice peut s'expliquer soit par la complexation du fer III avec le MOD stabilisant le FeIII même en condition réductrice soit par la prédominance de FeIII sous forme colloïdale (c'est-à-dire déjà précipité et réfractaire à la réduction). Cependant, en condition aérobie, on constate une



importante diminution des IS entre les jours 31 et 44, indiquant une précipitation probable de ces espèces.

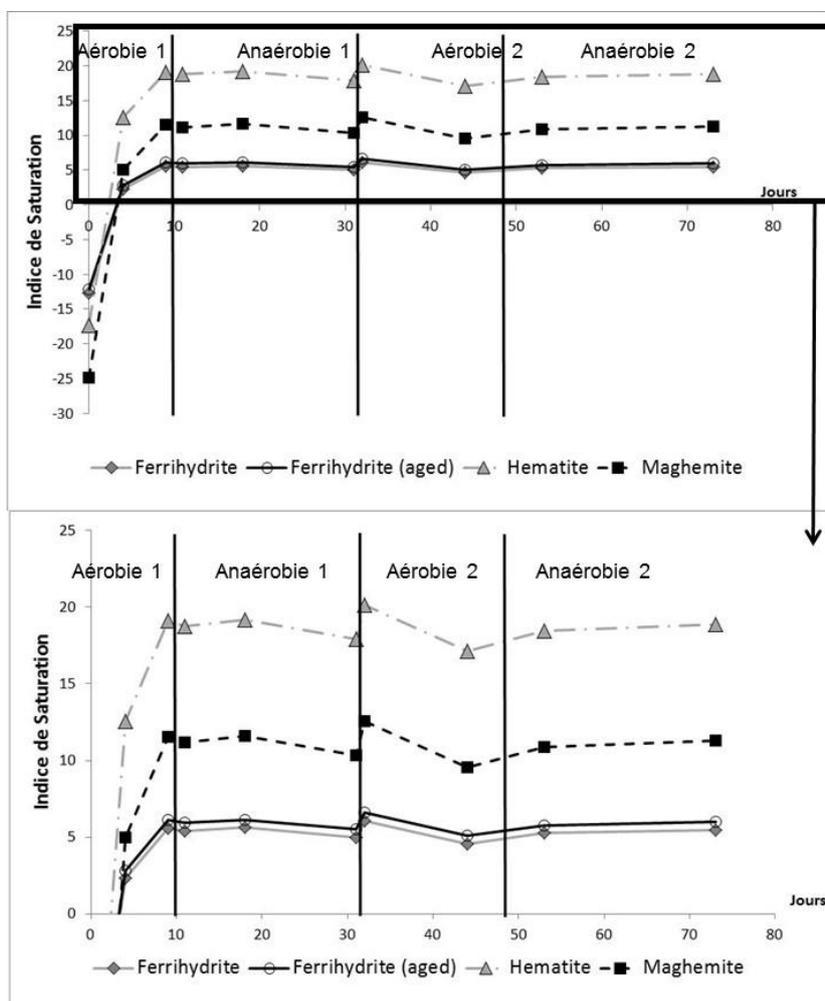


Figure 86 : Evolution au cours du temps des indices de saturations vis-à-vis des principaux minéraux de Fe(III) dans l'eau.

V.3.3.1.3. Minéraux carbonatés : Carbonate de calcium (aragonite et $\text{CaCO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$), carbonate de manganèse (MnCO_3 (am) et rhodochrosite), carbonate de Fe(II) (sidérite)

Les teneurs en Ca, non présentées dans la première partie de ce chapitre, présentent une augmentation constante durant les phases anaérobies, allant jusqu'à 38 mg/L puis 29 mg/L dans la première puis seconde respectivement. Ces augmentations au cours des phases de réductions sont liées à la destruction de pont calcique.

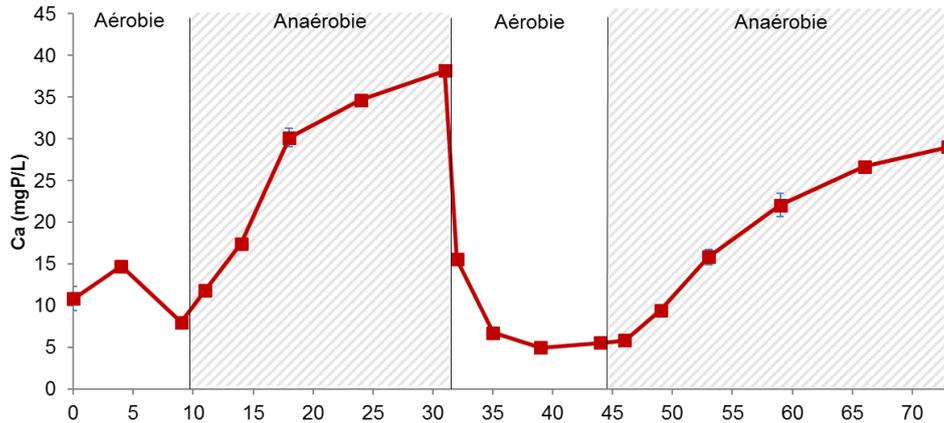


Figure 87 : Evolution des teneurs en Ca au cours de l'incubation de sédiment

Tout au long de l'expérimentation, une sous-saturation vis-à-vis des carbonates de calcium (aragonite et $\text{CaCO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) (Figure 88) est observée, ce qui n'est pas étonnant étant donnée la composition des sédiments et l'origine géologique majoritairement granitique, mais surprenant étant donné la quantité d'alcalinité produite par l'activité microbienne lors de l'expérimentation. Concernant les carbonates de manganèse (MnCO_3 amorphe et rhodochrosite), on observe des indices de saturation légèrement négatifs au début de l'expérimentation pendant la phase Ae-1. Ensuite, au cours de la première phase anaérobie, les indices de saturation augmentent et se stabilisent à des valeurs proches de l'équilibre (avec une légère sursaturation) indiquant la possibilité de formation de ces minéraux dans l'eau située au-dessus du sédiment. Le milieu devient de nouveau sous-saturé quand les conditions oxygènes sont ré-établies. Au cours de la seconde phase anaérobie (An-2), on observe de nouveau une mise à l'équilibre de l'eau vis-à-vis de ces espèces avec des indices de saturation très proches de 0, ce qui pourrait indiquer la formation de ces minéraux en condition réductrice. Lors des deux phases aérobies, le milieu est sous-saturé vis-à-vis de la sidérite (FeCO_3) avec des IS inférieurs à -6. En condition anaérobie, les IS augmentent fortement et indiquent alors un état de sursaturation qui a tendance à augmenter au cours du temps. Ceci tend à indiquer la faible probabilité de précipitation de la sidérite dans notre système, d'autant plus que la formation de sidérite (FeCO_3) possède une cinétique très lente (Postma, 1980).

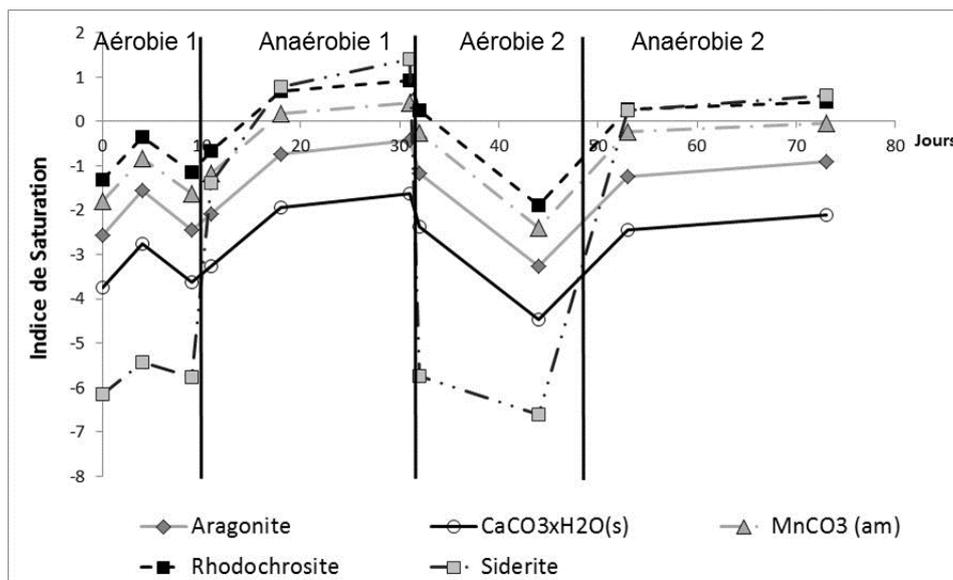


Figure 88 : Evolution au cours du temps des indices de saturations vis-à-vis des principaux minéraux carbonatés dans l'eau.

En deuxième approche, nous avons autorisé Visual MINTEQ à précipiter les espèces sursaturées. Dans ce cas-là, Visual MINTEQ modélise la précipitation de magnétite, $MnHPO_4$, diaspore, et hydroxyapatite sur l'ensemble de la période suivie. Il modélise également la précipitation de vivianite aux jours 18 et 73 correspondant aux phases anaérobic 1 et 2 respectivement et de sidérite au jour 31.

Cependant, il est néanmoins peu probable que la magnétite précipite dans nos conditions, en particulier en condition anaérobic. Nous avons donc simulé à nouveau la précipitation dans notre système en excluant les oxydes de FeIII, notamment la magnétite et l'hématite ce qui a favorisé la formation de vivianite. Cependant, il faut garder en tête que les sulfures ne sont pas pris en compte.

1.3.2.2. Détermination des indices de saturation avec prise en compte de la sulfato-réduction

L'objectif de cette simulation était de mettre en évidence si la précipitation des sulfures avec le fer était possible et si elle pouvait modifier ainsi la précipitation potentielle de la vivianite simulée par Visual MINTEQ au cours du temps. En effet, la production de sulfures peut provoquer la précipitation de sulfure de fer (FeS ou FeS_2), favorisant la solubilisation de la vivianite et ainsi la libération des phosphates préalablement piégés.

Les IS ont été calculés pour les jours 18, 31, 53 et 73 correspondant aux deux phases anaérobic (Figure 89) pour les principaux minéraux sulfurés : greigite ($Fe(II,III)_3S_4$), mackinawite (FeS), pyrite (FeS_2) ainsi que la vivianite $Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8(H_2O)$

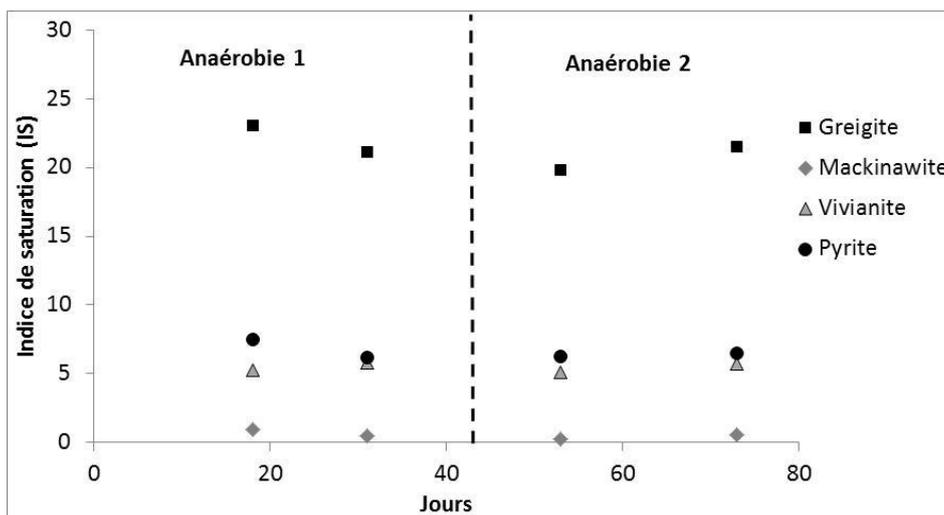


Figure 89 : Evolution des indices de saturations vis-à-vis des principaux sulfures de fer et de la vivianite lors des deux phases anaérobies.

La solution présente une sursaturation très importante ($IS > 20$) vis-à-vis de la greigite qui est un sulfure de FeII/FeIII. De même, une sursaturation plus modérée vis-à-vis de la pyrite et de la vivianite est présente. Concernant la mackinawite, la solution est proche de l'équilibre voire légèrement sursaturée.

Si l'on autorise Visual MINTEQ à précipiter ces phases, les minéraux qui vont précipiter seront donc la greigite et la vivianite. Si la greigite est exclue, c'est la pyrite qui est alors susceptible de précipiter avec la vivianite. La mackinawite ne précipitera que si la greigite et la pyrite sont exclues également.

En conclusion, la modélisation géochimique n'exclut pas la précipitation de sulfure ferreux dans notre système, contribuant au déplacement des équilibres avec la vivianite, favorisant ainsi le relargage de phosphates vers la fraction dissoute.

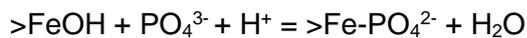
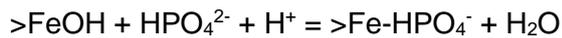
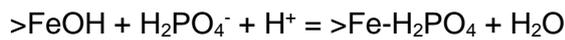
Lors de la phase anaérobie 2, Visual MINTEQ simule environ deux fois moins de vivianite que lors de la phase anaérobie 1, résultat lié aux différences de concentrations en FeII en solution mesurées lors des deux phases.

V.3.4. Simulation de l'adsorption des phosphates sur les oxyhydroxydes de fer (Hydrous Ferric Oxydes, HFO)

Le modèle de complexation de surface DLM (diffuse layer model) a été utilisé pour évaluer l'adsorption des DIP sur les oxy-hydroxydes de fer (notés Hydrous Ferric Oxide, HFO). La base de données utilisée est celle de Dzombak & Morel (feo-dlm_2008.vdb" (par default) et "feo-dlmSP.vdb) déjà prédéfinie dans la version 3.1 de Visual MINTEQ avec une mise à jour

des constantes de complexation pour le DIP selon l'étude récente (Mengistu *et al.*, 2015). La MOD n'a pas été prise en compte étant donné que la base de données de Visual MINTEQ 3.1 ne comporte pas les constantes de complexation de la MOD sur les sites de surface des HFO et ne peut donc pas prendre en compte l'impact de la MOD sur l'adsorption des DIP.

La modélisation de l'adsorption de DIP sur les HFO est basée sur l'hypothèse que le DIP peut former 3 complexes de surface de type monodentate :



Où $>\text{FeOH}$ représente le site de surface hydroxyle échangeur de protons sur HFO (les ions Fe^{3+} se trouvant en surface se lient à des molécules d'eau qui se dissocient en groupes OH amphotères) (Dzombak & Morel, 1990). Ainsi l'adsorption des ions phosphates est vue comme un échange de ligand.

La teneur en HFO a été estimée à partir des extractions séquentielles (Fe-BD+ Fe-Asc) et est fixée à 1,3 g/L pour l'ensemble des tests de modélisation.

Globalement, lorsqu'on simule l'adsorption d'un composé à la surface d'un solide, il existe deux façons différentes de définir le problème sous Visual MINTEQ. La première est de prédire la concentration dissoute du composé à partir d'une concentration totale. Pour ce mode de calcul, la donnée d'entrée est la teneur totale en DIP dans notre système. Le second mode d'utilisation de Visual MINTEQ est cette fois de rentrer la concentration dissoute à l'équilibre conduisant au calcul de la concentration adsorbée par le logiciel.

Nous utiliserons ce dernier mode afin de modéliser la quantité de DIP adsorbé sur les oxy-hydroxydes de fer au cours du temps tenant compte des concentrations à l'équilibre en solution. Pour ce mode de calcul, la donnée d'entrée est la concentration dissoute ($<0,45 \mu\text{m}$) en DIP au cours du temps.

Les résultats de la modélisation de l'adsorption de DIP sur HFO au cours du temps sont présentés sur les Figure 90 Figure 91.

Tout au long de l'incubation, la part de DIP liée aux oxy-hydroxydes de fer représente entre 85 et 99% de la teneur totale en P, mettant en évidence la très grande affinité des phosphates avec le fer (Figure 90).

Lors de la première phase aérobie, plus de 97% de DIP sont adsorbés sur les oxy-hydroxydes de fer, la fraction dissoute restant négligeable. Au cours de la phase An-1, on note une augmentation de la fraction dissoute (essentiellement sous forme d'orthophosphates H_2PO_4^-

et HPO_4^{2-}) avec notamment l'apparition d'un complexe en solution FeHPO_4 . Ce complexe est également observé pendant la phase An-2.

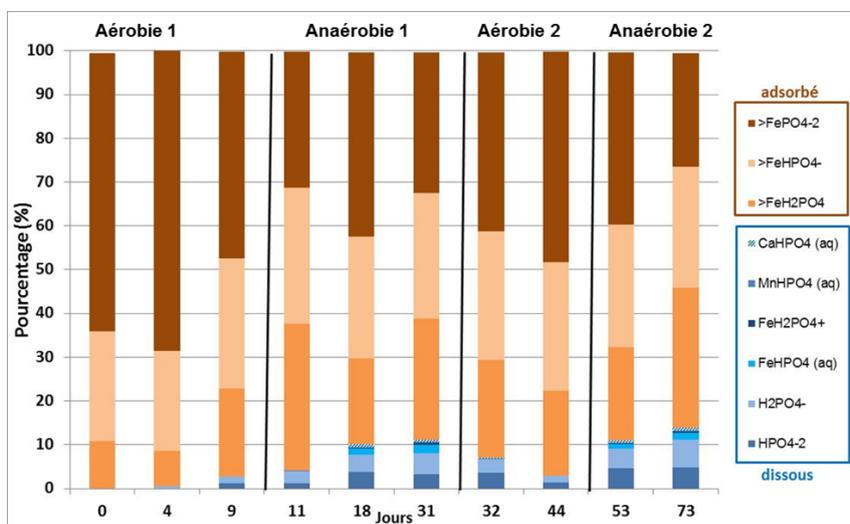


Figure 90 : Modélisation par Visual MINTEQ de la distribution des phosphates entre phase dissoute et phase adsorbée sur les oxy-hydroxydes de fer au cours du temps.

Lorsque l'on s'intéresse à la distribution des espèces adsorbées à la surface des oxyhydroxydes de fer au cours du temps (Figure 91), on constate que le DIP occupe la grande majorité des sites de surface des HFO. Les autres sites de surface sont occupés par le Fell, les carbonates HCO_3^- et le manganèse.

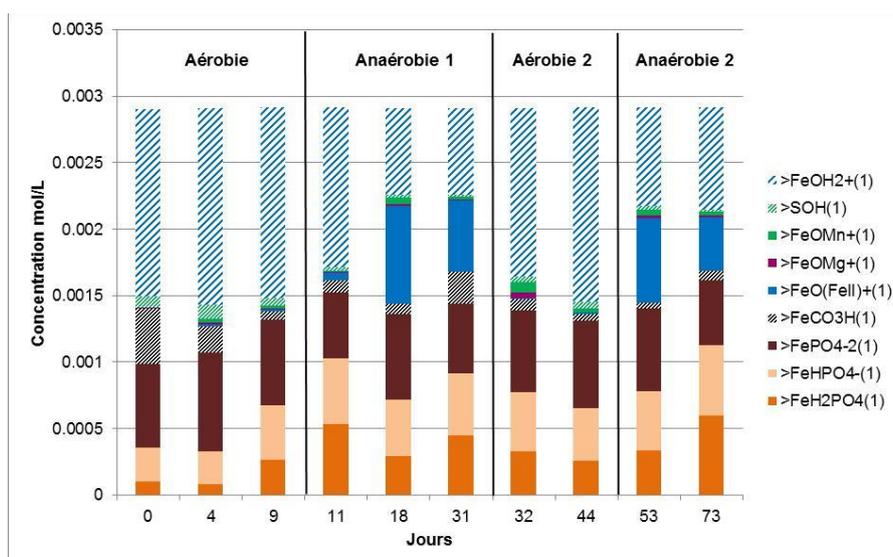


Figure 91 : Modélisation par Visual MINTEQ de la distribution des espèces adsorbées exprimée en concentration (mol/L) sur les oxy-hydroxydes de fer au cours du temps.

V.4. Conclusion

La quantité de DIP mobilisée au cours de la seconde phase anaérobie (An-2) était 46% plus élevée que lors de la première phase anaérobie (An-1), mettant en évidence l'impact des variations cycliques du potentiel d'oxydo-réduction sur la mobilisation du P sédimentaire. Dans la An-1, la dynamique du P peut être expliquée par la dissolution réductrice des oxy-hydroxydes de Fe, ce qui n'est pas le cas dans An-2. En effet, la mobilisation du FeII était 44% moins importante, soulignant que d'autres mécanismes impactant la mobilité du Fe et P prennent place. Il est bien connu que si les conditions physico-chimiques le permettent, le phosphore peut précipiter avec le FeII pour former des minéraux secondaires néoformés, comme par exemple la vivianite ($\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$). D'autre part, si la sulfato-réduction se met en place, la production de sulfures peut également provoquer la précipitation de sulfure de fer (FeS ou FeS_2), favorisant la solubilisation de la vivianite et ainsi la libération des phosphates préalablement piégés. L'hypothèse de précipitation de sulfure de fer dans la An-2, et la possible dissolution de vivianite induite ne peut ni être écartée, ni confirmée. D'une part, le suivi des sulfures n'ayant pas été réalisé, il n'est pas possible de savoir si la sulfato-réduction a eu lieu. D'autre part, même si la modélisation géochimique indique une sur-saturation vis de vis des sulfures de fer (si on suppose la réduction des sulfates en sulfures) et de la vivianite, la caractérisation physique (DRX) n'a pas permis de les mettre en évidence. Enfin, aucune signature olfactive caractéristique des sulfures n'a été détectée. L'ensemble de ces éléments tend donc à écarter l'hypothèse de précipitation des sulfures au cours des phases anaérobiques.

Au cours de l'incubation, une évolution de la qualité de la MO dissoute a été observée. Pendant la première partie de l'expérience, jusqu'à la fin de la An-1, elle était en transition entre les caractéristiques de métabolites microbiens et substances humiques puis évolua vers une composition de type substance humique dans la seconde partie de l'incubation. Des études ont montré que la présence de MO dissoute aromatique peut favoriser l'agrégation des oxy-hydroxydes de Fe/Mn (Riedel *et al.*, 2013 ; Pan *et al.*, 2016). Ainsi, la précipitation des oxy-hydroxydes de Fe/Mn en présence de MO dissoute plus aromatique a pu favoriser l'agrégation de ces oxy-hydroxydes et les rendre moins accessibles aux réactions d'oxydo-réduction durant la An-2. De plus, la modélisation des équilibres thermo-dynamiques a confirmé l'existence de complexe FeIII-DOM en solution, pouvant expliquer les fortes teneurs en FeIII maintenues en condition anaérobie. En effet, la complexation du fer avec les composés organiques de type substance humique empêche la réduction en FeII (Bhattacharyya *et al.*, 2017). De plus, les composés aromatiques présentent de fortes affinité avec les oxy-hydroxydes de Fe (Kalbitz *et al.*, 2005), et peuvent donc entrer en compétition sur les sites de sorption du P (Yan *et al.*, 2016). Ces composés peuvent ainsi contribuer à une mobilisation du P plus importante durant la An-2.



Discussion et conclusion générale

Le phosphore est un élément essentiel à la vie. Il est le facteur limitant de l'eutrophisation dans les eaux douces (Schindler *et al.*, 2008) qui est aujourd'hui la problématique principale de la qualité des eaux de surfaces (Smith & Schindler, 2009). Les systèmes de retenues de barrage sont particulièrement vulnérables à ce phénomène. Ainsi, le développement de retenues de barrage à travers le monde a fortement impacté les milieux aquatiques, favorisant la création d'un stock de P au sein du compartiment sédimentaire des retenues, potentiellement mobilisable vers la colonne d'eau. Dès lors, ce travail de thèse a été consacré à l'étude de la mobilité du phosphore sédimentaire en contexte de retenue de barrages. Pour cela une étude de la mobilité du P sédimentaire à différentes échelles (continuum de barrages en cascade, retenue de barrage et étude en laboratoire de l'interface eau/sédiment) a été réalisée. L'étude a été menée sur le complexe de l'Age, localisé sur la rivière Creuse, dans la partie Ouest du Massif central. Il est constitué de trois barrages en cascade (successivement, Champsanglard, Chézelles et Age), fréquemment impactés par des efflorescences de phytoplanctons et plus particulièrement à cyanobactéries.

1. Quel est l'impact des barrages sur les teneurs et la distribution du P dans les sédiments le long d'un continuum de barrages ? Quels paramètres sont impliqués dans la variabilité spatiale du P ?

Considérant les sédiments de surface à la fois dans les sections de rivières et dans les zones de retenues, nous avons mis en évidence d'importants contrastes physiques et chimiques le long du continuum de barrages en cascade.

Le premier impact causé par la présence de barrage est l'accumulation de sédiments fins de type limoneux sableux dans chacune des retenues, dont la granulométrie décroît en direction du barrage. Ceci contraste avec les sédiments de sable moyen à grossier retrouvés dans les sections de rivière, pour lesquels la taille est par conséquent plus importante après chaque barrage.

Les teneurs en phosphore total sont cinq fois plus élevées dans les retenues ($1,59 \pm 0,51$ mgP/g_{sec} moyenne) que dans les sédiments de rivières ($0,31 \pm 0,09$ mg/g_{sec} moyenne). Au sein des retenues, les concentrations en TP observées augmentent en direction du barrage. La présence de barrages en cascade a donc permis la création de stock en phosphore sédimentaire dans chacune des retenues. Ainsi, considérant la superficie de chacune des retenues, une teneur en eau de 79% et une densité de 1,1, le stock de P calculé sur les 5 premiers centimètres est estimé à 11 ± 1 t, $2,2 \pm 1,1$ t et 6 ± 2 t, respectivement dans les retenues de Champsanglard, Chézelles et Age. D'autre part, l'étude de carottes sédimentaires



dans la retenue de Champsanglard a souligné l'augmentation des teneurs en TP en profondeur, probablement en lien avec les fortes concentrations en DIP retrouvées dans les eaux avant la mise en place des actions de remédiation (traitement des eaux, changement des pratiques agricoles...). Ceci révèle une hétérogénéité du stock sédimentaire du P en profondeur.

La discontinuité sédimentaire créée à l'échelle du complexe de barrage impacte également la composition chimique globale du sédiment. En effet, les teneurs en MO sont quatre fois plus élevées dans les sédiments des réservoirs ($15 \pm 5\%$) par rapport à ceux de rivière ($3 \pm 4\%$). Cependant, cette teneur reste stable longitudinalement au sein des réservoirs. L'origine de la MO est mixte d'après l'étude des ratios C/N, et est caractérisée comme étant plutôt de type terrigène à partir de l'analyse en RockEval. Ceci s'explique par la présence de berges boisées dans ces vallées encaissées, où l'apport prépondérant de MO par les feuilles masque l'effet de l'apport de MO par le phytoplancton. De plus, dans chaque retenue, le gradient granulométrique décroissant en direction des barrages est inversement corrélé avec les teneurs en Fe, Al, Mn and Ca qui augmentent dans cette même direction. Sur l'ensemble du continuum, la corrélation des concentrations en TP avec l'ensemble des éléments majeurs étudiés (Fe, Al, Mn, Ca) ne permet pas de mettre en évidence un facteur principal expliquant sa variabilité spatiale.

L'étude du fractionnement chimique du P sédimentaire a mis en évidence une distribution du P très contrastée entre les parties fluviales et les réservoirs. Dans les sédiments des retenues, la fraction P-Asc, assimilée au P associé aux oxy-hydroxydes Fe/Mn amorphes, représentait plus de 50% du P extrait. Ensuite, en fonction des retenues, les secondes fractions majoritaires étaient le nrP-NaOH (« P associé à la MO »), P-DB (« P lié aux oxy-hydroxydes Fe et Mn cristallisés ») et P-HCl (« P assimilé au Ca »). Dans les sédiments de rivières, le P était majoritairement distribué entre les fractions P-HCl et P-Asc. Sur l'ensemble du continuum, la contribution de la fraction P-HCl était inversement corrélée avec la fraction P-Asc, en lien avec la distribution granulométrique. De plus, dans les retenues, les teneurs en P-Asc augmentent en direction du barrage et sont corrélées avec les concentrations en Fe-Asc. Ainsi, le facteur majeur expliquant les variations longitudinales de TP dans ce système de retenue était l'association du P avec les oxy-hydroxydes de Fe amorphes accumulés dans les particules fines des retenues. Dans la retenue de Champsanglard, la corrélation des ratios molaires Fe : Al et TP : Al ($R^2 = 0.84$) souligne une augmentation des teneurs en TP en lien avec la présence de phase d'oxy-hydroxyde de Fe authigène. De plus, ces résultats de fractionnement mettent en évidence une faible fraction de P échangeable (< 1% du P extrait). Cela peut s'expliquer par la nature des liaisons chimiques entre le P et les sites d'adsorption des sédiments. En effet, les isothermes d'adsorption et les



tests de désorption effectués sur ces sédiments ont montré que ces liaisons étaient principalement des liaisons chimiques covalentes non réversibles.

2. Quel est le risque de mobilisation du P sédimentaire vers la colonne d'eau ?

Contrairement aux métaux, il n'existe pas de grille réglementaire de contamination des sédiments vis-à-vis du P, pouvant déclasser leur qualité ou qualifier leurs teneurs comme dangereuses vis à vis de l'eutrophisation. Néanmoins, étant donné l'état des connaissances actuelles, classer les sédiments uniquement en fonction de leur teneur totale en P n'est pas suffisant pour évaluer le risque environnemental. En effet, selon les conditions physico-chimiques du milieu, seules certaines fractions du P sédimentaire sont mobilisables vers la colonne d'eau (Christophoridis & Fytianos, 2006; Rydin, 2000) et peuvent contribuer ainsi à enrichir le milieu en phosphore. Plusieurs approches peuvent être développées pour évaluer un risque de mobilisation de P sédimentaire vers la colonne d'eau.

La quantification et la direction de flux diffusif rend compte du rôle puits ou source du sédiment vis-à-vis du P à un temps t . Dans notre étude, des flux diffusifs de $0,95 \text{ mgP}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{j}^{-1}$ et $0,92 \text{ mgP}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{j}^{-1}$, respectivement en amont et aval de la retenue de Champsanglard, en direction de la colonne d'eau, ont été déterminés en avril 2016. Ces valeurs sont similaires à celles rencontrées dans les retenues mésotrophes (Jia *et al.*, 2017 ; James, 2017). La détermination du régime d'accumulation R ($C_{\text{DGT}}/C_{\text{EAU INTERSTITIELLE}}$) sur une hauteur de 14 cm, a montré que les sédiments de la retenue de Champsanglard possèdent un régime partiellement soutenu en amont, sur toute la hauteur considérée, indiquant une contribution importante des sédiments plus profonds. Cependant, en aval, ce régime est lui non soutenu dans les 5 premiers centimètres du sédiment puis partiellement soutenu.

La mobilisation du P sédimentaire en condition aérobie peut provenir de la libération de DIP issus de matière organique dégradée (*e.g.* respiration aérobie des communautés microbienne, lyse cellulaire) mais résulte aussi en un équilibre chimique entre la solution et le solide. Ainsi, les expérimentations d'isothermes d'adsorption menées sur les sédiments des retenues de Champsanglard et Age ont permis d'une part de quantifier la valeur seuil de cet équilibre pour lequel il n'y a ni désorption ni adsorption (EPC_0). D'autre part, elles ont montré qu'en conditions aérobies, ces sédiments sont toujours capables d'adsorber du P. Les résultats obtenus montrent la forte capacité de sorption des sédiments des retenues, avec des Q_m représentant jusqu'à 60% de leurs charges initiales en TP. Les liaisons de sorption sont majoritairement sous forme irréversibles (*e.i.* chimisorption) pour la retenue de Champsanglard. Cependant, la valeur de EPC_0 déterminée à $162 \text{ }\mu\text{gP/L}$ dans la partie aval de la retenue de Champsanglard et le suivi de la masse d'eau effectué suggèrent le rôle permanent du sédiment comme source de P vers la colonne d'eau, même en condition oxygène. Dans la retenue de l'Age, une valeur



10 fois plus faible a été obtenue. Nous ne possédons pas de données sur l'évolution des teneurs en DIP dans les eaux de fond de cette retenue. Néanmoins, il est très fort probable, en vue de cette faible valeur de EPC_0 , que le sédiment agisse à la fois comme un puits et une source de DIP au cours d'une année hydrologique. Dans les sections fluviales situées après chaque barrage, la détermination d'un EPC_0 négatif indique un rôle permanent de puits de P. Cependant cette sorption est réversible, les sites de sorption présentent une faible affinité vis-à-vis du P.

La mise en œuvre du fractionnement chimique permet de rendre compte de manière opérationnelle de la distribution du P au sein du sédiment. La quantification du P associé aux phases peu stables dans les conditions rencontrées dans le milieu aquatique rend compte d'un potentiel de P mobilisable vers la colonne d'eau. Ainsi, la somme des fractions du P sédimentaire facilement échangeable (P-MgCl₂), associée aux phases redox-sensibles les plus réactives (P-Asc) et associé à la matière organique (nrP-NaOH) est définie comme le phosphore sédimentaire biodisponible (BAP) (Hupfer *et al.*, 1995). Ce BAP représente un potentiel de mobilisation du P pouvant s'étendre sur plusieurs dizaines d'années. Dans chacune des retenues étudiées, ce BAP augmente de l'amont vers le barrage en lien avec l'augmentation du P-Asc. Il est respectivement de 1,24 mgP/g_{sec}, 0,39 mgP/g_{sec} et 1,26 mgP/g_{sec} dans les parties aval au sein des retenues de Champsanglard, Chézelles et Age. Les teneurs en P-Asc représentent plus de 80% de ce BAP, ce qui souligne un fort potentiel mobilisable en condition anoxique et donc le rôle majeur du potentiel d'oxydo-réduction dans la mobilisation du P sédimentaire. Le suivi de la masse d'eau de la retenue de Champsanglard a mis en évidence le développement de stratification thermique en période estivale (jusqu'à 7 °C de différence entre les eaux de surface et de fond) engendrant l'isolement des eaux de fond et le développement temporaire de conditions anoxiques dans la masse d'eau en profondeur et plus particulièrement à l'interface avec le sédiment. Ainsi, les conditions physico-chimiques rencontrées dans les retenues sont favorables à la mobilisation du phosphore des sédiments de surface suite à la déstabilisation des phases porteuses redox sensibles du P. Le suivi de la masse d'eau de la retenue de Champsanglard a permis d'écarter le risque de mobilisation de la fraction rP-NaOH, reflétant le P lié aux oxy-hydroxydes d'aluminium. En effet, le pH reste constant dans les eaux de fond et ne dépasse pas 7,5.

Enfin, l'étude de l'évolution du fractionnement chimique du P dans les carottes sédimentaires montre une augmentation des teneurs en P-Asc en profondeur, soulignant le risque élevé de remobilisation du P en cas de mise à nu de ces sédiments.

3. Comment évolue la mobilité du P à l'interface eau/sédiment lors de variations du potentiel d'oxydo-réduction ?



Comme nous venons de le préciser, la mise en place de conditions réductrices de manière non permanente dans les eaux de fond de la retenue de Champsanglard a été observée. Les variations du potentiel d'oxydo-réduction dans les sédiments de surfaces peuvent également être causées par l'action d'espèces benthiques.

L'étude en laboratoire de l'alternance de conditions oxydantes et réductrices a souligné une augmentation de la mobilisation du P sédimentaire lors du deuxième cycle en condition anaérobie. Dans la première phase anaérobie, la dynamique du P sédimentaire a été corrélée avec la dissolution réductrice des oxy-hydroxydes de Fe.

Dans les milieux d'eau douces riches en fer et MO, la précipitation de sulfures de fer et la dissolution simultanée de vivianite amplifie la mobilisation du P sédimentaire (Gächter & Müller, 2003). Il serait donc possible que ces phases solides (sulfures de ferII et phosphate de ferII) contrôlent la mobilité du P et explique la dynamique observée lors du second cycle anaérobie. Cependant, la diminution des teneurs en sulfates observée en condition anaérobie dans nos systèmes, simultanément avec l'augmentation des teneurs en fer réduit, ne permet pas de conclure quant à la mise en place de sulfatogénèse par manque de suivis des sulfures. La présence de sulfures n'a pas été identifiée par caractérisation physique (DRX) et aucune marque visuelle ou olfactive n'a été détectée. Tout ceci tend à indiquer que la dynamique du P observée lors de la seconde phase anaérobie n'est pas contrôlée par ces phases solides.

Le suivi de la MOD et en particulier de sa qualité indique la présence de MO plus réfractaire dans la seconde phase anaérobie, menant à la conclusion que la mortalité des communautés bactériennes suite à de brusque changement d'environnement physico-chimique, ne peut pas expliquer la remobilisation accrue de DIP au second cycle anaérobie.

Ainsi, les mécanismes classiques couramment cités pour expliquer la mobilité du P sédimentaire n'apportent pas de réponse quant à la dynamique du P dans notre système.

L'évolution de la qualité de la MOD au cours de cette expérience semble être un point clef pouvant expliquer les différences de mobilisation observée entre les deux cycles anaérobies. En effet, il a été démontré que la présence de MOD aromatique, au niveau de front redox, favorise l'agrégation d'oxy-hydroxydes de Fe/Mn (Riedel *et al.*, 2013; Pan *et al.*, 2016). Ainsi, lors du second cycle aérobie, la précipitation des oxy-hydroxydes de Fe/Mn en présence de MO dissoute plus aromatique a pu favoriser la formation de composés d'oxy-hydroxydes de Fe/Mn moins accessibles au processus de réduction microbiens (Riedel *et al.*, 2013 ; Pan *et al.*, 2016 ; Bhattacharyya *et al.*, 2017). Enfin, la matière organique dissoute réfractaire présente de forte affinité avec les oxy-hydroxydes de Fe (Kalbitz *et al.*, 2005), et peut entrer en compétition sur les sites de sorption du P (Yan *et al.*, 2016). Ainsi, la mobilisation plus



importante de P lors de la seconde phase anaérobie pourrait être liée à des phénomènes de compétitions avec la MOD aromatique.



Perspectives

Ce travail de thèse a été mené dans un objectif global de compréhension de la géochimie du P sédimentaire dans des systèmes de réservoirs, dont le développement dans le monde ne cesse d'augmenter et d'altérer les cycles naturels des éléments dans les cours d'eau. Cette étude a apporté des réponses quant à la mobilité de P en contexte de retenue mais a également mis en avant un certain nombre de verrous à appréhender par la suite à différentes échelles.

A l'échelle des mécanismes :

- **Mieux identifier le rôle de la MO et son évolution au cours du temps**

Tout d'abord, un point clé de la mobilité du P réside probablement dans son interaction direct ou indirect avec la matière organique dissoute et particulaire. L'augmentation de la contribution de la fraction nrP-NaOH (associé à la MO) dans la distribution du P sédimentaire dans les retenues aval à la retenue de Champsanglard n'a pas pu être discutée dans ce manuscrit. Une caractérisation plus poussée de la qualité de la matière organique dans ces retenues pourrait donner par la suite des réponses quant à ces différences. De plus, le rôle de la matière organique sur la mobilisation du P sédimentaire en condition réductrice pourrait être précisé lors d'expérience en conditions contrôlées. D'une part, l'hypothèse de compétition de la MOD réfractaire sur les sites de sorption du DIP pourrait être vérifiée au cours d'expérience d'adsorption du DIP sur des oxy-hydroxydes de Fe synthétiques et en présence de différents types de MOD. D'autre part, la diminution de l'accessibilité des oxy-hydroxydes de Fe formés en présence de MO aromatique pourrait être testée. Pour cela, nous pourrions, dans un premier temps, extraire la MO réfractaire du sédiment puis faire précipiter des oxy-hydroxydes de Fe en sa présence. Une seconde étape consistant à mettre en contact les composés formés avec des bactéries réductrices du Fe permettrait de souligner la stabilité de ces composés.

- **Etudier la contribution de la fraction colloïdale**

L'étude de la fraction colloïdale, souvent sous-estimé dans la dynamique du P sédimentaire pourrait être abordée. Dans le cadre de ce travail, la fraction dissoute avec un seuil de filtration de 0,45 ou 0,2 μ m comprenait une part importante de colloïdes. Les mécanismes de co-précipitation et/ou d'adsorption du P sur les formes colloïdales des oxy/hydroxydes de Fe, Mn et Al jouent certainement un rôle important qu'il conviendrait de discriminer par rapport aux autres mécanismes.

- **Préciser le rôle des sulfures, sulfure de fer et vivianite dans la mobilité du P**

La caractérisation physique des sédiments ayant subi les oscillations du potentiel d'oxydo-réduction en laboratoire n'a pas pu mettre en évidence de changement minéralogique

au cours de cette expérience. Pour optimiser cette caractérisation, un tri des minéraux par densité pourrait être effectué comme étape de pré-traitement. Nous pourrions également appliquer une extraction sélective de la vivianite (Gu *et al.*, 2016) sur ces mêmes sédiments, pour identifier la présence et/ou formation/dissolution de cette phase au cours de l'expérience d'incubation menée en laboratoire.

A l'échelle de la retenue :

- **Améliorer la caractérisation de la variabilité saisonnière**

Une étude plus poussée de la variabilité saisonnière de la distribution du P sédimentaire pourrait être menée par prélèvement de MES dans la colonne d'eau, par utilisation de pièges à sédiment et de carottes sédimentaires d'interfaces. Ceci permettrait de préciser le cycle du P et donc sa dynamique au sein des réservoirs.

- **Bilan des flux entrants et sortants en P à l'échelle de la retenue**

Le rôle puits/source des sédiments vis-à-vis du P peut être approché en déterminant des bilans massiques à l'échelle des retenues, au cours d'un cycle hydrologique. Cette approche englobe la mobilisation/stockage de P dans les différentes conditions physico-chimiques rencontrées dans le milieu. Elle permettrait de mettre en évidence si le rôle source de P des sédiments, est représentatif de son comportement sur une année hydrologique.

- **Valorisation du stock sédimentaire**

La création de stock sédimentaire en phosphore à fort potentiel de mobilisation a été mise en évidence dans chacune des retenues qui constitue le complexe de barrage de l'Age. Compte tenu des teneurs élevées observées et de l'épuisement des ressources fossiles en P (Cordell & White, 2015), la valorisation de ces sédiments de retenues (si non contaminés en métaux) ou le captage du P avant sa diffusion vers la colonne d'eau représente un intérêt sociétal majeur.



Références bibliographiques

A

- Abdallah, M.M.M. 2011. "Potential for internal loading by phosphorus based on sequential extraction of surficial sediment in a shallow egyptian lake." *Environmental Monitoring and Assessment* 178 (1-4) : 203–12. <https://doi.org/10.1007/s10661-010-1682-2>.
- Abril, G., M.C Commarieu, H. Etcheber, J. Deborde, B. Deflandre, Milos K. Živađinović, G. Chaillou, and P. Anschutz. 2010. "In vitro simulation of oxic/suboxic diagenesis in an estuarine fluid mud subjected to redox oscillations." *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 88 (2):279–91. <https://doi.org/10.1016/j.ecss.2010.04.003>.
- AFNOR. 1996. *Qualité de l'eau - Dosage du phosphore - Dosage spectrophotométrique à l'aide du molybdate d'ammonium - EN 1189 : 1996*. Association Française de Normalisation. Vol. 1. Paris.
- AFNOR. 2004. "Détermination du pH: NF ISO 10390, Novembre 1994. Association Française de Normalisation." *Qualité Des Sols*. Vol. 1. Paris, France.
- AGRESTE Limousin. 2015. "Mémento de La Statistique Agricole."
- Agudelo, S.C., N.O. Nelson, P.L. Barnes, T.D. Keane, and G.M. Pierzynski. 2011. "Phosphorus adsorption and desorption potential of stream sediments and field soils in agricultural watersheds." *Journal of Environment Quality* 40 (1):144. <https://doi.org/10.2134/jeq2010.0153>.
- Ahlgren, J., H. De Brabandere, K. Reitzel, E. Rydin, A. Gogoll, and M. Waldebäck. 2007. "Sediment phosphorus extractants for phosphorus-31 nuclear magnetic resonance analysis." *Journal of Environment Quality* 36 (3):892. <https://doi.org/10.2134/jeq2006.0235>.
- Ahlgren, Joakim, Kasper Reitzel, Rolf Danielsson, Adolf Gogoll, and Emil Rydin. 2006. "Biogenic phosphorus in oligotrophic mountain lake sediments: differences in composition measured with nmr spectroscopy." *Water Research* 40 (20):3705–12. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2006.09.006>.
- Aller, R.C. 1994. "Bioturbation and remineralization of sedimentary organic matter: effects of redox oscillation." *Chemical Geology* 114 (3–4):331–45. [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(94\)90062-0](https://doi.org/10.1016/0009-2541(94)90062-0).
- Andersen, J.M. 1982. "Effect of nitrate concentration in lake water on phosphate release from the sediment." *Water Research* 16 (7):1119–26. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(82\)90128-2](https://doi.org/10.1016/0043-1354(82)90128-2).
- Andrieux, F. 1991. "Le phosphore dans les sédiments aquatiques : formes géochimiques et méthodes d'identification." Direction des recherches océaniques, IFREMER.
- Anschutz, P., G. Chaillou, and P. Lecroart. 2007. "Phosphorus diagenesis in sediment of the thau lagoon." *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 72 (3):447–56. <https://doi.org/10.1016/j.ecss.2006.11.012>.
- Anschutz, P., and J. Deborde. 2016. "Spectrophotometric determination of phosphate in matrices from sequential leaching of sediments: phosphate analysis in leaching matrices." *Limnology and Oceanography: Methods*, January. <https://doi.org/10.1002/lom3.10085>.
- Anschutz, P., S. Zhong, B. Sundby, A. Mucci, and C. Gobeil. 1998. "Burial efficiency of phosphorus and the geochemistry of iron in continental margin sediments." *Limnology and Oceanography* 43 (1):53–64. <https://doi.org/10.4319/lo.1998.43.1.0053>.
- APHA-AWWA-WEF. 2005. *Standard methods for the examination of water and wastewater, 21 St Edition*, Vol. 21. Washington: Centennial edition.
- Ariztegui, D., C. Chondrogianni, A. Lami, P. Guilizzioni, and E. Lafargue. 2001. "Lacustrine organic matter and the holocene paleoenvironmental record of lake albano (central italy)" *Journal of Paleolimnology* 26 (3):283–92.
- Arunbabu, E., S. Ravichandran, and P. Sreeja. 2014. "Sedimentation and internal phosphorus loads in krishnagiri reservoir, india." *Lakes & Reservoirs: Research & Management* 19 (3):161–73. <https://doi.org/10.1111/lre.12069>.



- Aspila, K.I., H. Agemian, and A.S.Y. Chau. 1976. "A semi-automated method for the determination of inorganic, organic and total phosphate in sediments" *Analyst* 101:187–97.
- Audry, S., J. Schäfer, G. Blanc, and J.M. Jouanneau. 2004. "Fifty-year sedimentary record of heavy metal pollution (cd, zn, cu, pb) in the Lot river reservoirs (France)." *Environmental Pollution* 132 (3):413–26. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2004.05.025>.

B

- Backer, L., D. Manassaram-Baptiste, R. LePrell, and B. Bolton. 2015. "Cyanobacteria and algae blooms: review of health and environmental data from the harmful algal bloom-related illness surveillance system (HABISS) 2007–2011." *Toxins* 7 (4):1048–64. <https://doi.org/10.3390/toxins7041048>.
- Baldwin, D.S. 1998. "Reactive organic phosphorus revisited" *Water Research* 32 (8):2265–70.
- . 2013. "Organic phosphorus in the aquatic environment." *Environmental Chemistry* 10 (6):439. <https://doi.org/10.1071/EN13151>.
- Barthélémy, K. 2012. "Adsorption des anions phosphate par des composés ferriques en vue de traitement des eaux usées: approche en réacteur homogène et en mode hydrodynamique contrôlé." Thèse de Doctorat de l'université de Lorraine.
- Bartoszek, L., and P. Koszelnik. 2016. "The qualitative and quantitative analysis of the coupled C, N, P and Si retention in complex of water reservoirs." *SpringerPlus* 5 (1). <https://doi.org/10.1186/s40064-016-2836-7>.
- Baskaran, M., C.J. Miller, A. Kumar, E. Andersen, J. Hui, J.P. Seleguean, C.T. Creech, and J. Barkach. 2015. "Sediment accumulation rates and sediment dynamics using five different methods in a well-constrained impoundment: case study from Union Lake, Michigan." *Journal of Great Lakes Research* 41 (2):607–17. <https://doi.org/10.1016/j.jglr.2015.03.013>.
- Behar, F., V. Beaumont, and H.D.B. Penteado. 2001. "Rock-Eval 6 Technology: performances and developments" *Oil & Gas Science and Technology* 56:111–34.
- Bennett, W.W., Peter R. Teasdale, Jared G. Panther, David T. Welsh, and Dianne F. Jolley. 2011. "Speciation of dissolved inorganic arsenic by diffusive gradients in thin films: selective binding of As^{III} by 3-mercaptopropyl-functionalized silica gel." *Analytical Chemistry* 83 (21):8293–99. <https://doi.org/10.1021/ac202119t>.
- Berner, R.A. 1980. "Early diagenesis: a theoretical approach." Princeton University Press, 241 p.
- Bertrand, O., L. Mondamert, C. Grosbois, E. Dhivert, X. Bourrain, J. Labanowski, and M. Desmet. 2015. "Storage and source of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments downstream of a major coal district in France." *Environmental Pollution* 207 (December):329–40. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2015.09.028>.
- Bethke, C. M., R. A. Sanford, M. F. Kirk, Q. Jin, and T. M. Flynn. 2011. "The thermodynamic ladder in geomicrobiology." *American Journal of Science* 311 (3):183–210. <https://doi.org/10.2475/03.2011.01>.
- Beutel, M.W., R. Duvil, F.J. Cubas, D.A. Matthews, F.M. Wilhelm, T.J. Grizzard, D. Austin, A.L. Horne, and S. Gebremariam. 2016. "A review of managed nitrate addition to enhance surface water quality." *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, February, 1–28. <https://doi.org/10.1080/10643389.2016.1151243>.
- Beutel, M.W., A.J. Horne, W.D. Taylor, R.F. Losee, and R.D. Whitney. 2008. "Effects of oxygen and nitrate on nutrient release from profundal sediments of a large, oligo-mesotrophic reservoir, lake Mathews, California." *Lake and Reservoir Management* 24 (1):18–29. <https://doi.org/10.1080/07438140809354047>.
- Beutel, M.W., T.M. Leonard, S.R. Dent, and B.C. Moore. 2008. "Effects of aerobic and anaerobic conditions on P, N, Fe, Mn, and Hg accumulation in waters overlaying profundal sediments of an oligo-mesotrophic lake." *Water Research* 42 (8–9):1953–62. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2007.11.027>.
- Bhattacharyya, A., M.P. Schmidt, E. Stavitski, and C.E. Martínez. 2017. "Iron speciation in peats: chemical and spectroscopic evidence for the co-occurrence of ferric and ferrous iron in organic

complexes and mineral precipitates." *Organic Geochemistry*, October.
<https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2017.10.012>.

- Billon, G. 2001. "Géochimie des métaux et du soufre dans les sédiments des estuaires de la Seine et de l'Authie." Thèse de doctorat, Université de Lille, France.
- Blomqvist, S., K. Hjellstrom, and A. Sjosten. 1993. "Interference from arsenate, fluoride and silicate when determining phosphate in water by the phosphoantimonylmolybdenum blue method" *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* 54:31–43.
- Blott, S.J., and K. Pye. 2001. "GRADISTAT: a grain size distribution and statistics package for the analysis of unconsolidated sediments." *Earth Surface Processes and Landforms* 26 (11):1237–48. <https://doi.org/10.1002/esp.261>.
- Boehrer, B., and M. Schultze. 2008. "Stratification of lakes." *Reviews of Geophysics* 46 (2). <https://doi.org/10.1029/2006RG000210>.
- Bohn, H.L. 1971. "Redox potentials" *Soil Sci.* 45:112–39.
- Bormans, M., B. Maršálek, and D. Jančula. 2016. "Controlling internal phosphorus loading in lakes by physical methods to reduce cyanobacterial blooms: a review." *Aquatic Ecology* 50 (3):407–22. <https://doi.org/10.1007/s10452-015-9564-x>.
- Boström, B. 1984. "Potential mobility of phosphorus in different types of lake sediment." *Internationale Revue der gesamten Hydrobiologie und Hydrographie* 69 (4):457–74. <https://doi.org/10.1002/iroh.19840690402>.
- Boström. 1988. "Exchange of phosphorus across the sediment-water interface." *Hydrobiologia* 170 (1):229–44. <https://doi.org/10.1007/BF00024907>.
- BRGM. 2009. "Carte géologique harmonisée du département de la Creuse (23)". 218p.
- Broecker, W. S., and T. H. Peng. 1982. "Tracers in the sea." Eldigio Press, New York, 1-690.
- Buquet, D. 2017. "Cycle des éléments biogènes dans les lacs côtiers en Gironde." Thèse de doctorat, Université de Bordeaux. 510 p.
- Buratti, F.M., M. Manganelli, S. Vichi, M. Stefanelli, S. Scardala, E. Testai, and E. Funari. 2017. "Cyanotoxins: producing organisms, occurrence, toxicity, mechanism of action and human health toxicological risk evaluation." *Archives of Toxicology* 91 (3):1049–1130. <https://doi.org/10.1007/s00204-016-1913-6>.

C

- Calvet, R. 2003. *Le Sol Propriétés et Fonction- Tome 1: Constitution, structure phénomènes aux interfaces*. Edition France agricoles.
- Caraco, N. F., J. J. Cole, and G. E. Likens. 1993. "Sulfate control of phosphorus availability in lakes: a test and re-evaluation of Hasler and Einsele's Model." *Hydrobiologia* 253 (1–3):275–80. <https://doi.org/10.1007/BF00050748>.
- CCME. 1999. "Canadian sediment quality guidelines for the protection of aquatic life: summary tables." Canadian Environmental Quality Guidelines. Canadian Council of Ministers of the Environment Winnipeg.
- Chang, S.C., and M.L. Jackson. 1957. "Fractionation of soil phosphorus" *Soil Sci.* 84:133–34.
- Charbonnier, C. 2013. "Biogéochimie et hydrologie d'une plage battue : la plage du Truc Vert : flux de matière dans les sédiments sableux intertidaux." Thèse de doctorat, Université de Bordeaux I. 292 p.
- Châtellier, X., M. Grybos, M. Abdelmoula, K.M. Kemner, G.G Leppard, C. Mustin, M.M. West, and D. Paktunc. 2013. "Immobilization of P by oxidation of Fe(II) ions leading to nanoparticle formation and aggregation." *Applied Geochemistry* 35 (August):325–39. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2013.04.019>.
- Chen, Y., J.P.M. Syvitski, S. Gao, I. Overeem, and A.J. Kettner. 2012. "Socio-economic impacts on flooding: a 4000-year history of the Yellow River, China." *AMBIO* 41 (7):682–98. <https://doi.org/10.1007/s13280-012-0290-5>.



- Chitrakar, R., S. Tezuka, A. Sonoda, K. Sakane, K. Ooi, and T. Hirotsu. 2006. "Phosphate adsorption on synthetic goethite and akaganeite." *Journal of Colloid and Interface Science* 298 (2):602–8. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2005.12.054>.
- Christophoridis, C., and K. Fytianos. 2006. "Conditions affecting the release of phosphorus from surface lake sediments." *Journal of Environment Quality* 35 (4):1181. <https://doi.org/10.2134/jeq2005.0213>.
- Condrón, L.M., and S. Newman. 2011. "Revisiting the fundamentals of phosphorus fractionation of sediments and soils." *Journal of Soils and Sediments* 11 (5):830–40. <https://doi.org/10.1007/s11368-011-0363-2>.
- Conley, D.J., H.W. Paerl, R.W. Howarth, D.F. Boesch, S.P. Seitzinger, K.E. Havens, C. Lancelot, and G.E. Linkens. 2009. "Controlling eutrophication: nitrogen and phosphorus." *Science* 323:1014–1015.
- Copard, Y., C. Di-Giovanni, T. Martaud, P. Albéric, and J-E Olivier. 2006. "Using Rock-Eval 6 pyrolysis for tracking fossil organic carbon in modern environments: implications for the roles of erosion and weathering." *Earth Surface Processes and Landforms* 31 (2):135–53. <https://doi.org/10.1002/esp.1319>.
- Cordell, D., A. Rosemarin, J.J. Schröder, and A.L. Smit. 2011. "Towards global phosphorus security: a systems framework for phosphorus recovery and reuse options." *Chemosphere* 84 (6):747–58. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2011.02.032>.
- Cordell, D., and S. White. 2015. "Tracking phosphorus security: indicators of phosphorus vulnerability in the global food system." *Food Security* 7 (2):337–50. <https://doi.org/10.1007/s12571-015-0442-0>.
- Cornell, R.M., Schwertmann, U., 2003. "The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences, and uses." Wiley-VCH, Weinheim.
- Cotner, James B., Edward K. Hall, J. Thad Scott, and Mikal Heldal. 2010. "Freshwater bacteria are stoichiometrically flexible with a nutrient composition similar to seston." *Frontiers in Microbiology* 1. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2010.00132>.

D

- Davelaar, D. 1993. "Ecological significance of bacterial polyphosphate metabolism in sediments." In *Proceedings of the Third International Workshop on Phosphorus in Sediments*. Edited by P. C. M. Boers, Th. E. Cappenberg, and W. Van Raaphorst, 179–92. Dordrecht: Springer Netherlands. https://doi.org/10.1007/978-94-011-1598-8_20.
- Davison, W. 1993. "Iron and manganese in lakes." *Earth-Science Reviews* 34 (2):119–63. [https://doi.org/10.1016/0012-8252\(93\)90029-7](https://doi.org/10.1016/0012-8252(93)90029-7).
- Davison, W., and H. Zhang. 1994. "In situ speciation measurements of trace components in natural-waters using thin film gels." *Nature* 367:546–48.
- De Montigny, C., and Y.T. Prairie. 1993. "The relative importance of biological and chemical processes in the release of phosphorus from a highly organic sediment." *Hydrobiologia* 253 (1–3):141–50. <https://doi.org/10.1007/BF00050734>.
- Decret 08/09/2006, NOR: DEVO0650505A,. JO 24 sept. "Arrêté du 9 août 2006 relatif aux niveaux à prendre en compte lors d'une analyse de rejets dans les eaux de surface ou de sédiments marins, estuariens ou extraits de cours d'eau ou canaux relevant respectivement des rubriques 2.2.3.0, 4.1.3.0 et 3.2.1.0 de la nomenclature annexée à l'article r. 214-1 du code de l'environnement."
- Devidal, S., M.F. Rivard-Sirois, and O. Thomas. 2007. "Solutions curatives pour la restauration de lacs présentant des signes d'eutrophisation". Rapport Interne, Observatoire de l'environnement et Du Développement Durable, Université de Sherbrooke, Québec, Canada, 51 p.
- Díaz-Asencio, M., J.A. Corcho-Alvarado, H. Cartas-Aguila, A. Pulido-Caraballé, Carmen Betancourt, Joseph M. Smoak, E. Alvarez-Padilla, Y. Labaut-Betancourt, C. Alonso-Hernández, and M. Seisdedo-Losa. 2017. "210 Pb and 137 Cs as tracers of recent sedimentary processes in two water reservoirs in Cuba." *Journal of Environmental Radioactivity* 177 (October):290–304. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2017.07.005>.



- Ding, S., D. Xu, Q. Sun, H. Yin, and C. Zhang. 2010. "Measurement of dissolved reactive phosphorus using the Diffusive Gradients in Thin Films technique with a high-capacity binding phase." *Environmental Science & Technology* 44 (21):8169–74. <https://doi.org/10.1021/es1020873>.
- Ding, Shiming, Yan Wang, Di Xu, Chungang Zhu, and Chaosheng Zhang. 2013. "Gel-based coloration technique for the submillimeter-scale imaging of labile phosphorus in sediments and soils with Diffusive Gradients in Thin films." *Environmental Science & Technology* 47 (14):7821–29. <https://doi.org/10.1021/es400192j>.
- Doig, L. E., R. L. North, J. J. Hudson, C. Hewlett, K.-E. Lindenschmidt, and K. Liber. 2017. "Phosphorus release from sediments in a river-valley reservoir in the Northern Great Plains of North America." *Hydrobiologia* 787 (1):323–39. <https://doi.org/10.1007/s10750-016-2977-2>.
- Donald, D.B., B.R. Parker, J.M. Davies, and P.R. Leavitt. 2015. "Nutrient sequestration in the lake Winnipeg watershed." *Journal of Great Lakes Research* 41 (2):630–42. <https://doi.org/10.1016/j.jglr.2015.03.007>.
- Dong, L., Z. Yang, and X. Liu. 2011. "Phosphorus fractions, sorption characteristics, and its release in the sediments of Baiyangdian Lake, China." *Environmental Monitoring and Assessment* 179 (1–4):335–45. <https://doi.org/10.1007/s10661-010-1740-9>.
- Duchemin, E. 2001. "Hydroélectricité et Gaz à Effet de Serre" 2:1. *VertigO - La revue en sciences de l'environnement sur le WEB*
- Dyhrman, S. T., P. D. Chappell, S. T. Haley, J. W. Moffett, E. D. Orchard, J. B. Waterbury, and E. A. Webb. 2006. "Phosphonate utilization by the globally important marine diazotroph trichodesmium." *Nature* 439 (7072):68–71. <https://doi.org/10.1038/nature04203>.
- E**
- Eckert, W., A. Nishri, and R. Parparova. 1997. "Factors regulating the flux of phosphate at the sediment - water interface of a subtropical calcareous lake: a simulation study with intact sediment cores" *Water, Air, and Soil Pollution* 99:401–9.
- EDF. 2017. "Produire de l'électricité." Consulté le 28 août 2017. <https://www.edf.fr/Groupe-Edf/Espaces-Dedies/l-Energie-de-a-a-z/Tout-Sur-l-Energie/Produire-de-l-Electricite>.
- . n.d. "Les différents types de centrales hydrauliques." Consulté le 28 août 2017. <https://www.edf.fr/Groupe-Edf/Espaces-Dedies/l-Energie-de-a-a-z/Tout-Sur-l-Energie/Produire-de-l-Electricite/Les-Differents-Types-de-Centrales-Hydrauliques>.
- Edmondson, W.T., and Lehman. 1981. "Effects of changes in the nutrients income on the condition of Lake Washington." *Limnol. Oceanogr.* 26:1–29.
- Einsele, W. 1936. "Ueber Die Beziehungen Des Eisenkreislaufs Zum Phosphatekreislauf Im Eutrophen See." *Arch. Hydrobiol.* 29:664–686.
- Eisenreich, S.J., and D.E. Armstrong. 1980. "Association of organic matter, iron and inorganic phosphorus in lake waters." *Environment International* 3 (6):485–90. [https://doi.org/10.1016/0160-4120\(80\)90156-7](https://doi.org/10.1016/0160-4120(80)90156-7).
- Elser, J.J. 2012. "Phosphorus: a limiting nutrient for humanity?" *Current Opinion in Biotechnology* 23 (6):833–38. <https://doi.org/10.1016/j.copbio.2012.03.001>.
- Elser, J.J., M. E.S. Bracken, E.E. Cleland, D.S. Gruner, W.S. Harpole, H. Hillebrand, J.T. Ngai, E.W. Seabloom, J.B. Shurin, and J.E. Smith. 2007. "Global analysis of nitrogen and phosphorus limitation of primary producers in freshwater, marine and terrestrial ecosystems." *Ecology Letters* 10 (12):1135–42. <https://doi.org/10.1111/j.1461-0248.2007.01113.x>.
- Emerson, S., and J. Hedges. 2003. "Sediment diagenesis and benthic flux." In *Treatise on Geochemistry*, 293–319. Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B0-08-043751-6/06112-0>.
- Espitalié, J., G. Deroo, and F. Marqui. 1985b. "La pyrolyse Rock-Eval et ses applications. 2ère Partie." *Revue de l'Institut Français du Pétrole* 40:755–84.
- Espitalié, J., J. Deroo, and F. Marqui. 1985a. "La pyrolyse Rock-Eval et ses applications. 1ère Partie." *Revue de l'Institut Français du Pétrole* 40 (563–579).

F



- Fearnside, P.M. 2001. "Environmental impacts of Brazil's Tucuruí dam: unlearned lessons for hydroelectric development in Amazonia." *Environmental Management* 27 (3):377–96. <https://doi.org/10.1007/s002670010156>.
- Filippelli, G. M. 2008. "The global phosphorus cycle: past, present, and future." *Elements* 4 (2):89–95. <https://doi.org/10.2113/GSELEMENTS.4.2.89>.
- Folk, R.L., and W.C. Ward. 1957. "Brazos River Bar: a study in the significance of grain size parameters." *Journal of Sedimentary Petrology* 27, 3-26." 27:3–26.
- Frémion, F., F. Bordas, B. Mourier, J-F Lenain, T. Kestens, and A. Courtin-Nomade. 2016. "Influence of dams on sediment continuity: a study case of a natural metallic contamination." *Science of The Total Environment* 547 (March):282–94. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.01.023>.
- Friedl, G., C. Teodoru, and B. Wehrli. 2004. "Is the Iron Gate I reservoir on the Danube River a sink for dissolved silica?" *Biogeochemistry* 68 (1):21–32. <https://doi.org/10.1023/B:BIOG.0000025738.67183.c0>.
- Friedl, G., and A. Wüest. 2002. "Disrupting biogeochemical cycles - consequences of damming" *Aquat. Sci.* 64:55–65.
- Froelich, P. N., M. L. Bender, N. A. Luedtke, G. R. Heath, and T. DeVries. 1982. "The marine phosphorus cycle." *American Journal of Science* 282 (4):474–511. <https://doi.org/10.2475/ajs.282.4.474>.
- Froelich, P.N., G.P. Klinkhammer, M.L. Bender, N.A. Luedtke, G.R. Heath, Doug Cullen, Paul Dauphin, Doug Hammond, Blayne Hartman, and Val Maynard. 1979. "Early oxidation of organic matter in pelagic sediments of the Eastern Equatorial Atlantic: suboxic diagenesis." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 43 (7):1075–90. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(79\)90095-4](https://doi.org/10.1016/0016-7037(79)90095-4).
- Fytianos, K., and A. Kotzakioti. 2005. "Sequential fractionation of phosphorus in lake sediments of Northern Greece." *Environmental Monitoring and Assessment* 100 (1–3):191–200. <https://doi.org/10.1007/s10661-005-4770-y>.

G

- Gächter, R., J.S. Meyer, and A. Mares. 1988. "Contribution of bacteria to release and fixation of phosphorus in lake sediments." *Limnology and Oceanography* 33 (6_part_2):1542–58. https://doi.org/10.4319/lo.1988.33.6_part_2.1542.
- Gächter, R., and B. Müller. 2003. "Why the phosphorus retention of lakes does not necessarily depend on the oxygen supply to their sediment surface." *Limnology and Oceanography* 48 (2):929–33. <https://doi.org/10.4319/lo.2003.48.2.0929>.
- Gao, Y., J. C. Cornwell, D. K. Stoecker, and M. S. Owens. 2012. "Effects of cyanobacterial-driven pH increases on sediment nutrient fluxes and coupled nitrification-denitrification in a shallow fresh water estuary." *Biogeosciences* 9 (7):2697–2710. <https://doi.org/10.5194/bg-9-2697-2012>.
- Garcia, L.E., L. Ramos Ruiz, and J. Gutierrez-Coronola. 1999. "Use of microwave digestion and atomic absorption spectrophotometry to determine chromic oxide as a digestibility marker in feed, feces, and heal content." *J. AOAC Int.* 82 (3):575–78.
- Giles, C.D., L.G. Lee, B.J. Cade-Menun, J.E. Hill, P.D.E Isles, A.W. Schroth, and G.K. Druschel. 2015. "Characterization of organic phosphorus form and bioavailability in lake sediments using P nuclear magnetic resonance and enzymatic hydrolysis." *Journal of Environment Quality* 44 (3):882. <https://doi.org/10.2134/jeq2014.06.0273>.
- Giles, C.H., D. Smith, and A. Huiston. 1974. "A general treatment and classification of solute adsorption isotherm." *Theoretical, J. of Colloid Interface Sci.* 47:755–65.
- Goedkoop, W., and K. Pettersson. 2000a. "Seasonal changes in sediment phosphorus forms in relation to sedimentation and benthic bacterial biomass in Lake Erken." *Hydrobiologia* 50:431–41.
- Golterman, H. L. 1996. "Fractionation of sediment phosphate with chelating compounds: a simplification, and comparison with other methods." *Hydrobiologia* 335 (1):87–95. <https://doi.org/10.1007/BF00013687>.
- Golterman, H.L. 2001. "Fractionation and bioavailability of phosphates in lacustrine sediments: a review." *Limnetica* 20 (1):15–29.



- Gomez, E, C Durillon, G Rofes, and B Picot. 1999. "Phosphate adsorption and release from sediments of brackish lagoons: pH, O₂ and loading influence." *Water Research* 33 (10):2437–47. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(98\)00468-0](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(98)00468-0).
- Gonsiorczyk, T., P. Casper, and R. Koschel. 1998. "Phosphorus-binding forms in the sediment of an oligotrophic and an eutrophic hardwater lake of the Baltic Lake District (Germany)." *Water Science and Technology* 37 (3). [https://doi.org/10.1016/S0273-1223\(98\)00055-9](https://doi.org/10.1016/S0273-1223(98)00055-9).
- Gottselig, N., R. Bol, V. Nischwitz, H. Vereecken, W. Amelung, and E. Klumpp. 2014. "Distribution of phosphorus-containing fine colloids and nanoparticles in stream water of a forest catchment." *Vadose Zone Journal* 13 (7):0. <https://doi.org/10.2136/vzj2014.01.0005>.
- Gottselig, N., V. Nischwitz, T. Meyn, W. Amelung, R. Bol, C. Halle, H. Vereecken, J. Siemens, and E. Klumpp. 2017. "Phosphorus binding to nanoparticles and colloids in forest stream waters." *Vadose Zone Journal* 16 (3):0. <https://doi.org/10.2136/vzj2016.07.0064>.
- Gouzy, A. 2004. "Etude du comportement du plutonium au cours de la diagénèse précoce des sédiments marins : applications à deux environnements marins marqués par les rejets issus d'usines de retraitement de combustibles usés." Thèse de doctorat, Caen, France.
- Grace, M.R., T. Jakob, D. Donnert, and R. Beckett. 2003. "Effect of an alternating oxic/anoxic regime on a (freshwater) Yarra River sediment." *Australian Journal of Chemistry* 56 (9):923. <https://doi.org/10.1071/CH03033>.
- Grill, G., B. Lehner, A.E. Lumsdon, G.K. MacDonald, C. Zarfl, and C. Reidy Liermann. 2015. "An index-based framework for assessing patterns and trends in river fragmentation and flow regulation by global dams at multiple scales." *Environmental Research Letters* 10 (1):015001. <https://doi.org/10.1088/1748-9326/10/1/015001>.
- Gu, S., Y. Qian, Y. Jiao, Q. Li, G. Pinay, and G. Gruau. 2016. "An innovative approach for sequential extraction of phosphorus in sediments: ferrous Iron P as an independent P fraction." *Water Research* 103 (October):352–61. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.07.058>.
- Gudasz, C., D. Bastviken, K. Steger, K. Premke, S. Sobek, and L.J. Tranvik. 2010. "Temperature-controlled organic carbon mineralization in lake sediments." *Nature* 466 (7305):478–81. <https://doi.org/10.1038/nature09186>.
- Gunnars, A., S. Blomqvist, P. Johansson, and C. Andersson. 2002. "Formation of Fe(III) oxyhydroxide colloids in freshwater and brackish seawater, with incorporation of phosphate and calcium." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 66 (5):745–58. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(01\)00818-3](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(01)00818-3).
- Gustafsson, J.P. 2001. "Modeling the acid–base properties and metal complexation of humic substances with the Stockholm Humic Model." *Journal of Colloid and Interface Science* 244 (1):102–12. <https://doi.org/10.1006/jcis.2001.7871>.

H

- Hadjoudja, S. 2010. "Contribution à l'étude de la sensibilité au cuivre des cyanobactéries : comparaison entre *Microcystis Aeruginosa* et *Chlorella Vulgaris*." Thèse de doctorat, Université de Limoges, France.
- Hansen, H.C. 1999. "Interaction of synthetic sulphate 'green rust' with phosphate and the crystallization of vivianite." *Clays and Clay Minerals* 47 (3):312–18. <https://doi.org/10.1346/CCMN.1999.0470307>.
- Hansen, J., K. Reitzel, H.S. Jensen, and F.Ø. Andersen. 2003. "Effects of aluminum, iron, oxygen and nitrate additions on phosphorus release from the sediment of a Danish softwater lake." *Hydrobiologia* 492 (1–3):139–49. <https://doi.org/10.1023/A:1024826131327>.
- Hansson, L-A., C. Bronmark, P. Anders Nilsson, and K. Abjornsson. 2005. "Conflicting demands on wetland ecosystem services: nutrient retention, biodiversity or both?" *Freshwater Biology* 50 (4):705–14. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2427.2005.01352.x>.
- Hartikainen, H., M. Pitkänen, T. Kairesalo, and L. Tuominen. 1996. "Co-occurrence and potential chemical competition of phosphorus and silicon in lake sediment." *Water Research* 30 (10):2472–78. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(96\)00139-X](https://doi.org/10.1016/0043-1354(96)00139-X).

- Heiri, O, A.F Lotter, and G. Lemcke. 2001. "Loss on Ignition as a method for estimating organic and carbonate content in sediments: reproducibility and comparability of results," *J. Paleolimnol.* 25:101–10. <https://doi.org/10.1023/A:1008119611481>.
- Hesslein, R.H. 1976. "An in situ sampler for close interval pore water studies." *Limnol.Oceanogr.* 21:912–14.
- Hieltjes, A.H.M., and L. Lijklema. 1980. "Fractionation of inorganic phosphates in calcareous sediments." *Journal of Environmental Quality* 9 (3):405–7.
- Ho, Y. 2000. "The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat." *Water Research* 34 (3):735–42. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(99\)00232-8](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(99)00232-8).
- Ho, Y.S. 2006. "Review of second-order models for adsorption systems" *J. Hazard. Mater. B.* 136:681–89.
- Ho, Y.S, and G McKay. 1999. "Pseudo-second order model for sorption processes." *Process Biochemistry* 34 (5):451–65. [https://doi.org/10.1016/S0032-9592\(98\)00112-5](https://doi.org/10.1016/S0032-9592(98)00112-5).
- Ho, Y-S., and A.E. Ofomaja. 2006. "Kinetic studies of copper ion adsorption on palm kernel fibre." *Journal of Hazardous Materials* 137 (3):1796–1802. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.05.023>.
- Holmer, M., and P. Storkholm. 2001. "Sulphate reduction and sulphur cycling in lake sediments: a review." *Freshwater Biology* 46 (4):431–51. <https://doi.org/10.1046/j.1365-2427.2001.00687.x>.
- Huang, L., Z. Li, X. Bai, RY Li, H. Wu, D. Wei, and L. Yu. 2016. "Laboratory study of phosphorus retention and release by eutrophic lake sediments: modeling and implications for p release assessments." *Ecological Engineering* 95 (October):438–46. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2016.06.089>.
- Huang, W., Y. Lu, J. Li, Z. Zheng, J. Zhang, and X. Jiang. 2015. "Effect of ionic strength on phosphorus sorption in different sediments from a eutrophic plateau lake." *RSC Adv.* 5 (97):79607–15. <https://doi.org/10.1039/C5RA12658D>.
- Humborg, C., D.J. Conley, L. Rahm, F. Wulff, A. Cociasu, and V. Ittekkot. 2000. "Silicon retention in river basins: far-reaching effects on biogeochemistry and aquatic food webs in coastal marine environments." *AMBIO: A Journal of the Human Environment* 29 (1):45–50. <https://doi.org/10.1579/0044-7447-29.1.45>.
- Hupfer, M. 2000. "Mechanical resuspension of autochthonous calcite (seekreide) failed to control internal phosphorus cycle in a eutrophic lake." *Water Research* 34 (3):859–67. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(99\)00229-8](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(99)00229-8).
- Hupfer, M., R. Gächter, and R. Giovanoli. 1995. "Transformation of phosphorus species in settling seston and during early sediment diagenesis." *Aquatic Sciences* 57 (4):305–24. <https://doi.org/10.1007/BF00878395>.
- Hupfer, M, S Gloess, and Hp Grossart. 2007. "Polyphosphate-accumulating microorganisms in aquatic sediments." *Aquatic Microbial Ecology* 47 (May):299–311. <https://doi.org/10.3354/ame047299>.
- Hupfer, Michael, and Jörg Lewandowski. 2005. "Retention and early diagenetic transformation of phosphorus in Lake Arendsee (Germany) – Consequences for management strategies." *Archiv Für Hydrobiologie* 164 (2):143–67. <https://doi.org/10.1127/0003-9136/2005/0164-0143>.
- Hupfer. 2008. "Oxygen controls the phosphorus release from lake sediments - a long-lasting paradigm in limnology." *International Review of Hydrobiology* 93 (4–5):415–32. <https://doi.org/10.1002/iroh.200711054>.
- Hyacinthe, C., S. Bonneville, and P. Van Cappellen. 2006. "Reactive Iron(III) in sediments: chemical versus microbial extractions." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 70 (16):4166–80. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2006.05.018>.

I

ICOLD. 2017. "Registre mondial des barrages, synthèse générale." Consulté Le 29 Août 2017. [Http://www.icold-cigb.net/Article/FR/Registre_des_barrages/Synthese_generale/Synthese-Generale](http://www.icold-cigb.net/Article/FR/Registre_des_barrages/Synthese_generale/Synthese-Generale).



- Ioannou, Z., A. Dimirkou, and A. Ioannou. 2013. "Phosphate adsorption from aqueous solutions onto goethite, bentonite, and bentonite-goethite system." *Water, Air, & Soil Pollution* 224 (3). <https://doi.org/10.1007/s11270-012-1374-3>.
- Itai, T., D. Hayase, Y. Hyobu, S.H. Hirata, M. Kumagai, and S. Tanabe. 2012. "Hypoxia-induced exposure of Isaza fish to manganese and arsenic at the bottom of Lake Biwa, Japan: Experimental and Geochemical Verification." *Environmental Science & Technology* 46 (11):5789–97. <https://doi.org/10.1021/es300376y>.
- James, William F. 2017. "Diffusive phosphorus fluxes in relation to the sediment phosphorus profile in Big Traverse Bay, Lake of the Woods." *Lake and Reservoir Management*, August, 1–9. <https://doi.org/10.1080/10402381.2017.1346010>.
- Jayne-Torres, G., and A.M. Hansen. 2017. "Nutrient loads in the river mouth of the Río Verde Basin in Jalisco, Mexico: how to prevent eutrophication in the future reservoir?" *Environmental Science and Pollution Research*, October. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-0334-2>.
- Jensen, H.S., and F.O. Andersen. 1992. "Importance of temperature, nitrate, and pH for phosphate release from aerobic sediments of four shallow, eutrophic lakes." *Limnology & Oceanography* 37 (3):577–89.
- Jensen, H.S., K.J. McGlathery, R. Marino, and R.W. Howarth. 1998. "Forms and availability of sediment phosphorus in carbonate sand of Bermuda seagrass beds." *Limnology and Oceanography* 43 (5):799–810. <https://doi.org/10.4319/lo.1998.43.5.0799>.
- Jensen, H.S., and B. Thamdrup. 1993. "Iron-bound phosphorus in marine sediments as measured by bicarbonate-dithionite extraction." *Hydrobiologia* 253 (1–3):47–59. <https://doi.org/10.1007/BF00050721>.
- Jeppesen, E., M. Sondergaard, J.P. Jensen, K.E. Havens, O. Anneville, L. Carvalho, M.F. Coveney, et al. 2005. "Lake responses to reduced nutrient loading - an analysis of contemporary long-term data from 35 case studies." *Freshwater Biology* 50 (10):1747–71. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2427.2005.01415.x>.

J

- Ji, N., S. Wang, L. Zhang, and Z. Ni. 2017. "Characteristics and effects of dissolved organic phosphorus from different sources on the water quality of Erhai Lake in southwest china." *Environmental Science and Pollution Research* 24 (22):18605–18. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-9474-7>.
- Jia, X., W. Luo, X. Wu, H. Wei, B. Wang, W. Phye, and F. Wang. 2017. "Historical record of nutrients inputs into the Xin'an Reservoir and its potential environmental implication." *Environmental Science and Pollution Research* 24 (25):20330–41. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-9537-9>.
- Jiang, X., X. Jin, Y. Yao, Lihe Li, and Fengchang Wu. 2008. "Effects of biological activity, light, temperature and oxygen on phosphorus release processes at the sediment and water interface of Taihu Lake, China." *Water Research* 42 (8–9):2251–59. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2007.12.003>.
- Jin, X., Y. He, G. Kirumba, Y. Hassan, and J. Li. 2013. "Phosphorus fractions and phosphate sorption-release characteristics of the sediment in the Yangtze River Estuary Reservoir." *Ecological Engineering* 55 (June):62–66. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2013.02.001>.

K

- Kalbitz, K., D. Schwesig, J. Rethemeyer, and E. Matzner. 2005. "Stabilization of dissolved organic matter by sorption to the mineral soil." *Soil Biology and Biochemistry* 37 (7):1319–31. <https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2004.11.028>.
- Katsev, S., I. Tsandev, I. L'Heureux, and D.G Rancourt. 2006. "Factors controlling long-term phosphorus efflux from lake sediments: exploratory reactive-transport modeling." *Chemical Geology* 234 (1–2):127–47. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2006.05.001>.
- Khan, F.A., and A.A. Ansari. 2005. "Eutrophication: an ecological vision." *The Botanical Review* 71 (4):449–82. [https://doi.org/10.1663/0006-8101\(2005\)071\[0449:EAEV\]2.0.CO;2](https://doi.org/10.1663/0006-8101(2005)071[0449:EAEV]2.0.CO;2).



- Kim, J., W. Li, B.L. Philips, and C.P. Grey. 2011. "Phosphate adsorption on the iron oxyhydroxides goethite (α -FeOOH), akaganeite (β -FeOOH), and lepidocrocite (γ -FeOOH): a ^{31}P NMR Study." *Energy & Environmental Science* 4 (10):4298. <https://doi.org/10.1039/c1ee02093e>.
- Kim, L-H., E. Choi, and M.K. Stenstrom. 2003. "Sediment characteristics, phosphorus types and phosphorus release rates between river and lake sediments." *Chemosphere* 50 (1):53–61. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(02\)00310-7](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(02)00310-7).
- Kimmel, B.L., and A.W. Groeger. 1984. "Factors controlling primary production in lakes and reservoirs: a perspective." *Lake and Reservoir Management* 1 (1):277–81. <https://doi.org/10.1080/07438148409354524>.
- Kinniburgh, D.G., C.J. Milne, M.J. Benedetti, J.P. Pinheiro, J. Filius, L.K. Koopal, and W.H. Van Riemsdijk. 1996. "Metal ion binding by humic acid: application of the NICA-Donnan Model." *Environmental Science & Technology* 30 (5):1687–98. <https://doi.org/10.1021/es950695h>.
- Klotz, R. L. 1988. "Sediment control of soluble reactive phosphorus in Hoxie Gorge Creek, New York." *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences* 45 (11):2026–34. <https://doi.org/10.1139/f88-236>.
- Kõiv, T., T. Nõges, and A. Laas. 2011. "Phosphorus retention as a function of external loading, hydraulic turnover time, area and relative depth in 54 Lakes and Reservoirs." *Hydrobiologia* 660 (1):105–15. <https://doi.org/10.1007/s10750-010-0411-8>.
- Kondolf, G.M. 1997. "PROFILE: hungry water: effects of dams and gravel mining on river channels." *Environmental Management* 21 (4):533–51. <https://doi.org/10.1007/s002679900048>.
- Kondolf, G.M., Y. Gao, G.W. Annandale, G.L. Morris, E. Jiang, J. Zhang, Y. Cao, et al. 2014. "Sustainable sediment management in reservoirs and regulated rivers: experiences from five continents" *Earth's Future* 2 (5):256–80. <https://doi.org/10.1002/2013EF000184>.
- Kostka, J.E., and G.W. Luther. 1994. "Partitioning and speciation of solid phase iron in saltmarsh sediments." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 58 (7):1701–10. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(94\)90531-2](https://doi.org/10.1016/0016-7037(94)90531-2).

L

- Lafargue, E., F. Marquis, and D. Pillot. 1988. "Rock-Eval 6 applications in hydrocarbon exploration, production, and soil contamination studies." *Oil & Gas Science and Technology* 53:421–437.
- Lagergren, S. 1898. "Zur Theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe, kungliga svenska vetenskapsakademiens." *Handlingar* 24:1–39.
- Langmuir, D. 1997. *Aqueous Environmental Geochemistry*. Prentice-Hall, Inc. Upper Saddle River, New Jersey.
- Lau, M.P., M. Hupfer, and H-P. Grossart. 2017. "Reduction-oxidation cycles of organic matter increase bacterial activity in the pelagic oxycline: redox cycles of organic matter at the pelagic oxycline." *Environmental Microbiology Reports* 9 (3):257–67. <https://doi.org/10.1111/1758-2229.12526>.
- Le Faucheur, S., D. Vasiliu, I. Catianis, M. Zazu, P. Dranguet, R. Beauvais-Flück, J-L. Loizeau, et al. 2016. "Environmental quality assessment of reservoirs impacted by Hg from Chlor-Alkali Technologies: case study of a recovery." *Environmental Science and Pollution Research* 23 (22):22542–53. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-7405-7>.
- Lehner, B., C.R. Liermann, C. Revenga, C. Vörösmarty, B. Fekete, P. Cruzet, P. Döll, et al. 2011. "High-resolution mapping of the world's reservoirs and dams for sustainable river-flow management." *Frontiers in Ecology and the Environment* 9 (9):494–502. <https://doi.org/10.1890/100125>.
- Leoita, M., and A. Coute. 2005. "Guide pratique des cyanobactéries planctoniques du grand ouest de la France" Agence de d'eau seine-Normandie.
- León, J.G., F.L. Pedrozo, and P.F. Temporetti. 2017. "Phosphorus fractions and sorption dynamics in the sediments of two Ca-SO₄ water reservoirs in the Central Argentine Andes." *International Journal of Sediment Research* 32 (3):442–51. <https://doi.org/10.1016/j.ijsrc.2017.03.002>.



- Levine, S.N., and D.W. Schindler. 1980. "Radiochemical analysis of orthophosphate concentrations and seasonal changes in the flux of orthophosphate to seston in two Canadian Shield Lakes" *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* 37:479–87.
- Lewandowski, J., K. Ruter, and M. Hupfer. 2002. "Twodimensional small-scale variability of pore water phosphate in freshwater lakes: results from a novel dialysis sampler." *Environmental Science & Technology* 36:2039–2047.
- Lewis, J.W.M. 1983. "A revised classification of lakes based on mixing." *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* 40:1779–1787.
- Lijklema, L. 1977. "The role of iron in the exchange of phosphate between water and sediments." *Interaction between sediments and freshwater* 313–17.
- Lin, P., J.Val. Klump, and L. Guo. 2016. "Dynamics of dissolved and particulate phosphorus influenced by seasonal hypoxia in Green Bay, Lake Michigan." *Science of The Total Environment* 541 (January):1070–82. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.09.118>.
- Liu, H., C. Yin, H. Wang, W. Wang, and B. Shan. 2008. "Sedimentary phosphorus form distribution and cycling in the littoral subzones of a eutrophic lake." *CLEAN – Soil, Air, Water* 36 (1):78–83. <https://doi.org/10.1002/clen.200700058>.
- Liu, Junzhuo, X. Luo, N. Zhang, and Y. Wu. 2016. "Phosphorus released from sediment of Dianchi Lake and its effect on growth of *Microcystis Aeruginosa*." *Environmental Science and Pollution Research* 23 (16):16321–28. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-6816-9>.
- Liu, Q., S. Liu, H. Zhao, L. Deng, C. Wang, Q. Zhao, and S. Dong. 2013. "Longitudinal variability of phosphorus fractions in sediments of a canyon reservoir due to cascade dam construction: a case study in Lancang River, China." *PLoS ONE* 8 (12):e83329. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0083329>.
- Liu. 2015. "The phosphorus speciations in the sediments up- and down-stream of cascade dams along the Middle Lancang River." *Chemosphere* 120 (February):653–59. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.10.012>.
- Liu, Y., X. Cao, H. Li, Z. Zhou, S. Wang, Z. Wang, C. Song, and Y. Zhou. 2017. "Distribution of phosphorus-solubilizing bacteria in relation to fractionation and sorption behaviors of phosphorus in sediment of the Three Gorges Reservoir." *Environmental Science and Pollution Research* 24 (21):17679–87. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-9339-0>.
- Lopez, P., R. Marcé, J. Ordoñez, I. Urrutia, and J. Armengol. 2009. "Sedimentary phosphorus in a cascade of five reservoirs (Lozoya River, Central Spain)." *Lake and Reservoir Management* 25 (1):39–48. <https://doi.org/10.1080/07438140802714353>.
- Lopez, P., and J. A. Morgui. 1993. "Factors influencing fractional phosphorus composition in sediments of Spanish Reservoirs." *Proceedings of the Third International Workshop on Phosphorus in Sediments* 73–82. https://doi.org/10.1007/978-94-011-1598-8_6.
- Lopez, P., E. Navarro, R. Marce, L. Ordonez, L. Caputo, and J. Armengol. 2006. "Elemental ratios in sediments as indicators of ecological processes in spanish reservoirs." *Limnetica* 25:499–512.
- López, Pilar, José A. López-Tarazón, Joan P. Casas-Ruiz, Marcelo Pompeo, Jaime Ordoñez, and Isabel Muñoz. 2016. "Sediment size distribution and composition in a reservoir affected by severe water level fluctuations." *Science of The Total Environment* 540 (January):158–67. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.06.033>.
- Lovley, D.R., and E.J.P. Phillips. 1988. "Novel mode of microbial metabolism: organic carbon oxidation coupled to dissimilatory reduction of iron and manganese." *Applied and Environmental Microbiology* 54 (6):1472–14780.
- Lowell, S. 2006. "Characterization of porous solids and powders: surface area, pore size and density." Dordrecht: Springer.
- Lucas, B.T., K. Liber, and Lorne E. Doig. 2015. "Spatial and temporal trends in reservoir physicochemistry and phosphorus speciation within Lake Diefenbaker, a Great Plains Reservoir, as inferred from depositional sediments." *Journal of Great Lakes Research* 41:67–80. <https://doi.org/10.1016/j.jglr.2015.07.009>.



- Łukawska-Matuszewska, K., R.D. Vogt, and R. Xie. 2013. "Phosphorus pools and internal loading in a eutrophic lake with gradients in sediment geochemistry created by land use in the watershed." *Hydrobiologia* 713 (1):183–97. <https://doi.org/10.1007/s10750-013-1506-9>.
- Lukkari, K., H. Hartikainen, and M. Leivuori. 2007. "Fractionation of sediment phosphorus revisited. i: fractionation steps and their biogeochemical basis." *Limnology and Oceanography: Methods* 5 (DEC):433–44.
- Lukkari, K., M. Leivuori, and H. Hartikainen. 2007. "Fractionation of sediment phosphorus revisited: ii. changes in phosphorus fractions during sampling and storing in the presence or absence of oxygen." *Limnology and Oceanography: Methods* 5 (DEC):445–56.
- Lürling, M., F. Eshetu, E. Faassen, S. Kosten, and V.L.M. Huszar. 2013. "Comparison of cyanobacterial and green algal growth rates at different temperatures: *temperature and phytoplankton growth rates*." *Freshwater Biology* 58 (3):552–59. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2427.2012.02866.x>.

M

- Maavara, T., Hans H. Dürr, and P. Van Cappellen. 2014. "Worldwide retention of nutrient silicon by river damming: from sparse data set to global estimate." *Global Biogeochemical Cycles* 28 (8):842–55. <https://doi.org/10.1002/2014GB004875>.
- Maavara, T., J.L.A Hood, R.L. North, L.E. Doig, C.T. Parsons, J. Johansson, K. Liber, et al. 2015a. "Reactive silicon dynamics in a large prairie reservoir (Lake Diefenbaker, Saskatchewan)." *Journal of Great Lakes Research* 41:100–109. <https://doi.org/10.1016/j.jglr.2015.04.003>.
- Maavara, T., R. Lauerwald, P. Regnier, and P. Van Cappellen. 2017b. "Global perturbation of organic carbon cycling by river damming." *Nature Communications* 8:15347. <https://doi.org/10.1038/ncomms15347>.
- Maavara, T., C.T. Parsons, C. Ridenour, S. Stojanovic, H.H. Dürr, H.L. Powley, and P. Van Cappellen. 2015. "Global phosphorus retention by river damming." *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 112(51): 15603-15608. <https://doi.org/10.1073/pnas.1511797112>.
- MacDonald, GK, EM Bennett, PA Potter, and N. Ramankutty. 2011. "Agronomic phosphorus imbalances across the world's croplands" *Proceedings of the National Academy of Sciences* 108:3086–91.
- Malá, J., and M. Lagová. 2014. "Comparison of digestion methods for determination of total phosphorus in river sediments." *Chemical Papers* 68 (8). <https://doi.org/10.2478/s11696-014-0555-5>.
- Márquez-Pacheco, H., A. M. Hansen, and A. Falcón-Rojas. 2013. "Phosphorous control in a eutrophied reservoir." *Environmental Science and Pollution Research* 20 (12):8446–56. <https://doi.org/10.1007/s11356-013-1701-2>.
- Márquez-Pacheco, H., and A.M. Hansen. 2017. "Internal phosphorus load in a Mexican reservoir through sediment speciation analysis." *Environmental Science and Pollution Research*, September. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-0148-2>.
- Martin, S.T. 2005. "Precipitation and dissolution of iron and manganese oxides." *Environmental Catalysis*, 61–81. CRC Press, Boca Raton, Fla.: V. H. Grassian.
- Mayer, T., S. L. Simpson, L. H. Thorleifson, W. L. Lockhart, and P. Wilkinson. 2006. "Phosphorus geochemistry of recent sediments in the South Basin of Lake Winnipeg." *Aquatic Ecosystem Health & Management* 9 (3):307–18. <https://doi.org/10.1080/14634980600876039>.
- McDowell, R.W., and A.N. Sharpley. 2001. "A comparison of fluvial sediment phosphorus (p) chemistry in relation to location and potential to influence stream p concentrations" *Aquatic Geoch.* 7:255–65.
- McKelvie, I.D., D.M. Peat, and P.J. Worsfold. 1995. "Techniques for the quantification and speciation of phosphorus in natural waters," *Analytical proceedings including Analytical Communications* 32:437–45.
- MEDDE. 2015a. *Arrêté du 27 juillet 2015 modifiant l'arrêté du 25 janvier 2010 relatif aux méthodes et critères d'évaluation de l'état écologique, de l'état chimique et du potentiel écologique des eaux de surface pris en application des articles R. 212-10, R. 212-11 et R. 212-18 du code de l'environnement*. Journal officiel de la république française.

- MEDDE. 2015b. "Décret N° 2015-526 du 12 mai 2015 relatif aux règles applicables aux ouvrages construits ou aménagés en vue de prévenir les inondations et aux règles de sûreté des ouvrages hydrauliques." *Journal officiel de la république française*.
- Meng, J., Q. Yao, and Z. Yu. 2014. "Particulate phosphorus speciation and phosphate adsorption characteristics associated with sediment grain size." *Ecological Engineering* 70 (September):140–45. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2014.05.007>.
- Mengistu, H., A. Tessema, M. Demlie, T. Abiye, and O. Roeyset. 2015. "Surface-complexation modelling for describing adsorption of phosphate on hydrous ferric oxide surface." *Water SA* 41 (1):157. <https://doi.org/10.4314/wsa.v41i1.19>.
- Mesnager, V., N. Lecoq, I. Sakho, and A. Vennin. 2013. "Modeling nutrients profiles at the sediment–water interface. Calibration and validation from two climatically contrasted estuaries: Seine (France) and Somone (Senegal)." *Comptes Rendus Geoscience* 345 (11–12):439–45. <https://doi.org/10.1016/j.crte.2013.11.003>.
- Ministère de la Transition Ecologique et Solidaire. 2014. "Le phosphore dans les sols." Consulté Le 02/10/2017. <Http://Www.Statistiques.Developpement-Durable.Gouv.Fr/Lessentiel/Ar/272/1122/Phosphore-Sols.Html>
- Mortimer, C.H. 1941. "The exchange of dissolved substances between mud and water in lakes." *J. Ecol.* 29 (280–329).
- Motomizu, S., T. Wakimoto, and K. Tōei. 1983. "Spectrophotometric determination of phosphate in river waters with molybdate and malachite green" *Analyst*. 108:361–67.
- Munger, Zackary W., Thomas D. Shahady, and Madeline E. Schreiber. 2017. "Effects of reservoir stratification and watershed hydrology on manganese and iron in a dam-regulated river." *Hydrological Processes* 31 (8):1622–35. <https://doi.org/10.1002/hyp.11131>.
- Murphy, J., and J.P. Riley. 1962. "A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters" *Anal. Chim. Acta* 27:31–36.

N

- Nagul, E.A., I.D. McKelvie, P. Worsfold, and S.D. Kolev. 2015. "The molybdenum blue reaction for the determination of orthophosphate revisited: opening the black box." *Analytica Chimica Acta* 890 (August):60–82. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2015.07.030>.
- Neal, C., M. Neal, and H. Wickham. 2000. "Phosphate measurement in natural waters: two examples of analytical problems associated with silica interference using phosphomolybdic acid methodologies." *Science of The Total Environment* 251–252 (May):511–22. [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(00\)00402-2](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(00)00402-2).
- Némery, J. 2003. "Origine et devenir du phosphore dans le continuum aquatique de la seine des petits bassins amont à l'estuaire : rôle du phosphore échangeable sur l'eutrophisation." Thèse de doctorat, Université de Paris VI - Pierre et Marie Curie, France.
- Ni, Chunyan, Shan Liu, Huanling Wang, Hui Liu, and Rufen Chen. 2017. "Studies on adsorption characteristics of al-free and al-substituted goethite for heavy metal ion Cr(VI)." *Water, Air, & Soil Pollution* 228 (1). <https://doi.org/10.1007/s11270-016-3164-9>.
- Nikolai, Stephen J., and Andrew R. Dzialowski. 2014. "Effects of internal phosphorus loading on nutrient limitation in a eutrophic reservoir." *Limnologica - Ecology and Management of Inland Waters* 49 (November):33–41. <https://doi.org/10.1016/j.limno.2014.08.005>.
- North, R., J. Johansson, D. Vandergucht, L. Doig, K. Liber, K. Lindenschmidt, H. Baulch, and J. Hudson. 2015. "Evidence for internal phosphorus loading in a large prairie reservoir (Lake Diefenbaker, Saskatchewan)" *Journal of Great Lakes Research* 41 (Suppl. 2):91–99.
- North, R., R. North, D.M. Livingstone, O. Köster, and R. Kipfer. 2014. "Long-term changes in hypoxia and soluble reactive phosphorus in the hypolimnion of a large temperate lake: consequences of a climate regime shift." *Global Change Biology* 20 (3):811–23. <https://doi.org/10.1111/gcb.12371>.
- Nurnberg, G. 2012. "Internal phosphorus load estimation during biomanipulation in a large polymictic and mesotrophic lake." *Inland Waters* 2 (3):147–62. <https://doi.org/10.5268/IW-2.3.469>.



Nürnberg, G., L.A. Molot, E. O'Connor, H. Jarjanazi, J. Winter, and J. Young. 2013. "Evidence for internal phosphorus loading, hypoxia and effects on phytoplankton in partially polymictic Lake Simcoe, Ontario." *Journal of Great Lakes Research* 39 (2):259–70. <https://doi.org/10.1016/j.jglr.2013.03.016>.

O

OCDE. 1982. *Eutrophisation des eaux méthodes de surveillance, d'évaluation et de lutte*. OCDE. Paris.

Ohno, T. 2002. "Fluorescence inner-filtering correction for determining the humification index of dissolved organic matter." *Environmental Science & Technology* 36 (4):742–46. <https://doi.org/10.1021/es0155276>.

P

Paerl, H. W., and J. Huisman. 2008. "CLIMATE: Blooms like it hot." *Science* 320 (5872):57–58. <https://doi.org/10.1126/science.1155398>.

Palanques, A., J. Grimalt, M. Belzunces, F. Estrada, P. Puig, and J. Guillén. 2014. "Massive accumulation of highly polluted sedimentary deposits by river damming." *Science of The Total Environment* 497–498 (November):369–81. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.07.091>.

Pant, H.K., and K.R. Reddy. 2001. "Phosphorus sorption characteristics of estuarine sediments under different redox conditions." *Journal of Environment Quality* 30 (4):1474. <https://doi.org/10.2134/jeq2001.3041474x>.

Parsons, C.T., F. Rezanezhad, D.W. O'Connell, and P. Van Cappellen. 2017. "Sediment phosphorus speciation and mobility under dynamic redox conditions." *Biogeosciences Discussions* In review (January). <https://doi.org/10.5194/bg-2016-533>.

Peng, C., L. Zhang, Y. Zheng, and D. Li. 2013. "Seasonal succession of phytoplankton in response to the variation of environmental factors in the Gaolan River, Three Gorges Reservoir, China." *Chinese Journal of Oceanology and Limnology* 31 (4):737–49. <https://doi.org/10.1007/s00343-013-2165-4>.

Perkins, R.G., and G.J.C. Underwood. 2001. "The potential for phosphorus release across the sediment–water interface in an eutrophic reservoir dosed with ferric sulphate." *Water Research* 35 (6):1399–1406. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(00\)00413-9](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(00)00413-9).

Pettersson, K, B Boström, and O Jacobsen. 1988. "Phosphorus in sediments - Speciation and analysis." *Hydrobiologia* 48 (170):91–101. https://doi.org/10.1007/978-94-009-3109-1_7.

Pinay, G., C. Gascuel, A. Ménesguen, Y. Souchon, M. Le Moam, A. Levain, C. Ethrillard, F. Moatar, A. Pannard, and P. Souchu. 2017. "L'eutrophisation : manifestations, causes, conséquences et prédictibilité." Synthèse de l'Expertise scientifique collective CNRS - Ifremer - INRA - Irstea (France), 148 p.

Postma, D. 1980. "Formation of siderite and vivianite and the pore-water composition of a recent bog sediment in Denmark." *Chemical Geology* 31:225–44. [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(80\)90088-1](https://doi.org/10.1016/0009-2541(80)90088-1).

Postma, D., and R. Jakobsen. 1996. "Redox zonation: equilibrium constraints on the Fe(III)/SO₄-reduction interface." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 60 (17):3169–75. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(96\)00156-1](https://doi.org/10.1016/0016-7037(96)00156-1).

Pourriot, R., and M. Meybeck. n.d. *Limnologie Générale*. Masson. Collection d'écologie 25.

Psenner, R., and R. Pucsko. 1988. "Phosphorus fractionation: advantages and limits of the method for the study of sediment P origins and interactions." *Archiv Für Hydrobiologie Beiheft Ergebnisse Der Limnologie* 30:43–59.

Psenner, R., R. Pucsko, and M. Sage. 1984. "Fractionation of organic and inorganic phosphorus compounds in lake sediments, an attempt to characterize ecologically important fractions." *Arch. Hydrobiol.* 70:111–55.

Pu, X., H. Cheng, M. Tysklind, J. Xie, L. Lu, and S. Yang. 2017. "Occurrence of water phosphorus at the water-sediment interface of a freshwater shallow lake: indications of lake chemistry." *Ecological Indicators* 81 (October):443–52. <https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2017.06.006>.



Q

- Qin, B., G. Gao, G.W. Zhu, Y.L. Zhang, Y.Z. Song, X.M. Tang, H. Xu, and J.M. Deng. 2013. "Lake eutrophication and its ecosystem response." *Chinese Science Bulletin* 58 (9):961–70. <https://doi.org/10.1007/s11434-012-5560-x>.
- Qiu, S, and A. McComb. 1995. "Planktonic and microbial contributions to phosphorus release from fresh and air-dried sediments." *Marine and Freshwater Research* 46 (7):1039. <https://doi.org/10.1071/MF9951039>.

R

- Raiswell, R., H.P. Vu, L. Brinza, and L.G. Benning. 2010. "The determination of labile Fe in ferrihydrite by ascorbic acid extraction: methodology, dissolution kinetics and loss of solubility with age and de-watering." *Chemical Geology* 278 (1–2):70–79. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2010.09.002>.
- Ran, X., H. Chen, J. Wei, Q. Yao, T. Mi, and Z. Yu. 2016. "Phosphorus speciation, transformation and retention in the Three Gorges Reservoir, China." *Marine and Freshwater Research* 67 (2):173. <https://doi.org/10.1071/MF14344>.
- Rapin, A., M. Rabiet, M. Grybos, B. Mourier, A. Fay, T. Kestens, and V. Deluchat. 2017. "Distribution spatiale et mobilité du phosphore sédimentaire dans une retenue hydroélectrique." *Revue des sciences de l'eau* 30 (1):71. <https://doi.org/10.7202/1040066ar>.
- Redfield, A.C. 1934. "On the proportions of organic derivatives in sea water and their relation to the composition of plankton." James Johnstone Memorial Volume:176–92.
- Reitzel, K., J. Ahlgren, H. DeBrabandere, M. Waldebäck, A. Gogoll, L. Tranvik, and E. Rydin. 2007. "Degradation rates of organic phosphorus in lake sediment." *Biogeochemistry* 82 (1):15–28. <https://doi.org/10.1007/s10533-006-9049-z>.
- Reitzel, Kasper, Henning S. Jensen, and Sara Egemose. 2013. "pH dependent dissolution of sediment aluminum in six Danish lakes treated with aluminum." *Water Research* 47 (3):1409–20. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.12.004>.
- Réseau de l'intelligence électrique. 2015. "Communiqué de presse. Bilan Électrique 2014 de la région Limousin. Le Limousin : Une Production d'électricité Entièrement Renouvelable."
- Reyss, J-L., A. Mangeret, C. Courbet, S. Bassot, G. Alcalde, A. Thouvenot, and J. Guillevic. 2016. "Estimation of sedimentation rates based on the excess of radium 228 in granitic reservoir sediments." *Journal of Environmental Radioactivity* 162–163 (October):8–13. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2016.04.032>.
- Riedel, T., D. Zak, H. Biester, and T. Dittmar. 2013. "Iron traps terrestrially derived dissolved organic matter at redox interfaces." *Proceedings of the National Academy of Sciences* 110 (25):10101–5. <https://doi.org/10.1073/pnas.1221487110>.
- Roden, E.E., and J. Edmonds. 1997. "Phosphate mobilization in iron-rich anaerobic sediments: microbial Fe(III) oxide reduction versus iron-sulfide formation" *Archiv fur Hydrobiologie* 139 (3):347–78.
- Rodier, J., B. Legube, N. Merlet, and et coll. 2009. *L'analyse de l'eau*. 9ème. Paris: Dunod.
- Rosa, L.P., M.A. dos Santos, B. Matvienko, E.O. dos Santos, and E. Sikar. 2004. "Greenhouse gas emissions from hydroelectric reservoirs in tropical regions." *Climatic Change* 66 (1/2):9–21. <https://doi.org/10.1023/B:CLIM.0000043158.52222.ee>.
- Rothe, M., T. Frederichs, M. Eder, A. Kleeberg, and M. Hupfer. 2014. "Evidence for vivianite formation and its contribution to long-term phosphorus retention in a recent lake sediment: a novel analytical approach." *Biogeosciences* 11 (18):5169–80. <https://doi.org/10.5194/bg-11-5169-2014>.
- Rothe, M., A. Kleeberg, B. Grüneberg, K. Friese, M. Pérez-Mayo, and M. Hupfer. 2015. "Sedimentary sulphur:iron ratio indicates vivianite occurrence: a study from two contrasting freshwater systems." *PLOS ONE* 10 (11):e0143737. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0143737>.
- Rothe, M., A. Kleeberg, and M. Hupfer. 2016. "The occurrence, identification and environmental relevance of vivianite in waterlogged soils and aquatic sediments." *Earth-Science Reviews* 158 (July):51–64. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2016.04.008>.

- Roussel, J., and C.C. 2016. "Significance of vivianite precipitation on the mobility of iron in anaerobically digested sludge." *Frontiers in Environmental Science* 4 (September). <https://doi.org/10.3389/fenvs.2016.00060>.
- Rouwane, A., M. Grybos, I. Bourven, M. Rabiet, and G. Guibaud. 2017. "Waterlogging and soil reduction impact the amount and apparent molecular weight distribution of dissolved organic matter in wetland soil: a lab-scale study." Accepted for publication (<http://www.publish.csiro.au/SR/justaccepted/SR16308>).
- Ruban, V., S. Brigault, D. Demare, and A.-M. Philippe. 1999. "An Investigation of the origin and mobility of phosphorus in freshwater sediments from Bort-Les-Orgues Reservoir, France." *Journal of Environmental Monitoring* 1 (4):403–7. <https://doi.org/10.1039/a902269d>.
- Ruban, V., J. F. López-Sánchez, P. Pardo, G. Rauret, H. Muntau, and Ph. Quevauviller. 1999. "Selection and evaluation of sequential extraction procedures for the determination of phosphorus forms in lake sediment." *Journal of Environmental Monitoring* 1 (1):51–56. <https://doi.org/10.1039/a807778i>.
- Ruban, V., J.F. López-Sánchez, P. Pardo, G. Rauret, H. Muntau, and Ph. Quevauviller. 2001. "Harmonized protocol and certified reference material for the determination of extractable contents of phosphorus in freshwater sediments - A synthesis of recent works." *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 370 (2–3):224–28.
- Ruttenberg, K. C. 2014. "10.13 - The Global Phosphorus Cycle." In *Treatise on Geochemistry (Second Edition)*, edited by Heinrich D. Holland/Karl K. Turekian, 499–558. Oxford: Elsevier. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780080959757008135>.
- Ruttenberg, Kathleen C., and Robert A. Berner. 1993. "Authigenic apatite formation and burial in sediments from non-upwelling, continental margin environments." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 57 (5):991–1007. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(93\)90035-U](https://doi.org/10.1016/0016-7037(93)90035-U).
- Ruttenberg, KC. 1992. "Development of a sequential extraction method for different forms of phosphorus in marine sediments" *Limnol Oceanogr* 37 (7):1460–82.
- Ruttenberg, K.C. 2003. "The global phosphorus cycle." *Treatise Geochem* 8:682.
- Ruttenberg, K.C., and D.J. Sulak. 2011. "Sorption and desorption of dissolved organic phosphorus onto iron (oxyhydr)oxides in seawater." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 75 (15):4095–4112. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2010.10.033>.
- Rydin, E. 2000. "Potentially mobile phosphorus in Lake Erken sediment." *Water Research* 34 (7):2037–42. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(99\)00375-9](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(99)00375-9).
- Rydin, E., and E.B. Welch. 1998. "Aluminum dose required to inactivate phosphate in lake sediments." *Water Research* 32 (10):2969–76. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(98\)00055-4](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(98)00055-4).
- Ryding, S.O. 1981. "Reversibility of man-induced eutrophication. Experiences of a lake recovery study in Sweden." *Internationale Revue der gesamten Hydrobiologie und Hydrographie* 66 (4):449–503. <https://doi.org/10.1002/iroh.19810660402>.

S

- Sanyal, S. K., and S. K. De Datta. 1991. "Chemistry of phosphorus transformations in soil." In *Advances in Soil Science*, edited by B. A. Stewart, 16:1–120. New York, NY: Springer New York. https://doi.org/10.1007/978-1-4612-3144-8_1.
- Schindler, D. W., R. E. Hecky, D. L. Findlay, M. P. Stainton, B. R. Parker, M. J. Paterson, K. G. Beaty, M. Lyng, and S. E. M. Kasian. 2008a. "Eutrophication of lakes cannot be controlled by reducing nitrogen input: results of a 37-year whole-ecosystem experiment." *Proceedings of the National Academy of Sciences* 105 (32):11254–58. <https://doi.org/10.1073/pnas.0805108105>.
- Schindler, D.W., E.J. Fee, and T. Ruzsyczynski. 1978. "Phosphorus input and its consequences for phytoplankton standing crop and production in the experimental lakes area and in similar lakes." *J. FISH. RES. BOARD CANADA* 35 (2):190–96.
- Schlesinger, W.H. 1997. *Biogeochemistry: an analysis of global change*. 2nd ed. San Diego, Calif: Academic Press.



- Schönbrunner, I.M., S. Preiner, and T. Hein. 2012. "Impact of drying and re-flooding of sediment on phosphorus dynamics of river-floodplain systems." *Science of The Total Environment* 432 (August):329–37. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.06.025>.
- Shoja, H., G. Rahimi, M. Fallah, and E. Ebrahimi. 2017. "Investigation of phosphorus fractions and isotherm equation on the lake sediments in Ekbatan Dam (Iran)." *Environmental Earth Sciences* 76 (6). <https://doi.org/10.1007/s12665-017-6548-2>.
- Sleiman, N., V. Deluchat, M. Wazne, A. Courtin, Z. Saad, V. Kazpard, and M. Baudu. 2016. "Role of iron oxidation byproducts in the removal of phosphate from aqueous solution." *RSC Adv.* 6 (2):1627–36. <https://doi.org/10.1039/C5RA22444F>.
- Smith, Val H., and David W. Schindler. 2009. "Eutrophication science: where do we go from here?" *Trends in Ecology & Evolution* 24 (4):201–7. <https://doi.org/10.1016/j.tree.2008.11.009>.
- Søndergaard, M., J.P. Jensen, and E. Jeppesen. 2003. "Role of sediment and internal loading of phosphorus in shallow lakes." *Hydrobiologia* 506–509:135–45. <https://doi.org/10.1023/B:HYDR.0000008611.12704.dd>.
- Song, K., and A.J. Burgin. 2017. "Perpetual phosphorus cycling: eutrophication amplifies biological control on internal phosphorus loading in agricultural reservoirs," *Ecosystems* 20(8): 1483–1493 <https://doi.org/10.1007/s10021-017-0126-z>.
- Sow, M.M., N. Majdi, K. Muylaert, M. Tackx, F. Julien, J-L Probst, B. Mialet, et al. 2016. "Retention of nutrients, suspended particulate matter and phytoplankton in a pondage associated with a run-of-the-river type hydroelectric power plant: effect of a pondage on river transport." *Ecohydrology* 9 (2):229–37. <https://doi.org/10.1002/eco.1626>.
- Stenzel, B., C. Rofner, M.T. Pérez, and R. Sommaruga. 2017. "Stoichiometry of natural bacterial assemblages from lakes located across an elevational gradient." *Scientific Reports* 7 (1). <https://doi.org/10.1038/s41598-017-06282-0>.
- Stone, M., and M. C. English. 1993. "Geochemical composition, phosphorus speciation and mass transport of fine-grained sediment in two Lake Erie tributaries." *Hydrobiologia* 253 (1–3):17–29. <https://doi.org/10.1007/BF00050719>.
- Stookey, L.L. 1970. "Ferrozine-a new spectrophotometric reagent for iron." *Analytical Chemistry* 42 (7):779–81. <https://doi.org/10.1021/ac60289a016>.
- Strickland, J. D. H., and T. R. Parsons. 1968. "A practical handbook of seawater analysis." *Fish. Res. Bd Canada Bull* 167. Second.
- Stumm, W., and J.J Morgan. 1996. "Chemical equilibria and rates in natural waters." *Aquat. Chem.* 521–531.
- Stumm, W., and B. Sulzberger. 1992. "The cycling of iron in natural environments: considerations based on laboratory studies of heterogeneous redox processes." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 56 (8):3233–57. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(92\)90301-X](https://doi.org/10.1016/0016-7037(92)90301-X).
- Suchora, M., A. Szczurowska, and M. Niedźwiecki. 2017. "Trophic state indexes and phytoplankton in the trophic status assessment of waters of a small retention reservoir at an early stage of operation." *Journal of Ecological Engineering* 18 (5):209–15. <https://doi.org/10.12911/22998993/74625>.
- Sundby, Björn, Charles Gobeil, Norman Silverberg, and Mucci Alfonso. 1992. "The phosphorus cycle in coastal marine sediments." *Limnology and Oceanography* 37 (6):1129–45. <https://doi.org/10.4319/lo.1992.37.6.1129>.
- Syvitski, J.P.M., A.J. Kettner, I. Overeem, E.W.K. Hutton, M.T. Hannon, G.R. Brakenridge, J. Day, et al. 2009. "Sinking deltas due to human activities." *Nature Geoscience* 2 (10):681–86. <https://doi.org/10.1038/ngeo629>.

T

- Taillefert, M., J.S. Beckler, E. Carey, J.L. Burns, C.M. Fennessey, and T.J. DiChristina. 2007. "Shewanella Putrefaciens produces an Fe(III)-solubilizing organic ligand during anaerobic respiration on insoluble Fe(III) oxides." *Journal of Inorganic Biochemistry* 101 (11–12):1760–67. <https://doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2007.07.020>.



- Thibault de Chanvalon, A., A. Mouret, J. Knoery, E. Geslin, O. Péron, and E. Metzger. 2016. "Manganese, iron and phosphorus cycling in an estuarine mudflat, Loire, France." *Journal of Sea Research* 118 (December):92–102. <https://doi.org/10.1016/j.seares.2016.10.004>.
- Thomas, M.K., and E. Litchman. 2016. "Effects of temperature and nitrogen availability on the growth of invasive and native cyanobacteria." *Hydrobiologia* 763 (1):357–69. <https://doi.org/10.1007/s10750-015-2390-2>.
- Turner, B., and P.M. Haygarth. 2001. "Biogeochemistry: phosphorus solubilization in rewetted soils," *Nature* 411:258.
- Turner, R.E., N. Qureshi, N.N. Rabalais, Q. Dortch, D. Justic, R.F. Shaw, and J. Cope. 1998. "Fluctuating silicate: nitrate ratios and coastal plankton food webs" *Proc. Natl. Acad. Sci.* 95:13048–51.
- Tye, A.M., B.G. Rawlins, J.C. Rushton, and R. Price. 2016. "Understanding the controls on sediment-p interactions and dynamics along a non-tidal river system in a rural–urban catchment: the River Nene." *Applied Geochemistry* 66 (March):219–33. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2015.12.014>.
- Tzoraki, O., G. Dörfinger, and C. Demetriou. 2017. "Nutrient and heavy metal storage and mobility within sediments in Kouris Reservoir, Cyprus." *Lakes & Reservoirs: Research & Management* 22 (1):74–84. <https://doi.org/10.1111/lre.12166>.

U

- U.S. Environmental Protection Agency. 1995. "Proposed sediment quality criteria." Quality Assurance Technical Document 7 - Compilation of Sediment & Soil Standards, Criteria & Guidelines. The Resources Agency Department of Water Resource State of California.
- US EPA. 2007. "Method 3051a microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils, and oils." United States Environmental Protection Agency."

V

- Van Cappellen, P., and T. Maavara. 2016. "Rivers in the anthropocene: global scale modifications of riverine nutrient fluxes by damming." *Ecohydrology & Hydrobiology* 16 (2):106–11. <https://doi.org/10.1016/j.ecohyd.2016.04.001>.
- Van Cappellen, P., and Y. Wang. 1996. "Cycling of iron and manganese in surface sediments: a general theory for the coupled transport and reaction of carbon, oxygen, nitrogen, sulfur, iron, and manganese." *American Journal of Science* 296 (3):197–243.
- Van Hullebusch, E. 2002. "Contribution à l'étude du devenir, de la mobilité et de l'impact de métaux utilisés pour le traitement de plans d'eau eutrophes : cas de l'aluminium et du cuivre." Thèse de doctorat, Université de Limoges, France.
- Van Hullebusch, E., F. Auvray, V. Deluchat, P.M. Chazal, and M. Baudu. 2003. "Phosphorus fractionation and short-term mobility in the surface sediment of a polymictic shallow lake treated with a low dose of alum (Courtille Lake, France)." *Water, Air, and Soil Pollution* 146 (1–4):75–91. <https://doi.org/10.1023/A:1023914805034>.
- Van Veldhoven, P.P., and G.P. Mannaerts. 1987. "Inorganic and organic measurements in the nanomolecular range" *Anal. Biochemistry* 161:45–48.
- Viollier, E, P.W. Inglett, K Hunter, A.N Roychoudhury, and P Van Cappellen. 2000. "The ferrozine method revisited: Fe(II)/Fe(III) determination in natural waters." *Applied Geochemistry* 15 (6):785–90. [https://doi.org/10.1016/S0883-2927\(99\)00097-9](https://doi.org/10.1016/S0883-2927(99)00097-9).
- Vörösmarty, C.J., M. Meybeck, B. Fekete, K. Sharma, P. Green, and J.P.M. Syvitski. 2003. "Anthropogenic sediment retention: major global impact from registered river impoundments." *Global and Planetary Change* 39 (1–2):169–90. [https://doi.org/10.1016/S0921-8181\(03\)00023-7](https://doi.org/10.1016/S0921-8181(03)00023-7).
- Vörösmarty, C.J., K.P. Sharma, B.M. Fekete, A.H. Copeland, J. Holden, J. Marble, and J.A. Lough. 1997. "The storage and aging of continental runoff in large reservoir systems of the world" *Ambio* 26:210–219.

W



- Walling, D.E., and D. Fang. 2003. "Recent trends in the suspended sediment loads of the world's rivers." *Global and Planetary Change* 39 (1–2):111–26. [https://doi.org/10.1016/S0921-8181\(03\)00020-1](https://doi.org/10.1016/S0921-8181(03)00020-1).
- Wang, C., and R.J. Morrison. 2014. "Phosphorus speciation and changes with depth in the sediment of Lake Illawarra, New South Wales, Australia." *Environmental Earth Sciences* 71 (8):3529–3541.
- Wang, C., Y. Zhang, H. Li, and R. Morrison. 2013. "Sequential extraction procedures for the determination of phosphorus forms in sediment." *Limnology* 14(2): 147–57. <https://doi.org/10.1007/s10201-012-0397-1>.
- Wang, J., J. Chen, S. Ding, J. Guo, D. Christopher, Z. Dai, and H. Yang. 2016. "Effects of seasonal hypoxia on the release of phosphorus from sediments in deep-water ecosystem: a case study in Hongfeng Reservoir, Southwest China." *Environmental Pollution* 219 (December):858–65. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.08.013>.
- Wang, J., J. Chen, S. Ding, J. Luo, and Y. Xu. 2015. "Effects of temperature on phosphorus release in sediments of Hongfeng Lake, Southwest China: an experimental study using Diffusive Gradients in Thin-Films (DGT) Technique." *Environmental Earth Sciences* 74 (7):5885–94. <https://doi.org/10.1007/s12665-015-4612-3>.
- Wang, J., and H.K. Pant. 2010. "Phosphorus sorption characteristics of the Bronx River Bed Sediments." *Chemical Speciation & Bioavailability* 22 (3):171–81. <https://doi.org/10.3184/095422910X12827492153851>.
- Wang, S., X. Jin, Y. Pang, H. Zhao, X. Zhou, and F. Wu. 2005. "Phosphorus fractions and phosphate sorption characteristics in relation to the sediment compositions of shallow lakes in the middle and lower reaches of Yangtze River region, China." *Journal of Colloid and Interface Science* 289 (2):339–46. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2005.03.081>.
- Wang, S-H., A.R. Dzialowski, J.O. Meyer, F. deNoyelles, N-C. Lim, W.W Spotts, and D.G Huggins. 2005. "Relationships between cyanobacterial production and the physical and chemical properties of a Midwestern Reservoir, USA." *Hydrobiologia* 541 (1):29–43. <https://doi.org/10.1007/s10750-004-4665-x>.
- Waters, M.N., S.W. Golladay, C.H. Patrick, J.M. Smoak, and S.D. Shivers. 2015. "The potential effects of river regulation and watershed land use on sediment characteristics and lake primary producers in a large reservoir." *Hydrobiologia* 749 (1):15–30. <https://doi.org/10.1007/s10750-014-2142-8>.
- WCD. 2000a. "Dams and development - a new framework for decision-making." Earthscan Publications Ltd, London and Sterling VA, USA.
- Weishaar, J.L, G.R. Aiken, B.A. Bergamaschi, M.S. Fram, R. Fujii, and K. Mopper. 2003. "Evaluation of specific ultraviolet absorbance as an indicator of the chemical composition and reactivity of dissolved organic carbon." *Environmental Science & Technology* 37 (20):4702–8. <https://doi.org/10.1021/es030360x>.
- Wetzel, R.G. 2001. *Limnology - Lake and River Ecosystems*. Academic Press. San Diego.
- Wildman, R.A., and J.G. Hering. 2011. "Potential for release of sediment phosphorus to Lake Powell (Utah and Arizona) due to sediment resuspension during low water level." *Lake and Reservoir Management* 27 (4):365–75. <https://doi.org/10.1080/07438141.2011.632705>.
- Willett, Jr. 1985. "The reductive dissolution of phosphated ferrihydrite and strengite." *Australian Journal of Soil Research* 23 (2):237. <https://doi.org/10.1071/SR9850237>.
- Williams, J. D. H., J-M. Jaquet, and R. L. Thomas. 1976. "Forms of phosphorus in the surficial sediments of Lake Erie." *Journal of the Fisheries Research Board of Canada* 33 (3):413–29. <https://doi.org/10.1139/f76-063>.
- Williams, J.D.H., T.P. Murphy, and T. Mayer. 1976b. "Rates of accumulation of phosphorus forms in Lake Erie sediments." *J. Fish. Res. Board Can.* 33:430–439.
- Worsfold, P, L Gimbert, U Mankasingh, O Omaka, G Hanrahan, P Gardolinski, P Haygarth, B Turner, M Keithroach, and I Mckelvie. 2005. "Sampling, sample treatment and quality assurance issues for the determination of phosphorus species in natural waters and soils." *Talanta* 66 (2):273–93. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2004.09.006>.

Y

- Yan, J., T. Jiang, Y. Yao, S. Lu, Q. Wang, and S. Wei. 2016. "Preliminary investigation of phosphorus adsorption onto two types of iron oxide-organic matter complexes." *Journal of Environmental Sciences* 42 (April):152–62. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2015.08.008>.
- Yang, Z., T. Liang, K. Li, Q. Zhang, and L. Wang. 2016. "The diffusion fluxes and sediment activity of phosphorus in the sediment–water interface of Poyang Lake." *Journal of Freshwater Ecology* 31 (4):521–31. <https://doi.org/10.1080/02705060.2016.1181113>.

Z

- Zarfl, C., Alexander E. Lumsdon, J. Berlekamp, L. Tydecks, and K. Tockner. 2015. "A global boom in hydropower dam construction." *Aquatic Sciences* 77 (1):161–70. <https://doi.org/10.1007/s00027-014-0377-0>.
- Zee, C. van der, D.R. Roberts, D.G. Rancourt, and C.P. Slomp. 2003. "Nanogoethite is the dominant reactive oxyhydroxide phase in lake and marine sediments." *Geology* 31 (11):993. <https://doi.org/10.1130/G19924.1>.
- Zhang, B., F. Fang, J. Guo, Y. Chen, Z. Li, and S. Guo. 2012. "Phosphorus fractions and phosphate sorption-release characteristics relevant to the soil composition of water-level-fluctuating zone of Three Gorges Reservoir." *Ecological Engineering* 40 (March):153–59. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2011.12.024>.
- Zhang, C., S. Ding, D. Xu, Y. Tang, and M.H. Wong. 2014. "Bioavailability assessment of phosphorus and metals in soils and sediments: a review of Diffusive Gradients in Thin Films (DGT)." *Environmental Monitoring and Assessment* 186 (11):7367–78. <https://doi.org/10.1007/s10661-014-3933-0>.
- Zhang, H., and W. Davison. 1995. "Performance characteristics of Diffusion Gradients in Thin-Films for the insitu measurement of trace-metals in aqueous-solution." *Analytical Chemistry* 67:3391–3400.
- Zhang, H., W. Davison, R. Gadi, and T. Kobayashi. 1998. "In situ measurement of dissolved phosphorus in natural waters using DGT." *Analytica Chimica Acta* 370 (1):29–38. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(98\)00250-5](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(98)00250-5).
- Zhang, H., W. Davison, S. Miller, and W. Tych. 1995. "In situ high resolution measurements of fluxes of Ni, Cu, Fe and Mn and concentrations of Zn and Cd in porewaters by DGT." 59:4181–92.
- Zhang, L., Y. Du, C. Du, M. Xu, and H.A. Loáiciga. 2016. "The adsorption/desorption of phosphorus in freshwater sediments from buffer zones: the effects of sediment concentration and pH." *Environmental Monitoring and Assessment* 188 (1). <https://doi.org/10.1007/s10661-015-5018-0>.
- Zhang, R., J. Chen, L. Wang, and F. Wu. 2017. "Characteristics of phosphorus components in surface sediments from a chinese shallow eutrophic lake (Lake Taihu): new insights from chemical extraction and 31P NMR spectroscopy." *Environmental Science and Pollution Research*, August. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-9996-z>.
- Zhang, Y., F. He, L. Kong, B. Liu, Q. Zhou, and Z. Wu. 2016. "Release characteristics of sediment P in all fractions of Donghu Lake, Wuhan, China." *Desalination and Water Treatment* 57 (53):25572–80. <https://doi.org/10.1080/19443994.2016.1151834>.
- Zhao, G., J. Du, Y. Jia, Y. Lv, G. Han, and X. Tian. 2012. "The importance of bacteria in promoting algal growth in eutrophic lakes with limited available phosphorus." *Ecological Engineering* 42 (May):107–11. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2012.02.007>.
- Zhou, A., H. Tang, and D. Wang. 2005. "Phosphorus adsorption on natural sediments: modeling and effects of pH and Sediment composition." *Water Research* 39 (7):1245–54. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2005.01.026>.
- Zhou, J., M. Zhang, and P. Lu. 2013. "The effect of dams on phosphorus in the middle and lower Yangtze River: dam effect on lower River." *Water Resources Research* 49 (6):3659–69. <https://doi.org/10.1002/wrcr.20283>.



Zhu, Y., R. Zhang, F. Wu, X. Qu, F. Xie, and Z. Fu. 2013. "Phosphorus fractions and bioavailability in relation to particle size characteristics in sediments from Lake Hongfeng, Southwest China." *Environmental Earth Sciences* 68 (4):1041–52. <https://doi.org/10.1007/s12665-012-1806-9>.



Liste des publications et communications

- **Articles :**

Accepté

Rapin A., Rabiet M., Grybos M., Mourier B., Fay A., Kestens T., Deluchat V. Distribution spatiale et mobilité du phosphore sédimentaire dans une retenue hydroélectrique. 2017. Publié dans la *Revue des Sciences de l'Eau*. DOI : 10.7202/1040066ar.

A soumettre

Rapin A., Grybos M., Rabiet M., Mourier B., Deluchat V. Phosphorus mobility at the sediment/water interface under redox oscillations: implication of iron and organic matter dynamics. En révision pour la revue *Environmental Chemistry*.

Rapin A., Rabiet M., Mourier B., Grybos M., Suo X., Deluchat V. Sedimentary phosphorus discontinuity across bed sediments in the continuum of three hydropower dams (Creuse River, Central France). A soumettre à la revue *Environmental Science and Technology*.

- **Communications orales**

Congrès nationaux

Rapin A., Suo X., Mourier B., Rabiet M., Grybos M., Kestens T., Deluchat V. Impact de la présence de barrages en cascade sur la qualité des sédiments vis-à-vis du phosphore. Journée Thématique de la Chaire GRQE – 16 Mars, 2017 – Limoges.

Rapin A., Grybos M., Rabiet M., Kestens T., Mourier B., Deluchat V. Phosphorus mobility at sediment/water interface in dam-reservoir context: influence of successive aerobic and anaerobic conditions. RST – 24-28 Octobre, 2016 – Caen.

Rapin A., Rabiet M., Grybos M., Mourier B., Kestens T., Deluchat V. Distribution spatiale et mobilité du phosphore sédimentaire dans une retenue hydroélectrique. GRUTTEE –11-13 Octobre, 2016 – Poitiers.

Congrès internationaux

Rapin A., Rabiet M., Grybos M., Mourier B., Deluchat V. Key role of iron oxides in the mobility of sedimentary P in dam-reservoir context. Goldschmidt - August 13-18, 2017 - Paris, France.

Rapin A., Grybos M., Rabiet M., Kestens T., Mourier B., Deluchat V. Mechanisms involved in phosphorus mobility at sediment/water interface under redox oscillations in dam-reservoir context. PICO presentation. EGU – April 23-28, 2017 - Vienna, Austria.

Rapin A., Mourier B., Rabiet M., Grybos M., Kestens T., Deluchat V. Cascade dams influence on sediment characteristics and phosphorus distribution. PICO presentation. EGU – April 23-28, 2017 - Vienna, Austria.



Annexe 1 : Pièges à sédiments

Les pièges à sédiments ont fait leur apparition dans les années 1950. Ils captent les particules dans la colonne d'eau à une profondeur donnée, et permettent l'étude des processus intervenant lors de leur sédimentation. Ces outils sont utilisés à la fois dans des systèmes océaniques profonds et lacustres.

Différents types de pièges à sédiments apparaissent (Figure 92), allant du système en forme d'entonnoir (couramment utilisé dans le cas d'étude océanographique), en passant par un système sous forme de bouteille, jusqu'au simple cylindre. Les systèmes étaient initialement choisis au bon vouloir du chercheur.

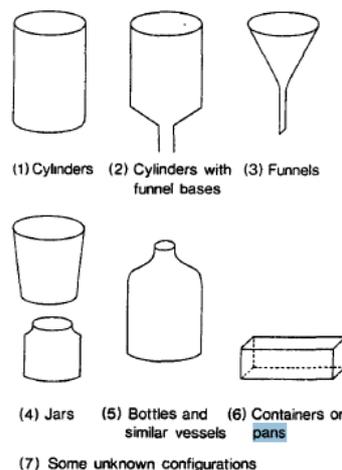


Figure 92 : Différentes formes de pièges à sédiments (Bloesch & Burns, 1980)

Bloesch & Burns (1980) se proposent, d'étudier l'efficacité de la rétention de chaque système. Pour cela, les différents paramètres influençant le piégeage de sédiment sont pris en compte (forme du système, phénomène de turbulence, efficacité de piégeage en eau calme ou en présence de courant) et les aspects théoriques et expérimentaux *in situ* et *ex situ* sont abordés.

Les aspects théoriques et expérimentaux ont montré que les systèmes en entonnoirs et en formes de bouteilles étaient peu adaptés aux systèmes lacustres. Gardner (1977) et Hargrave & Burns (1979) soulignent la sous-estimation du taux de sédimentation déterminé par les pièges en formes d'entonnoir. En effet, en eau calme, une particule se déposant le long des parois de l'entonnoir peut être ensuite expulsée lors de passage en milieu plus turbulent. Les systèmes en formes de bouteille tendent à l'inverse à surestimer le taux de sédimentation, à la fois en eaux calmes (Gardner, 1977) et eaux turbulentes (Hargrave & Burns, 1979). Les pièges sous forme de plateau ou grand conteneur sont peu discutés dans cette synthèse, du fait de leur très faible efficacité à piéger les particules.

Bloesch & Burns (1980) démontrent que seuls les **pièges cylindriques** permettent d'avoir des concentrations en particules à l'intérieur du piège similaire à celles du milieu

environnement, en eau calme et en eau turbulente. Un inconvénient à ce système est la création de turbulence au sein du cylindre lors de la mise en place de courant. Si cette turbulence atteint le fond du tube, les particules précédemment capturées peuvent être remises en suspension.

Lau (1979) et Hargrave & Burns (1979) soulignent l'importance de l'utilisation d'un cylindre possédant un rapport hauteur/diamètre (H.D) spécifique. Ils montrent qu'un cylindre d'un rapport hauteur/diamètre supérieur à 10 permet la création d'une zone « calme » au fond du piège et préserve le matériel déposé de la remise en suspension. Les essais de Bloesch & Burns (1980) dans un milieu peu turbulent (Lac Erie) montre que des rapports H.D inférieurs à 5 ou 10 tendent à de fortes sous-estimations du taux de sédimentation en fonction des vitesses de courants dans lesquelles ils sont exposés. Il en déduit **qu'un rapport H.D plus grand que 5 doit être utilisé en milieu calme, et plus grand que 10 en milieu turbulent.** Le choix du diamètre est également très important. Un diamètre inférieur à 5cm surestime le taux de sédimentation, par opposition à des diamètres supérieurs à 20cm qui le sous-estime. Bloesch & Burns (1980) ne préconisent pas l'utilisation d'accessoires (e. i grilles). Ils conseillent néanmoins d'utiliser du PVC transparent pour la construction des cylindres et de nettoyer le cordage pour prévenir de développement algal (contamination possible pour le piège). Enfin, le système doit être installé entre 1 et 3m du fond, afin ne pas prélever des particules du fond qui peuvent potentiellement être remises en suspension.

Ainsi, les pièges à sédiments déployés au cours de ce travail de thèse étaient constitués de 4 tubes PVC transparents de 60 cm de hauteur et 6 cm de de diamètre, disposés à 2 m au-dessus du sédiment (Figure 93).



Figure 93 : Pièges à sédiments élaborés dans cette étude

Références

Bloesch, J., Burns, N. M. (1980). A critical review of sedimentation trap technique. Schweiz. Z. Hydrol. 42: 1555

Gardner, W.D.: Fluxes, dynamics and chemistry of particulates in the ocean. Ph.D. thesis, MIT/Woods Hole Oceanogr. Inst., 405 p. (1977).

Hargrave, B.T., Burns, N.M.: Assessment of sediment trap collection efficiency. Limnol.Oceanogr. 24, 1124-1135 (1979).

Lau, Y.L.: Laboratory study of cylindrical sedimentation traps. J. Fish. Res. Bd Can. 36,1288-1291 (1979).





DISTRIBUTION SPATIALE ET MOBILITÉ DU PHOSPHORE SÉDIMENTAIRE DANS UNE RETENUE HYDROÉLECTRIQUE

Spatial distribution and mobility of sedimentary phosphorus in a hydroelectric reservoir

ANNE RAPIN^{1*}, MARION RABIER¹, MALGORZATA GRYBOS¹, BRUCE MOURIER², ALEXIS FAY¹, TIM KESTENS³, VÉRONIQUE DELUCHAT¹

¹Université de Limoges, Groupement de Recherche Eau Sol Environnement (GRESE), 123, avenue Albert Thomas, 87060 Limoges, France

²Université de Lyon, UMR 5023, Laboratoire d'Écologie des Hydrosystèmes Naturels et Anthropisés, Université Lyon 1, ENTPE, CNRS, 3, rue Maurice Andin, 69518 Vaulx-en-Velin, France

³EDF-DPIH, Unité de Production Centre, 10, allée de Faugeras, BP 90016, 87067 Limoges Cedex 9, France

Reçu le 5 octobre 2016, accepté le 11 avril 2017

RÉSUMÉ

Malgré la réduction des rejets de phosphore (P) dans l'environnement, les efflorescences phytoplanctoniques sont toujours observées dans un grand nombre de masses d'eau. C'est notamment le cas dans les retenues de barrage où la perturbation de la continuité sédimentaire peut conduire à une accumulation importante de phosphore au sein du compartiment sédimentaire. Ainsi, pour lutter contre l'eutrophisation, une meilleure connaissance de la distribution, de la réactivité et de la mobilité du P sédimentaire s'avère indispensable. Dans ce contexte, les sédiments de surface de la retenue de Champsanglard (Creuse, France) ont été prélevés en différents points selon un gradient amont/aval. Une caractérisation physico-chimique (granulométrie; teneurs en P, Fe, Al, matière organique; fractionnement chimique du P suivant le protocole de RYDIN et WELCH [1998]) a été effectuée afin d'évaluer le potentiel de relargage de P de ces sédiments. Les résultats montrent une évolution de la concentration et de la distribution du P dans les sédiments

de surface dans la retenue de l'amont vers l'aval (de 1,5 à 2,3 mg P_{sec}⁻¹), qui semble corrélée avec l'évolution de la granulométrie. L'analyse du fractionnement chimique a montré que le P était majoritairement lié aux oxyhydroxydes de Fe et Mn amorphes (66 %), ces concentrations augmentant également à l'approche du barrage. Ces résultats indiquent que les conditions d'oxydoréduction sont l'un des paramètres clés du contrôle de la remobilisation du P sédimentaire vers la colonne d'eau. À l'opposé, le P associé aux fractions de la matière organique et de l'aluminium ne semble quant à lui ne pas évoluer spatialement de façon significative.

Mots-clés : Eutrophisation, retenue de barrage, sédiment, phosphore, fractionnement chimique.

*Auteur pour correspondance :
Téléphone : +33 (0)5 55 45 74 13
Courriel : anne.rapin@unilim.fr



ABSTRACT

Despite the reduction of phosphorus (P) discharged into the environment, phytoplankton blooms are still observed in many water bodies, especially in dam reservoirs where the disturbance of sediment continuity could lead to a significant accumulation of sedimentary phosphorus. Thus, a better understanding of the distribution, reactivity and mobility of sedimentary P is essential in the control of eutrophication. In this context, the surface sediments of Champsanglard reservoir (Creuse, France) were sampled at different points along an upstream/downstream gradient. A physicochemical characterization (particle size; P, Fe, Al and organic matter content; P fractionation following the modified protocol of RYDIN and WELCH [1998]) was conducted to assess the potential leaching of P from the sediment. Results show an evolution of the concentration and distribution of P within the dam reservoir from upstream to downstream (from 1.5 to 2.3 mg P-g_{dw}⁻¹), potentially correlated with the particle size. Chemical fractionation results show that P was predominantly associated with amorphous Fe and Mn oxyhydroxides (66%) and concentrations increased with distance down-reservoir. This result suggests that the redox conditions are one of the key parameters controlling the remobilization of sedimentary P into the water column. In contrast, P bound to the organic matter and Al fractions did not show any significant variations in spatial distribution.

Key Words: *Eutrophication, dam reservoir, sediment, phosphorus, chemical fractionation.*

1. INTRODUCTION

Le phosphore (P) est un nutriment indispensable à la production primaire en milieu aquatique et contrôle directement les phénomènes d'eutrophisation en milieu continental (CARPENTER, 2008; SCHINDLER, 1974; SCHINDLER *et al.*, 2008). À partir de la moitié du 20^e siècle, son utilisation intensive dans les détergents et fertilisants a conduit à son enrichissement dans les milieux aquatiques, faisant de l'eutrophisation une problématique prioritaire au niveau mondial (SMITH et SCHINDLER, 2009). La diminution des entrants en P dans les milieux aquatiques, que ce soit par l'amélioration des dispositifs de traitements des eaux ou par l'interdiction d'utilisation des phosphates dans les détergents, ne suffit pas à éviter les proliférations algales dans un grand nombre de retenues.

Depuis la révolution industrielle, le nombre de barrages n'a cessé d'augmenter à travers le monde, atteignant actuellement 58 402 barrages d'au moins 15 m de hauteur (CIGB, 2016).

Aujourd'hui encore, le nombre de barrages en construction est en constante augmentation en raison des demandes en eau et en électricité croissantes (ZARFL *et al.*, 2015). Ces barrages entraînent des discontinuités hydrologiques et modifient le transport des sédiments, matières en suspension et composés dissous, le long des cours d'eau (FRIEDL et WÜEST, 2002; VÖRÖSMARTY *et al.*, 2003). L'augmentation du temps de résidence des masses d'eau et la diminution des phénomènes de turbulence favorisent la sédimentation des particules en suspension et le stockage d'éléments biogènes (BARTOSZEK et KOSZELNIK, 2016; SOW *et al.*, 2016). Le P possède une forte affinité avec la fraction particulaire, ainsi l'accumulation de sédiment au sein des retenues crée une charge interne en P, potentiellement remobilisable vers la colonne d'eau. MAAVARA *et al.*, (2015) estiment qu'en 2000, 12 % de la charge globale en P des rivières était stockée dans les retenues de barrage, pouvant atteindre 17 % en 2030.

Le P se trouve sous différentes formes au sein du sédiment, il peut être lié aux oxyhydroxydes de Fe, Al, Mn, au Ca, à la matière organique ou inclus, précipité et/ou adsorbé à la surface de minéraux (PETTERSSON *et al.*, 1988). La stabilité de la plupart de ces différentes formes est principalement contrôlée par les conditions physicochimiques du milieu.

Cette étude s'intéresse à la caractérisation spatiale et à la spéciation du P sédimentaire dans le contexte d'une retenue de barrage. L'analyse de la spéciation du P et des paramètres physicochimiques influençant chaque fraction fournira une meilleure connaissance du système et des mécanismes de mobilisation et de relargage du P. L'ensemble de ces données apportera des outils utiles aux futures politiques de gestion et de remédiation de ces milieux.

2. MATÉRIELS ET MÉTHODES

2.1 Site d'étude

La retenue de Champsanglard, située dans le département Creuse en France (Figure 1) et sur la rivière Creuse, a été mise en service en 1984 par le groupe EDF. Haut de 19,4 m et long de 102 m, le barrage à contrefort crée une retenue d'une superficie de 55 ha et d'un volume total de 4,2 hm³, avec un temps de séjour moyen des eaux estimé à 3,5 jours. Les eaux de cette retenue sont classées comme étant de qualité « moyenne » concernant le P total (MEDDE, 2015) et qualifiées comme étant en « bon état » par le ministère des Affaires sociales et de la Santé. Pourtant, chaque année elle fait l'objet d'interdictions de baignade causées par le développement important de cyanobactéries (>100 000 cell·mL⁻¹) et représente donc un site pertinent pour l'étude du P sédimentaire en vue de son rôle potentiel dans le processus d'eutrophisation.

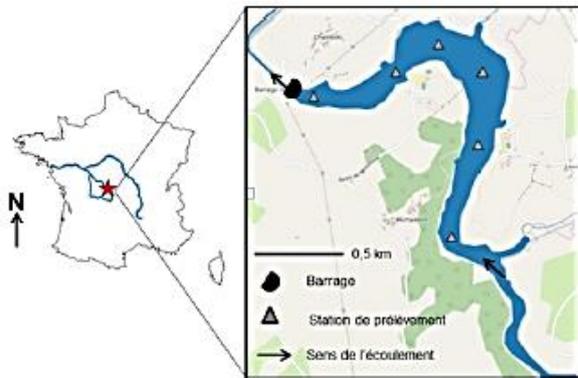


Figure 1. Localisation de la retenue de Champsanglard (Creuse, France) et des points de prélèvements.
Location of Champsanglard reservoir (Creuse, France) and of sediment sampling points.

L'analyse granulométrique a été effectuée par diffraction laser en voie humide avec un Mastersizer 3000* (Laboratoire GEHCO, Université de Tours, France). Les teneurs en matière organique (HEIRI *et al.*, 2001), P total (RUBAN *et al.*, 2001) et le fractionnement chimique séquentiel du P (protocole modifié de RYDIN et WELCH (1998), [Figure 2]) ont été analysés. Le dosage du P a été réalisé suivant la méthode normalisée NFT90-023 (MURPHY et RILEY, 1962), et les éléments majeurs Ca, Al, Fe, Mg, Mn ont été analysés par spectromètre d'émission atomique. Les limites de quantifications respectives sont les suivantes : 25 µg·L⁻¹, 2,4 µg·L⁻¹, 4 µg·L⁻¹, 6 µg·L⁻¹, 0,2 µg·L⁻¹, 1,4 µg·L⁻¹

3. RÉSULTATS ET DISCUSSION

3.1 Caractéristiques générales du sédiment

Le diamètre médian (D50) des sédiments de la retenue de Champsanglard est compris entre 19 et 45 µm (Figure 3). Ces sédiments limoneux-sableux montrent une granulométrie décroissante de l'amont vers l'aval, qui reflète la baisse d'hydrodynamisme induite par la présence du barrage. Ils ont des teneurs en matière organique de 20 % qui sont stables dans l'ensemble de la retenue. Ces sédiments sont riches en Fe et Al mais pauvres en Ca (Tableau 1), ce qui reflète la composition des roches métamorphiques et volcaniques du bassin versant de la retenue.

2.2 Échantillonnage et caractérisation

Les sédiments de surface (jusqu'à 10 cm de profondeur) ont été prélevés en mars 2016 à l'aide d'une benne de type EKMAN en 6 points de la retenue (Figure 1). Après homogénéisation, les échantillons ont été conservés à 4 °C jusqu'à leur arrivée au laboratoire, puis lyophilisés ou séchés à 105 °C et tamisés à 2 mm.

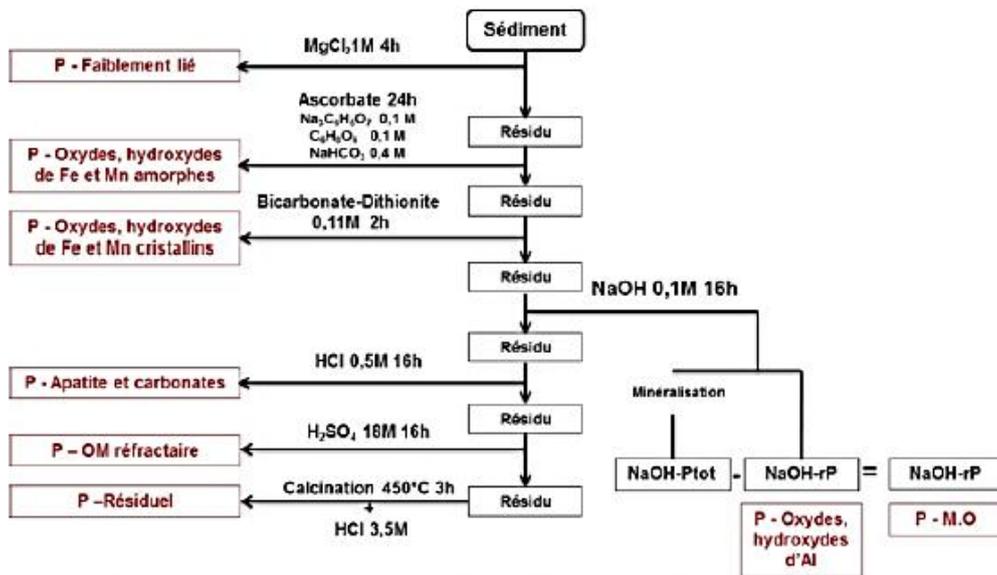


Figure 2. Protocole d'extractions séquentielles modifié d'après RYDIN et WELCH (1998).
Chemical sequential extraction procedure modified from RYDIN and WELCH (1998).

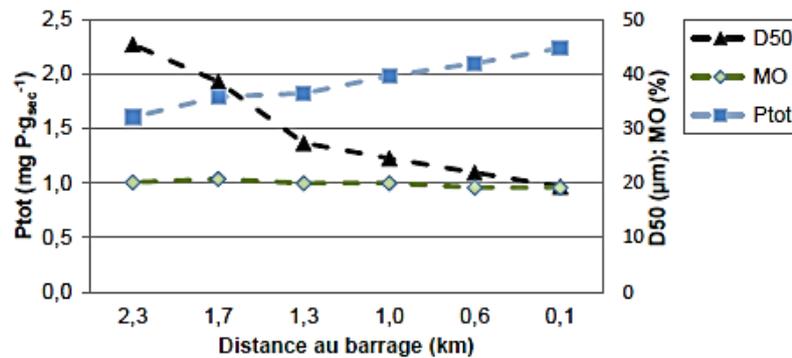


Figure 3. Évolution spatiale des teneurs en P total (Ptot), en matière organique (MO) et de la granulométrie (D50) des sédiments de la retenue de Champsanglard.
Spatial evolution of the total P (Ptot), organic matter (MO) and particle size (D50) in the Champsanglard reservoir sediment.

Tableau 1. Teneurs en Al, Ca, Fe, Mg et Mn des sédiments de la retenue de Champsanglard.
Table 1. Concentrations of Al, Ca, Fe, Mg and Mn of Champsanglard sediments.

Point d'échantillonnage	Distance au barrage (km)	Teneur (mg·g ⁻¹)							
		Al	±	Fe	±	Mg	±	Mn	±
A	0,13	76	6	38	2	8,3	0,1	1,1	0,0
B	0,64	96	19	44	8	10,0	0,5	1,2	0,1
C	0,99	89	7	38	4	10,3	0,5	1,2	0,2
D	1,27	83	2	39	2	8,8	0,0	1,0	0,0
E	1,73	62	12	35	8	7,7	0,4	1,2	0,1
F	2,28	49	5	33	2	8	2	1,5	0,3

Les concentrations en P total varient de 1,6 à 2,2 mg P·g⁻¹ de l'amont vers l'aval de la retenue (Figure 3). L'enrichissement des sédiments en P vers le barrage est inversement corrélé avec la granulométrie (LUCAS *et al.*, 2015), car les particules les plus fines sont les plus réactives. De plus, par rapport à d'autres sédiments de granulométrie similaire, les teneurs en P de ces sédiments sont élevées (DERRAZ *et al.*, 2005; LIU *et al.*, 2015).

3.2 Fractionnement chimique du P

Le P est lié majoritairement à la fraction d'oxyhydroxydes de Fe et Mn amorphes (66 %) et à la matière organique (15 %). Les autres fractions représentent des pourcentages inférieurs à 10 % (Figure 4). Seuls 14 % du P sont liés aux fractions difficilement remobilisables que sont les fractions d'oxyhydroxyde d'Al, apatitiques et résiduel. Quarante-six pourcent du P sont liés aux compartiments remobilisables : fractions liées à la matière

organique et aux oxyhydroxydes de Fe et Mn amorphes et cristallins. Le P lié à la matière organique peut être libéré vers la colonne d'eau par les processus de minéralisation. De la même façon, en milieu anoxique, la réduction du Fe et du Mn entraîne la dissolution des oxyhydroxydes et la libération du P associé. Cependant, des réactions secondaires au sein du sédiment ou dans l'eau à l'interface eau/sédiment (réoxydation du Fe²⁺ en Fe³⁺ et reprécipitation des oxyhydroxydes de Fe et Mn et du P associé, adsorption du P à la surface de particules minérales ou organiques) peuvent maintenir le P dans le compartiment sédimentaire.

L'augmentation de la teneur en P total de l'amont vers l'aval du barrage est soutenue par l'augmentation du P lié aux oxyhydroxydes de Fe et Mn amorphes de 0,64 à 1,16 mg P·g⁻¹, ces phases porteuses étant majoritairement présentes dans les granulométries les plus fines (STONE et ENGLISH, 1993).

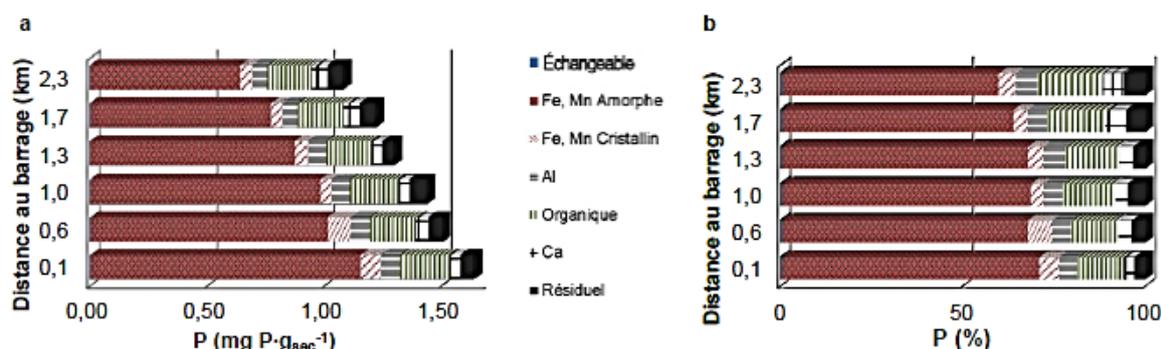


Figure 4. Évolution spatiale du fractionnement chimique du P au sein des sédiments de la retenue de Champsanglard : a) en $\text{mg P}\cdot\text{g}_{\text{sec}}^{-1}$ et b) en pourcentage.

Spatial evolution of the chemical fractionation of P in the Champsanglard reservoir sediments: a) in $\text{mg P}\cdot\text{g}_{\text{sec}}^{-1}$, and b) in percentage.

4. CONCLUSION

Les sédiments de la retenue de Champsanglard sont caractérisés par de fortes teneurs en P dont 86 % sont associés à des phases liées aux compartiments potentiellement remobilisables (matière organique, oxyhydroxydes de fer et de manganèse). Les caractéristiques du sédiment varient suivant le gradient longitudinal de l'amont vers l'aval, avec une diminution de la granulométrie et une augmentation de la teneur en P total. Le P présente une forte affinité avec les oxyhydroxydes de Fe et Mn amorphes dont la quantité est plus élevée dans les fractions sédimentaires fines, ce qui explique les plus fortes concentrations en P total observées en aval.

Considérant que la zone susceptible d'interagir avec la colonne d'eau correspond approximativement aux premiers 15 cm et supposant une répartition homogène des sédiments de surface sur l'ensemble de la retenue, le stock de P total serait d'environ $63 \text{ g P}\cdot\text{m}^{-2}$. Ces données soulignent le rôle majeur du potentiel d'oxydoréduction comme paramètre contrôlant de la mobilité du phosphore sédimentaire, et donc la nécessité de minimiser les conditions anoxiques au sein de la colonne d'eau.

REMERCIEMENTS

Ces travaux s'inscrivent dans le cadre de la Chaire Grandes Retenues et Qualité des Eaux (<http://fondation.unilim.fr/chaire-grqe>), financée par Électricité de France et la Fondation Partenariat de l'Université de Limoges. Nous remercions Yoann Gérard, Karine Cleries, Emmanuelle Ducloux et Patrice Fondanèche pour leur aide sur le terrain et/ou dans les analyses.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- BARTOSZEK L. et P. KOSZELNIK (2016). The qualitative and quantitative analysis of the coupled C, N, P and Si retention in complex of water reservoirs. *SpringerPlus*, 5, 1-15.
- CARPENTER S.R. (2008). Phosphorus control is critical to mitigating eutrophication. *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 105, 11039-11040.
- COMMISSION INTERNATIONALE DES GRANDS BARRAGES (CIGB) (2016). *World Register of Dams. General Synthesis*. http://www.icold-cigb.org/GB/World_register/general_synthesis.asp (consultation le 5 septembre 2016).
- DERRAZ M., L. BOUMNICH, B. NAJI et A. DAUTA (2005). Le problème des blooms de *Microcystis* dans la retenue du barrage eutrophe El Kansera (Maroc) : caractéristiques physiologiques et biodisponibilité du phosphore des sédiments. *Acta Bot. Gall.*, 152, 91-104.
- FRIEDL G. et A. WÜEST (2002). Disrupting biogeochemical cycles - Consequences of damming. *Aquat. Sci.*, 64, 55-65.
- HEIRI O., A.F. LOTTER et G. LEMCKE (2001). Loss on ignition as a method for estimating organic and carbonate content in sediments: reproducibility and comparability of results. *J. Paleolimnol.*, 25, 101-110.
- LIU Q., S. LIU, H. ZHAO, L. DENG, C. WANG, Q. ZHAO et S. DONG (2015). The phosphorus speciations in the sediments up- and down-stream of cascade dams along the middle Lancang River. *Chemosphere*, 120, 653-659.

- LUCAS B.T., K. LIBER et L.E. DOIG (2015). Spatial and temporal trends in reservoir physicochemistry and phosphorus speciation within Lake Diefenbaker, a Great Plains reservoir, as inferred from depositional sediments. *J. Great Lakes Res.*, 41 (2), 67-80.
- MAAVARA T., C.T. PARSONS, C. RIDENOUR, S. STOJANOVIC, H.H. DÜRR, H.R. POWLEY et P. VAN CAPPELLEN (2015). Global phosphorus retention by river damming. *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 112, 15603-15608.
- MINISTÈRE DE L'ÉCOLOGIE DU DÉVELOPPEMENT DURABLE ET DE L'ÉNERGIE (MEDDE) (2015). Arrêté du 27 juillet 2015 modifiant l'arrêté du 25 janvier 2010 relatif aux méthodes et critères d'évaluation de l'état écologique, de l'état chimique et du potentiel écologique des eaux de surface pris en application des articles R. 212-10, R. 212-11 et R. 212-18 du code de l'environnement, *Journal officiel de la république française*, n° 0198 du 28 août 2015, p. 15032.
- MURPHY J. et J.P. RILEY (1962). A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters. *Anal. Chim. Acta*, 27, 31-36.
- PETTERSSON K., B. BOSTRÖM et O.-S. JACOBSEN (1988). Phosphorus in sediments - speciation and analysis. *Hydrobiol.*, 170, 91-101.
- RUBAN V., J.F. LÓPEZ-SÁNCHEZ, P. PARDO, G. RAURET, H. MUNTAU et P. QUEVAUVILLER (2001). Harmonized protocol and certified reference material for the determination of extractable contents of phosphorus in freshwater sediments - A synthesis of recent works. *Fresenius J. Anal. Chem.*, 370 (2-3), 224-228.
- RYDIN E. et E.B. WELCH (1998). Aluminum dose required to inactivate phosphate in lake sediments. *Water Res.*, 32, 2969-2976.
- SCHINDLER D.W. (1974). Eutrophication and recovery in experimental lakes: implications for lake management. *Science*, 184, 897-899.
- SCHINDLER D.W., R.E. HECKY, D.L. FINDLAY, M.P. STANTON, B.R. PARKER, M.J. PATERSON, K.G. BEATY, M. LYNNG et S.E.M. KASIAN (2008). Eutrophication of lakes cannot be controlled by reducing nitrogen input: Results of a 37-year whole-ecosystem experiment. *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 105, 11254-11258.
- SMITH V.H. et D.W. SCHINDLER (2009). Eutrophication science: where do we go from here? *Trends Ecol. Evol.*, 24, 201-207.
- SOW M.M., N. MAJDI, K. MUylaERT, M. TACKX, F. JULIEN, J.-L. PROBST, B. MIALET, C. SUTRA, A. PROBST, J.-M. THÉBAULT, M. KENARLIKDJIAN et M. GÉRINO (2016). Retention of nutrients, suspended particulate matter and phytoplankton in a pondage associated with a run-of-the-river type hydroelectric power plant. *Ecohydrol.*, 9, 229-237.
- STONE M. et M.C. ENGLISH (1993). Geochemical composition, phosphorus speciation and mass transport of fine-grained sediment in two Lake Erie tributaries. *Hydrobiol.*, 253, 17-29.
- VÖRÖSMARTY C.J., M. MEYBECK, B. FEKETE, K. SHARMA, P. GREEN et J.P.M. SYVITSKI (2003). Anthropogenic sediment retention: major global impact from registered river impoundments. *Glob. Planet. Change*, 39 (1-2), 169-190.
- ZARFL C., A.E. LUMSDON, J. BERLEKAMP, L. TYDECKS et K. TOCKNER (2015). A global boom in hydropower dam construction. *Aquat. Sci.*, 77 (1), 161-170.

Résumé

La charge interne en phosphore (P) sédimentaire stockée dans les retenues de barrages retarde la restauration du processus d'eutrophisation. Ainsi, l'étude de la mobilité du P sédimentaire dans les retenues de barrage permet d'une part de comprendre son cycle géochimique dans ces systèmes, d'autre part de mieux appréhender les politiques de gestions de restauration des milieux.

Cette étude met en évidence l'impact de trois barrages en cascade (Complexe de l'Age, Creuse, France) sur la distribution du P sédimentaire le long d'un continuum fluvial. Dans les retenues étudiées, les teneurs en TP sont en moyenne de $1,59 \pm 0,51$ mgP/gsec et augmentent en direction des barrages. Ceci contraste avec les faibles teneurs observées dans les parties fluviales. Dans les réservoirs, le fractionnement chimique a montré que plus de 50% du P extrait était associé à la fraction ascorbate. L'association du P avec les oxyhydroxydes de Fe amorphes dans les particules fines des sédiments accumulées près du barrage, s'avère être le facteur majeur expliquant les variations longitudinales des teneurs en TP. De plus, ces fortes teneurs associées à ces phases redox-sensibles et la mise en évidence d'un hypolimnion anoxique, révèle le fort potentiel de mobilisation de P sédimentaire dans ces retenues. En condition aérobie, un risque de mobilisation résultant d'un équilibre des concentrations en P entre soluté et fraction solide existe néanmoins. La détermination de valeur seuil EPC_0 a souligné l'évolution du rôle de puits/source du sédiment vis-à-vis du P entre les retenues d'un même complexe. Enfin, l'étude de la mobilité du P sédimentaire en laboratoire, suite à deux cycles successifs aérobies et anaérobies montre que l'oscillation du potentiel d'oxydo-réduction, observé dans les retenues, favorise la mobilisation du P sédimentaire. La géochimie du Fe et la qualité de la matière organique dissoute semble être tous les deux impliqués dans la mobilité du P.

Mots-clés : Barrage, eutrophisation, phosphore, sédiment, mobilité, fer, matière organique.

Abstract

Internal sedimentary phosphorus (P) load cause delay time in eutrophication recovery, especially in dam-reservoir systems where P stock are important. Then, the study of sedimentary P mobility in dam-reservoirs allow to better explain P geochemistry in this context and further to adapt management restauration policies.

This study highlights the impact of three cascade dams (Age Complex, Creuse, France) on the distribution of sedimentary P along a fluvial continuum. In the impoundments studied, TP levels averaged 1.59 ± 0.51 mgP /g DW and increased towards dams. This contrast with the low and constant concentrations observed in the fluvial parts. In reservoirs, chemical fractionation showed that more than 50% of the extracted P was associated with the ascorbate fraction. The association of P to amorphous Fe oxi-hydroxides in the fine particles accumulated closed to the dam is the major factor explaining the longitudinal variations of the TP contents. In addition, the high levels of P associated with these redox-sensitive phases and the development of a hypoxic hypolimnion in studied reservoirs reveal the high potential for sediment P mobilization. Moreover, in aerobic conditions, a risk of mobilization resulting from an equilibrium concentration between solute and solid fraction exists. The determination of the EPC_0 threshold value underlined the spatial evolution of the sink / source role of the sediment with respect to the P, between the reservoirs of the same complex. Finally, the study of sedimentary P mobility in the laboratory, following two successive aerobic and anaerobic cycles, showed that redox potential oscillation observed in the reservoirs, favors the mobilization of the sedimentary P. The geochemistry of iron and the quality of dissolved organic matter appear to be involved in the mobility of P.

Keywords: Dam reservoir, eutrophication, phosphorus, sediment, mobility, iron, organic matter.



