

ÉCOLE DE TECHNOLOGIE SUPÉRIEURE
UNIVERSITÉ DU QUÉBEC

MÉMOIRE PRÉSENTÉ À
L'ÉCOLE DE TECHNOLOGIE SUPÉRIEURE

COMME EXIGENCE PARTIELLE
À L'OBTENTION DE LA
MAÎTRISE AVEC MÉMOIRE EN GÉNIE DE LA CONSTRUCTION
M. Sc. A.

PAR
Alexandre GUITTARD

ÉTUDE SPATIO-TEMPORELLE DE LA CONTAMINATION EN MÉTAUX TRACES
DU RIO SANTA, PÉROU

MONTREAL, LE 19 FÉVRIER 2016



Alexandre Guittard, 2016



Cette licence [Creative Commons](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/) signifie qu'il est permis de diffuser, d'imprimer ou de sauvegarder sur un autre support une partie ou la totalité de cette œuvre à condition de mentionner l'auteur, que ces utilisations soient faites à des fins non commerciales et que le contenu de l'œuvre n'ait pas été modifié.

PRÉSENTATION DU JURY
CE MÉMOIRE A ÉTÉ ÉVALUÉ
PAR UN JURY COMPOSÉ DE :

M. Michel Baraer, directeur de mémoire
Département de génie de la construction à l'École de technologie supérieure

M. Jean-Sébastien Dubé, membre du jury
Département de génie de la construction à l'École de technologie supérieure

Mme Annie Poulin, président du jury
Département de génie de la construction à l'École de technologie supérieure

M. Jeffrey McKenzie, membre du jury
Earth and Planetary Science department à McGill University

IL A FAIT L'OBJET D'UNE SOUTENANCE DEVANT JURY ET PUBLIC

LE 8 FÉVRIER 2016

À L'ÉCOLE DE TECHNOLOGIE SUPÉRIEURE

REMERCIEMENTS

J'aimerais commencer par remercier Michel pour m'avoir accepté en maîtrise et pour m'avoir soutenu et encouragé tout au long de ces deux ans. Tu as su voir le meilleur de moi-même lorsque je n'y croyais pas moi-même. Cela a été un grand plaisir de travailler avec toi. Un grand merci aussi pour toute l'expérience que tu as su me transmettre, tes conseils avisés, ton éternelle patience et ta bonne humeur imperturbable. Cette maîtrise m'a fait grandir autant sur le plan intellectuel que psychologique, ton exemple m'a été précieux. Merci aussi pour les deux voyages au Pérou, c'était une expérience inoubliable. Tu m'as fait découvrir la recherche avec beaucoup de passion, nos échanges vont me manquer.

Je remercie également toute l'équipe du TARN en particulier Bryan Mark and Jeffrey McKenzie, pour m'avoir accueilli et intégré dans l'équipe sans aucune hésitation. Merci à vous d'avoir financé cette recherche. Merci pour tous les bons moments passés au Pérou, vous êtes une équipe incroyable et je retravaillerais avec vous sans aucune hésitation.

Un grand merci aussi à toute l'équipe du DRAME, professeurs et étudiants. Merci pour votre soutien et votre bonne énergie. Merci à Jean-Luc Martel et Richard Arseneault pour nos échanges et votre aide pendant ces deux ans. En particulier, je remercie toute l'équipe de Michel, c'était super d'étudier avec vous tous. Merci à toi Dorian Zéphir pour ton intérêt pour le projet et ton soutien permanent. Mille mercis aussi à toi Émilie Bouchard pour ton écoute et pour tout le fun qu'on a eu ensemble.

Je tenais aussi à remercier mes parents décédés, tous les deux scientifiques et toute ma famille en général. Sans vous je ne serais pas au Canada aujourd'hui et n'aurais pas cette passion pour la Science. Merci à Claire Lix pour ces deux années passées ici avec toi, je te remercierai jamais assez pour ton soutien, tes encouragements et ton amour.

VI

Un grand merci aussi à Eric Bélanger, Jolyann Gill-Richard et leur petit Rémi, pour m'avoir ouvert les portes de leur maison : un refuge confortable est toujours très apprécié. Votre amitié m'est très précieuse. Merci infiniment de votre bon cœur.

Merci à tous mes colocs pour leur patience et leur amour et un grand merci à Anne-So pour avoir relu et corrigé ce mémoire.

ETUDE SPATIO-TEMPORELLE DE LA CONTAMINATION EN MÉTAUX TRACES DU RIO SANTA, PÉROU

Alexandre GUITTARD

RÉSUMÉ

Un million six cent mille personnes utilisent l'eau du Rio Santa, Pérou, pour leur consommation personnelle, l'irrigation, la production d'électricité ainsi que pour l'exploitation minière. De sa source à son embouchure, le Rio Santa se charge en métaux lourds dont les origines sont à la fois naturelles et anthropiques. Les études effectuées durant les trente dernières années ont mis en évidence des contaminations en métaux dans l'eau et les sédiments. Ces études se sont souvent focalisées sur un élément en particulier ou sur une zone particulière et ne présentent pas une vue d'ensemble de la situation.

Ce document présente une étude spatio-temporelle de la contamination du Rio Santa par les métaux traces. Quarante points ont été échantillonnés sur l'ensemble du bassin versant du Rio Santa en juin/juillet 2013. L'eau, les sédiments en suspension et les sédiments déposés ont été prélevés dans la mesure du possible à chaque point. Pour couvrir l'aspect temporel, un échantillon de la phase liquide uniquement a été prélevé en moyenne toutes les deux semaines pendant un an, à la sortie d'Huaraz, la capitale de la région Ancash.

Les échantillons d'eau, de sédiments déposés et de sédiments en suspension ont ensuite été traités chimiquement. Pour extraire les métaux des sédiments, un protocole d'extraction totale a été utilisé. Pour mieux comprendre les échanges entre phases, un protocole d'extraction séquentielle a été mis au point et appliqué sur les sédiments déposés. Les solutions ont été analysées par spectrométrie optique et de masse ou par absorption atomique. Sept éléments ont ensuite été sélectionnés pour l'étude, l'aluminium, l'arsenic, le cadmium, le fer, le manganèse, le plomb et le zinc.

Les résultats ont montré que l'eau du Rio Santa est contaminée en manganèse dans 50% des échantillons prélevés. Les sédiments sont contaminés pour au moins quatre des sept éléments sélectionnés pour 85% des points échantillonnés. L'absence de dilution à la saison humide suggère que des processus d'échanges ioniques entre la phase liquide et la phase solide se produisent. Les résultats suggèrent également que l'origine de la concentration de métaux dans les sédiments provient des tributaires et s'opère par un transfert physique plutôt que chimique.

Considérant le développement de la région, l'augmentation de sa population et la rapide déglaciation de la Cordillera Blanca, les problèmes liés l'eau sont inévitables. Protéger certaines sources et informer les populations vivant à proximité des sites contaminés pourraient limiter l'impact environnemental de ces métaux.

Mots clés : Pérou, Cordillère Blanche, Rio Santa, éléments traces métalliques, contamination, protocoles d'extractions, activité minière, changements climatiques

SPATIOTEMPORAL VAIABILITY OF HEAVY METALS CONTAMINATION OF SURFACE WATER: A CASE STUDY IN THE CORDILLERA BLANCA, PERU

Alexandre GUITTARD

ABSTRACT

The Santa River in Peru drains the western slopes of the glacierized Cordillera Blanca and provides water resources at almost all levels of the watershed, directly or indirectly benefiting 1.6 million people. As it flows away from the valleys of the Cordillera Blanca, the Rio Santa takes out trace metal from numerous sources.

Previous studies on trace metal in the watershed have mainly been limited to specific areas, metals and /or seasons and to dissolved elements, not providing a comprehensive view of the concentration levels at the watershed scale.

The objective of this research is to characterize the spatiotemporal variability of trace metals in the Rio Santa watershed. To that end, we propose an original combination of methods based on water, suspended sediments and river bed sediments collection at different points of the watershed. From June 21 to July 8, 2013, 40 points across the Rio Santa watershed were sampled. In addition, water samples were collected at a single location on the Rio Santa. Both total and sequential extraction methods were applied to the river bed sediments to better understand transfers between tributaries and the Rio Santa. Samples were then analysed using ICP-MS, ICP-OES and AAS.

Overall, the results show that the Rio Santa water is contaminated with Mn at more than 50% of the sampling points. Sediments collected in the Santa river bed were heavily contaminated by at least four of the tested elements at almost 85% of the sampled spots. We observed an absence of a dilution effect in the Rio Santa during the wet season. This suggests that the trace metal concentration in water might be governed by ion exchange processes between the liquid and solid phases. In addition, our results suggest that Trace metal concentration in the sediments probably originates from transfers of particles from contaminated tributaries to the Rio Santa.

Our results show that the original combination of methods we tested allows for a complete assessment of the trace metals concentrations spatiotemporal variability at the scale of a watershed.

Keywords: Acid Mine Drainage, Acid Rock Drainage, Hydrology, Glaciers, hydrochemistry, glacier melt, water-rock interactions, water quality, water resources

TABLE DES MATIÈRES

	Page
INTRODUCTION	1
CHAPITRE 1 REVUE DE LITTÉRATURE	3
1.1 Les éléments traces métalliques	3
1.1.1 Définitions.....	3
1.1.2 Généralité sur les ETM	3
1.1.2.1 Origine naturelle.....	3
1.1.2.2 Origine anthropique.....	4
1.1.3 Description des métaux sélectionnés	4
1.1.3.1 Aluminium.....	4
1.1.3.2 Arsenic.....	5
1.1.3.3 Cadmium	5
1.1.3.4 Fer.....	5
1.1.3.5 Manganèse.....	6
1.1.3.6 Plomb.....	6
1.1.3.7 Zinc.....	6
1.1.4 Impact sur l'environnement et l'Homme.....	6
1.1.5 Complexité de la chimie des métaux dans la nature	8
1.2 Contexte de la recherche (Description du bassin versant)	10
1.2.1 Géographie.....	10
1.2.2 Économie et social	11
1.2.3 Climat.....	12
1.2.4 Géologie.....	13
1.3 Études précédentes en milieux comparables.....	14
CHAPITRE 2 SPATIOTEMPORAL VARIABILITY OF TRACE METALS CONTAMINATION IN THE GLACIERIZED RIO SANTA, PERU.....	17
2.1 Abstract	17
2.2 Introduction	18
2.3 Study area.....	22
2.4 Methodology	25
2.4.1 Overview.....	25
2.4.2 Sampling campaign.....	25
2.4.3 Sampling methods.....	26
2.4.4 Sample preparation	27
2.4.5 Digestions	27
2.4.6 Analysis for trace metals.....	29
2.4.7 Data analysis	29
2.5 Results	30
2.5.1 Overview.....	30
2.5.2 Spatial distribution of relative concentration.....	34

2.5.3	Sequential digestion to matrix (SDM)	36
2.5.4	Temporal variability of trace metal concentration.....	36
2.6	Discussion	38
2.6.1	Rio Santa and tributaries contamination level	38
2.6.2	Contamination mode.....	40
2.6.3	Consequences and vulnerabilities	43
2.6.4	Applied method evaluation	44
2.7	Conclusion	44
2.8	Acknowledgement	46
CONCLUSION.....		47
ANNEXE I TABLEAUX DE RÉSULTATS BRUTS		49
ANNEXE II EXTRACTION PROTOCOLS.....		65
LISTE DE RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....		67

LISTE DES TABLEAUX

	Page
Tableau 2.1 2-step TDM protocol.....	28
Tableau 2.2 Five-step SDM protocol.....	28

LISTE DES FIGURES

	Page
Figure 1.1 Schéma expliquant les différentes formes d'un métal M^+	9
Figure 1.2 Carte du bassin versant du Rio Santa	11
Figure 1.3 Moyennes mensuelles des débits du Rio Santa	13
Figure 2.1 Boxplot displaying a synthesis of eight studies from the Rio Santa watershed normalized to the USEPA or WHO MCL by element. Legend: black horizontal line at a Relative Concentration of 1 is the MCL for each of the 15 elements; the red line is the median value; the upper and lower lines of the boxes are the 25 th and 75 th percentiles; the upper and lower whisker lines define the non-outlier range, and the crosses are outliers. Data normalized with with (USEPA, 2009) and (WHO, 2011b). The asterisk indicates which elements use the WHO guidelines.....	20
Figure 2.2 Rio Santa watershed, with intensive irrigation areas and sampling points. On the map, numbers correspond to sampling points in the Santa River, and letters to sampling points that are tributaries to the Rio Santa River. The legend of sampling sites provides names and distances. For the Rio Santa sites, the distances refer to the length along the Rio Santa from the Pacific Ocean to the sampling site. For the Tributaries, the distances refer to the distance over which the tributary enters the Rio Santa.....	24
Figure 2.3 Water, suspended solids and bottom sediment absolute concentrations	30
Figure 2.4 Boxplot showing normalized concentrations for water, suspended sediments and river bed sediments samples in the Rio Santa (RS) a, c and d, and for tributaries (TB) b, d and f. Concentrations are normalized for water and suspended sediments with (USEPA, 2012), and using (USEPA, 2006) for river bed sediment. For Aluminum, concentrations in sediments are normalized against the St. Lawrence preindustrial sediment (Environment Canada and Ministère du Développement durable, 2007). The X symbol on the TB - Sediment Panel represents outliers of 6290 and 3157.....	33
Figure 2.5 Normalized trace metal concentrations, pH and temperature (°C) variation from headwater (340 km) to the Rio Santa outlet (2.5 km). Lines represent the Rio Santa and dots represent tributaries. Blue lines and dots symbolize water samples, while red lines and dots symbolize sediments. On Al Y-axis crosses as missing data for sediments in the Rio Santa and dots in Tributaries.....	34

- Figure 2.6 SDM results, grouped by trace metal separated between Rio Santa and tributaries. Trace metals have been grouped into three clusters, depending on the dominant phases in the Rio Santa and tributaries sediments. Al, As, Fe form the first cluster; Cd, Mn, Zn, the second cluster, and Pb, the third cluster36
- Figure 2.7 Temporal variation from 09/2012 to 10/2013 of As, Fe, Mn, Pb, Zn sampled at Miraflores, downstream of Huaraz and normalized with USEPA water guideline. Al and Cd were incomplete sequences. Samples from 27/09/2012 to 08/03/2013 were analysed on a thermos Finnigan ICP, and following on an ICP-MS iCAP-Q. The wet season period (from October to April) is indicated in grey37
- Figure 2.8 Summary map of the 2013 dry season Rio Santa water and sediment trace metal contamination. The Rio Santa is represented by the black and white line crossing the watershed from south to north. The black to dark grey colors represent the most contaminated sediments, while the white and light gray represent the least contaminated sediments. Red squared boxes symbolise areas where the direct impact of contamination sources has been measured in the Rio Santa. Red and blue arrows show the positions of contaminating sources identified during the 2013 dry season sampling campaign for the metals detailed in text boxes of the same color. The names of the identified contamination sources are indicated using black arrows. The reddish color just before the Rio Santa outlet represents the As-specific trend, which does not follow the other metal concentration trends in this area42

LISTE DES ABRÉVIATIONS, SIGLES ET ACRONYMES

AAS	Atomic Absorption Spectrometry
Al	Aluminium
As	Arsenic
BCR	Bureau de Référence de la Communauté Européenne
Cd	Cadmium
ETM	Éléments Traces Métalliques
Fe	Fer
FeS₂	Pyrite
ICP-MS	Ion Coupled Plasma – Mass Spectrometry
ICP-OES	Ion Coupled Plasma – Optic Emission Spectrometry
MCL	Maximum Concentration Limit
Mn	Manganèse
Pb	Plomb
USEPA	United States Environmental Protection Agency
WHO	World Health Organization
Zn	Zinc

INTRODUCTION

Les métaux traces sont considérés comme les contaminants environnementaux les plus dangereux (Murcott, 2012). Leur présence dans l'environnement peut générer des effets toxiques sur l'homme et sur les écosystèmes (Lofts et al., 2007). Ils sont introduits dans l'environnement par l'altération des roches, par les industries, les mines et par les installations domestiques (Smolders et al., 2003). Dans les pays en voie de développement, là où les standards environnementaux ne sont pas toujours établis, les populations sont particulièrement vulnérables à l'intoxication aux métaux (Benin et al., 1999; Järup, 2003; Nriagu et Pacyna, 1988). Au Pérou, dans le bassin versant du Rio Santa, des cas de contamination en métaux ont déjà été reportés. Dans ce bassin, l'eau est utilisée à de multiples fins comme la consommation personnelle, l'irrigation, la production d'électricité et l'extraction minière. Elle joue donc un rôle essentiel au développement économique (Bury et al., 2013) en subvenant aux besoins de 1.6 million de personnes (Hendricks, 2008).

Le Rio Santa s'écoule entre la Cordillera Negra, aride et minière, et la Cordillera Blanca qui contenait plus de 700 glaciers en 1989 (Ames et al., 1989). Depuis le début du XIXe siècle, la Cordillera Blanca a perdu presque un tiers de sa surface glacière (Mark et al., 2010). Pendant la saison sèche, l'eau de fonte des glaciers contribue à 66% du débit du Rio Santa (Mark, 2008). Considérant le développement rapide de la région et de sa population (Kaser et al., 2003) et la rapide déglaciation de la Cordillera Blanca, les problèmes liés à l'eau sont inévitables.

C'est dans ce contexte où la ressource en eau est sous pression que s'inscrit la notion de contamination. Depuis les trente dernières années, des études ont montré une très grande disparité dans les résultats concernant la contamination du Rio Santa par les métaux. Ces études se sont souvent focalisées sur une partie du bassin versant (de Popovici, 2012; Facundo, 2011), sur une zone réputée contaminée (Romero, Flores et Pacheco, 2010), aussi parfois seulement sur un métal particulier (Perada, 2010) et portaient souvent seulement sur la phase liquide (Fernandez, Mark et Wigmore, 2012; Ministerio De Energia y Minas, 1998; Rojas Vargas,

1981; Walsh, 2013). Une synthèse de toutes ces études ne fournit pas une vue d'ensemble de la situation concernant la contamination en métaux lourds du Rio Santa.

La chimie des métaux est difficile à appréhender, car les systèmes hydrogéochimiques naturels dans lesquels ils évoluent, sont propres au niveau d'études et contrôlés par une multitude de paramètres physico-chimiques (Mason, 2013). Le pH et la température sont les deux principaux paramètres influençant la solubilité des métaux. Comme dans tout équilibre chimique, la variation d'un des paramètres contrôlant l'équilibre peut perturber l'ensemble du système. Les sédiments en suspension et les sédiments étant en interaction avec l'eau (Santschi et al., 1990; Yang et al., 2014), une étude quantitative des phases solides et liquide est nécessaire à la compréhension du système étudié.

Les objectifs principaux de cette recherche sont, premièrement, de faire un état des lieux de la concentration en métaux lourds dans l'espace et dans le temps afin de cibler les zones sources de la contamination et les variations de concentration dans le temps. Deuxièmement, d'essayer de comprendre les interactions entre phases à la saison sèche. Pour cela, l'eau, les sédiments et les sédiments en suspension (sous formes de filtres) ont été échantillonnés sur l'ensemble du bassin. Pour couvrir l'aspect temporel, un échantillon d'eau a été prélevé à la sortie d'Huaraz en moyenne toutes les deux semaines pendant un an. Un protocole d'extraction totale a été appliqué sur les filtres et les sédiments. Un protocole d'extraction séquentielle a été développé sur les sédiments uniquement.

Ce mémoire s'articule autour d'un article ayant pour titre 'Spatiotemporal variability of trace metal contamination in the glacierized Rio Santa watershed, Peru' soumis à la revue 'Science of Total Environment' (STE) le 11 décembre 2015. La revue de littérature complète certaines notions abordées dans l'article et précise certains concepts. Afin d'éviter des redondances, il n'y a pas de discussion autre que celle présentée dans l'article. Une conclusion reprend certains points discutés dans l'article. L'annexe I présente les tableaux de résultats finaux et l'annexe II les détails des méthodes d'extraction totale et séquentielle. Ces annexes correspondent au 'supplemental material' soumis avec l'article.

CHAPITRE 1

REVUE DE LITTÉRATURE

1.1 Les éléments traces métalliques

1.1.1 Définitions

Pour des raisons de précisions de définitions, le terme ‘métal lourd’ n’a pas été choisi dans cette recherche car il est ambigu. De nombreux auteurs ont proposé de définir ce terme, en se basant sur la densité des éléments. Les définitions ont évolué dans le temps, en 1936, tous les métaux ayant une densité supérieure à 7 étaient considérés comme métaux lourds (Bjerrum, 1936), supérieure à 4 en 1964 (Van Nostrand, 1964), à 4.5 en 1994 (Streit, 1994) ou tout élément (métallique ou non) ayant une densité supérieure à 6 en 1995 (Thornton, Ramsey et Atkinson, 1995). D’autres définitions existent et se basent sur une masse atomique supérieure à celle du sodium (Bennet, 1986) ou ‘tout élément métallique avec un numéro atomique élevé pouvant causer des dommages aux êtres vivants à faible concentration et pouvant s’accumuler dans la chaîne alimentaire’(USEPA, 2000; WHO, 2011a). Les termes ‘métaux traces’ ou ‘éléments traces métalliques’ (ETM) sont plus précis, car ils font référence à une concentration inférieure à 0.1% dans la lithosphère, les organismes vivants, les sols, les sédiments et les eaux de surface (Callender, 2003; Salvarredy-Aranguren, 2008). Gaillardet propose une autre définition en considérant comme éléments traces ceux ayant une concentration inférieure à 1 ppm dans les eaux (Gaillardet, Viers et Dupré, 2003). Pour la suite de notre étude, bien que certains éléments dépassent cette limite, on gardera le terme ETM pour plus de simplicité.

1.1.2 Généralité sur les ETM

1.1.2.1 Origine naturelle

Les roches magmatiques et métamorphiques contiennent des minéraux susceptibles de contenir des ETM et sont capables de libérer ces ETM plus ou moins facilement dépendamment de leur

résistance à l'altération (Bradl, 2005). Ces éléments se retrouvent ensuite dans les eaux et les sols et peuvent être un danger potentiel pour les écosystèmes.

1.1.2.2 Origine anthropique

De manière générale, les ETM sont très recherchés, car ils sont utilisés notamment dans les nouvelles technologies. Ils rentrent dans la composition des circuits imprimés, des écrans, dans certains alliages, dans les solutions contrastantes en médecine, dans les pesticides et les engrais, etc. Ils sont introduits dans la nature (atmosphère, eau et sol), principalement par les villes et les industries (Aranguren, 2008).

1.1.3 Description des métaux sélectionnés

Dans ce mémoire seront présentés seulement sept métaux (voir chapitre 2 pour la justification du choix) : Aluminium, Arsenic, Cadmium, Fer, Manganèse, Plomb et Zinc. Ces éléments sont brièvement présentés ci-dessous. Pour chaque métal, sa famille, sa valence la plus courante, sa source naturelle, son utilisation par l'Homme et les maladies générées par son ingestion chronique sont présentées.

1.1.3.1 Aluminium

De symbole Al et de numéro atomique 13, il est classé dans la catégorie des 'métaux pauvres'. Il est, après l'oxygène et le silicium, le troisième élément le plus abondant dans la croûte terrestre. On le trouve essentiellement présent dans l'eau sous sa forme Al^{3+} lorsque le pH est supérieur à 4 (Hem, 1985). Il provient de l'altération des aluminosilicates comme les feldspaths, micas et amphiboles. Il est surtout utilisé par l'industrie aéronautique, automobile et la construction, pour sa légèreté et sa résistance à l'oxydation. Il est suspecté de causer la maladie d'Alzheimer (Nayak, 2002).

1.1.3.2 Arsenic

De symbole As et de numéro atomique 33, il est classé dans la catégorie des ‘métalloïdes’. On le trouve essentiellement sous sa forme As^{3+} et As^{5+} dans l’eau. On le trouve le plus souvent à l’état naturel dans les charbons et les granites (Piver, 1983). Pesticides (Rahman et al., 2004), mines et combustion du charbon sont les principales sources de contaminations anthropiques de l’arsenic. Il est très dangereux sous sa forme inorganique, mais moins sous sa forme organique (WHO, 2012). Il est responsable d’effets neurologiques et de cancer de la peau et des poumons (Kapaj et al., 2006; Morton et Caron, 1989).

1.1.3.3 Cadmium

De symbole Cd et de numéro atomique 48, il est classé dans la catégorie des ‘métaux de transition’. On le trouve essentiellement sous sa forme Cd^{2+} dans les eaux. On le trouve à l’état naturel dans les cendres volcaniques, les roches phosphatées et les cendres de bois (Bradl et al., 2005). Il est utilisé principalement dans les batteries. Il est responsable de cancers des poumons, du foie et des reins ainsi que de l’ostéoporose (Godt et al., 2006; Waalkes, 2000).

1.1.3.4 Fer

De symbole Fe et de numéro atomique 26, il est classé dans la catégorie des ‘métaux de transition’. On le trouve essentiellement sous deux valences principales, Fe^{2+} et Fe^{3+} (Salvarredy-Aranguren, 2008). On le trouve dans la nature associé aux sulfures (pyrite), dans des minerais tels que l’hématite, ou dans des minéraux silicatés. Le fer entre dans la composition de l’acier et de la fonte. C’est un élément essentiel à la vie, car il véhicule l’oxygène dans le sang. Un surdosage est néanmoins nocif et peut mener à des acidoses métaboliques, de l’hypo/hyperglycémie et des nécroses (Baranwal et Singhi, 2003).

1.1.3.5 Manganèse

De symbole Mn et de numéro atomique 25, il est classé dans la catégorie des ‘métaux de transition’. On le trouve essentiellement sous sa forme Mn^{2+} dans les eaux. On le trouve dans la nature dans les roches magmatiques, métamorphiques et sédimentaire. Son rayon ionique étant très proche de celui du calcium ils ont tendance à s’échanger (Bradl et al., 2005). Il est utilisé principalement dans des alliages, dans les carburants et dans les batteries. Il est responsable de symptômes semblable à Parkinson (Guillarte, 2010).

1.1.3.6 Plomb

De symbole Pb et de numéro atomique 82, il est classé dans la catégorie des ‘métaux pauvres’. On le trouve essentiellement sous ses formes Pb^{2+} et Pb^{4+} . On le trouve dans la nature surtout issu du produit de fission nucléaire de l’uranium et dans la galène. Il est principalement utilisé dans les batteries, dans l’armement et dans le nucléaire. Il est responsable de problème rénaux, d’hallucination et de troubles de la mémoire (Papanikolaou et al., 2005).

1.1.3.7 Zinc

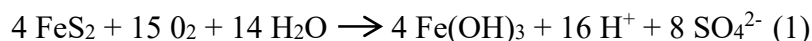
De symbole Zn et de numéro atomique 30, il est classé dans la catégorie des ‘métaux de transition’. On le trouve essentiellement sous sa forme Zn^{2+} . On le trouve associé aux sulfures, notamment dans la sphalérite. Il est principalement utilisé comme agent anticorrosif ou comme pigment blanchissant dans les peintures. Il est responsable de cancers et de maladies cardiovasculaires (Walsh et al., 1994).

1.1.4 Impact sur l’environnement et l’Homme

La surconcentration d’ETM dans l’environnement est un problème d’envergure mondiale. Des cas graves de contaminations d’origines naturelles ont été reportés. Par exemple, au Bangladesh où 45 millions de personnes sont intoxiqués par l’arsenic contenu dans les sédiments, et libéré dans l’eau par des processus biogéochimiques (Flanagan, Johnston et

Zheng, 2012; Royá-Chowdhury, 1995). Cependant la majeure partie de cas de contamination sont associées à l'activité minière active et inactive. Les problèmes les plus sérieux liés à des cas de pollutions anthropiques en ETM découlent souvent de piles de déchets miniers abandonnés (Othmani et al., 2015). La mauvaise gestion des déchets miniers entraîne la contamination du milieu environnant et parfois la destruction de l'environnement proche (Denimal et al., 2005; Di Giuseppe et al., 2014; Duarte et Caçador, 2012; Fernández-López et al., 2014; Quevauviller, Lavigne et Cortez, 1989; Tessier et al., 2011; Vrhovnik et al., 2013).

Les exploitations minières de surface modifient l'équilibre du substrat géologique et des sols, et relâchent dans l'environnement des éléments pouvant provoquer une acidification du milieu (Zipper et al., 2016). Un phénomène très répandu, l'Acid Mine Drainage (AMD) aussi appelé l'Acid Rock Drainage (ARD) réfère à un processus d'acidification de l'eau minière par l'oxydation des minéraux sulfurés (Lottermoser, 2010). Ce phénomène peut être également naturel et associé à l'altération de la pyrite (FeS_2). La réaction chimique (équation 1) est la suivante (Stumm et Morgan, 1970):



La transformation de la pyrite au contact de l'oxygène et de l'eau produit des ions H^+ , responsables de l'acidification de l'eau. En acidifiant l'eau, le pouvoir corrosif de la solution augmente et accélère le processus d'altération du milieu environnant (Herlihy et al., 1990). Cette altération entraîne une augmentation de la concentration en éléments majeurs et mineurs dans l'eau. De nombreux cas de pollutions minières ont été reportés dans le monde associant une forte teneur en ions majeurs et mineurs dans les eaux de surface, notamment aux États-Unis (Griffith et al., 2012), en Australie (Hancock, Wright et De Silva, 2005), en Allemagne (Bäthe et Coring, 2011; Schreck, 1998), en Espagne (García-Criado et al., 1999) ou en Afrique du Sud (Goetsch et Palmer, 1997). Une concentration d'ETM anormale est également observée à proximité des mines et des piles de déchets miniers dans les sédiments et dans les eaux de surface et sous-terraines, cas reporté en Tunisie (Othmani et al., 2015), en Pologne (Dudka et

al., 1995), en Russie (Moiseenko et Kudryavtseva, 2001) ou encore aux États-Unis (Lee, Bigham et Faure, 2002).

Au-dessus d'un certain seuil défini par des organismes gouvernementaux comme l'United States Environmental Protection Agency (USEPA), ou comme le World Health Organization (WHO), les ETM sont considérés nocifs pour l'Homme. Des normes existent pour l'eau (USEPA, 2012; WHO, 2011b) et pour les sédiments (USEPA, 2006). Une ingestion unique d'une forte dose d'un ETM peut être dangereuse, voire mortelle. Une ingestion chronique peut également avoir de graves conséquences pour l'organisme. Les ETM se retrouvent à tous les niveaux de la chaîne alimentaire et peuvent donc être ingérés par l'Homme à chaque chaînon, d'abord dans l'eau, puis dans les micro-organismes (Rainbow, 2002) ingérés par la faune aquatique (Dallinger et al., 1987), absorbés par la flore en général (Dudka et Miller, 1999; Kloke, Sauerbeck et Vetter, 1984), par les fruits et légumes en particulier (Chary, Kamala et Raj, 2008; Samsøe-Petersen et al., 2002) ou par les animaux terrestres pouvant contaminer le lait par exemple (Licata et al., 2004). La toxicité d'un métal dépend de sa concentration mais aussi de sa spéciation (Laperche et al., 2003), car dépendamment de sa spéciation, l'assimilation par l'organisme et le temps de résidence dans le corps sont variables.

1.1.5 Complexité de la chimie des métaux dans la nature

Les interactions chimiques entre éléments dans la nature sont très complexes. Ce sont les principes de la thermodynamique et de la cinétique chimique qui gouvernent ces interactions. Dans un système naturel en constant mouvement, les échanges chimiques sont incessants, car les paramètres contrôlant ces réactions varient constamment. La solubilité des ETM est fortement contrôlée par le pH et la température. La température du système contrôle la cinétique des réactions, plus la température est élevée plus la réaction sera rapide. Le régime turbulent des eaux de surface en fait un milieu oxydant. Dans les milieux oxydants, le pH est le principal facteur contrôlant la spéciation des métaux; plus le pH sera acide plus éléments seront potentiellement mobiles (Gäbler, 1997). Après être entrés dans le système hydrologique, les ETM sont transportés par des moyens complexes (Gaillardet, Viers et Dupré, 2003). Un

changement des conditions physico-chimiques peut perturber l'équilibre métastable du système et changer les possibilités de réactions. Certains éléments précipités se retrouveront en solution, d'autres adsorbés seront précipités, etc. Cette recherche de l'équilibre rend le système difficile à modéliser. Ainsi, un métal sous sa forme soluble arrivant dans un cours d'eau peut prendre plusieurs formes (Figure 1.1). Il peut soit rester sous cette forme, soit se complexer, changer d'état (oxydo-réduction), être absorbé ou adsorbé par des colloïdes organiques et minéraux. Il peut aussi précipiter ou co-précipiter sur, ou avec, différentes phases minérales (évaporites, carbonates, oxydes, sulfures) ou organiques.

Des études ont aussi montré que, naturellement, des variations horaires dans la concentration des ETM dans l'eau se produisent. Ces cycles de fluctuation naturelle sont principalement dûs aux variations naturelles de pH et de température et peuvent faire varier les concentrations dans l'eau, particulièrement visible dans le cas du zinc, de 500 ppb à 2500 ppb en moins de 12 heures (Nimick, Cleasby et McCleskey, 2005). La photosynthèse joue également un rôle (Jones, Nimick et McCleskey, 2004), augmentant encore la complexité de la chimie des métaux dans les systèmes hydrogéochimiques.

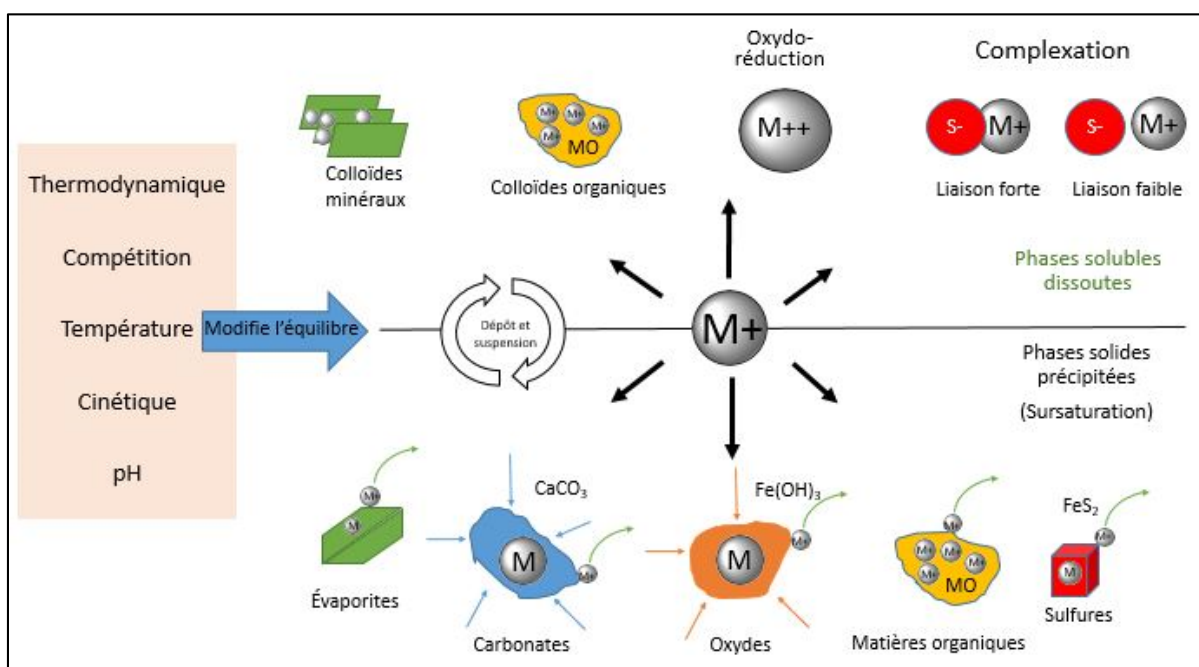


Figure 1.1 Schéma expliquant les différentes formes d'un métal M^+

1.2 Contexte de la recherche (Description du bassin versant)

1.2.1 Géographie

Le Pérou (29.5 millions d'habitants) est le troisième plus grand pays d'Amérique du Sud de par sa surface, après le Brésil et l'Argentine. Lima avec 8.8 millions d'habitants, soit 30% de la population totale, en est la capitale. Le bassin versant du Rio Santa (Figure 1.2) se situe dans la province d'Ancash, à environ 300 km au nord-est de Lima. La surface totale du bassin versant est de 12 000 km² (Walsh, 2013). Le Rio Santa prend sa source au sud du bassin versant, dans la vallée de Raju Cutac à environ 4000 m d'altitude, remonte vers le nord et s'incurve pour se jeter à l'ouest dans l'océan Pacifique à Chimbote, presque 350Km en aval (Carey et al., 2014). Le Rio Santa est bordé par la Cordillera Blanca à l'est et la Cordillera Negra à l'ouest. La Cordillera Blanca compte 260 glaciers, environ un quart des glaciers tropicaux mondiaux, soit la plus forte concentration de glaciers tropicaux au monde (Kaser et al., 2003). La Cordillera Negra est une chaîne de montagne moins élevée et aride. Le bassin versant dans sa totalité compte 800 000 habitants (Hendricks, 2008) répartis sur 60 municipalités, les principales étant Huaraz avec 130 000 habitants (aussi capitale de la région d'Ancash et la deuxième plus grande ville après Chimbote), Caraz, Yungay, Carhuaz, Recuay et Catac (USAID, 2011).

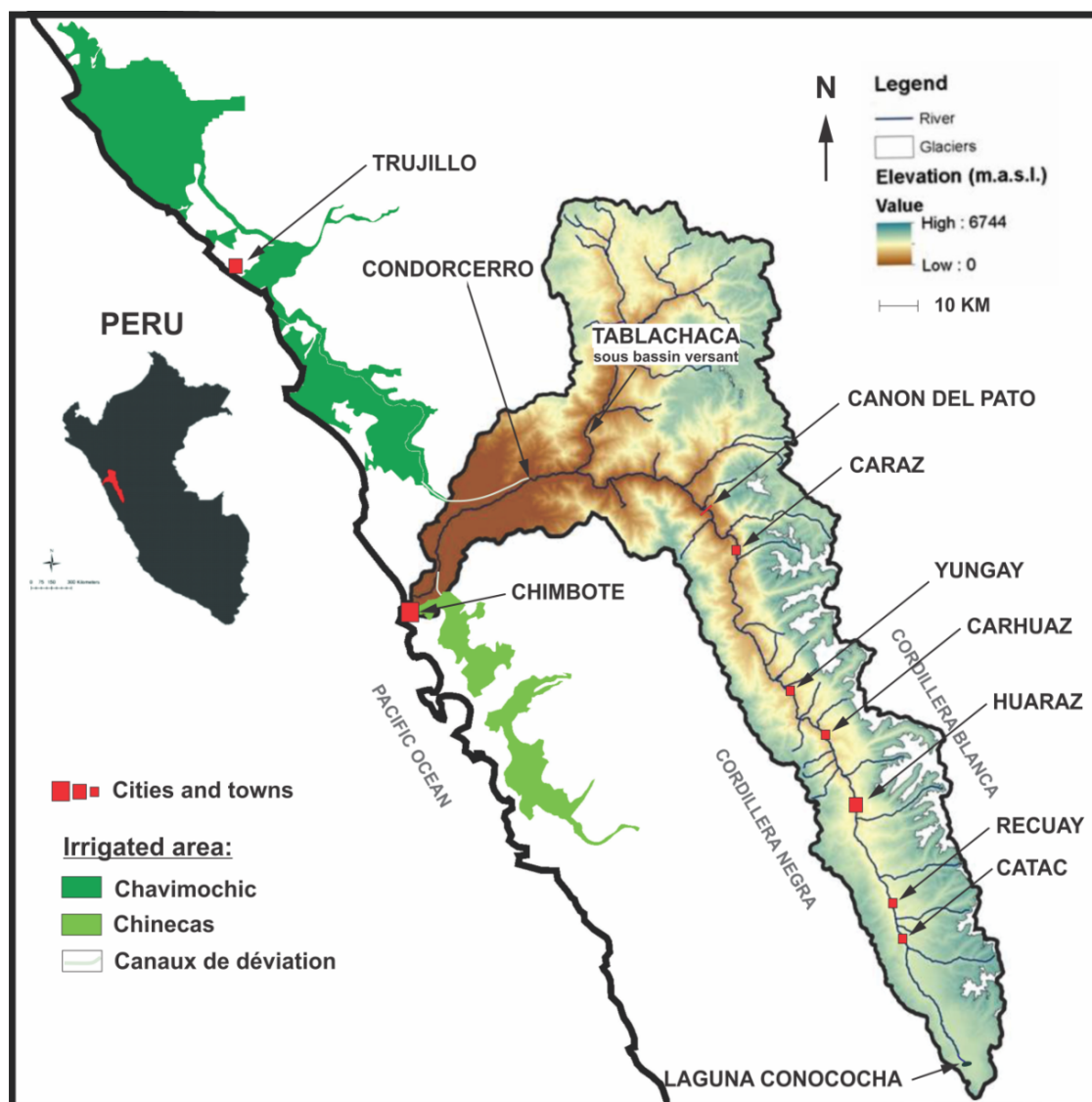


Figure 1.2 Carte du bassin versant du Rio Santa

1.2.2 Économie et social

La principale ressource économique du pays est l'exploitation minière de l'or, du plomb, de l'étain et du zinc (Gurmendi, 2012). La région d'Ancash est le premier producteur mondial de cuivre et de zinc ainsi que le deuxième producteur d'argent (Kosich, 2011). La portion supérieure du bassin, allant de la Laguna Conococha à Recuay, est la partie contenant le plus de mines actives et inactives. Il contient la mine à ciel ouvert de Pierina qui a produit 17 000

onces d'or en 2014 (Barrick, 2014). La portion moyenne du bassin, de Recuay à Canon del Pato, est principalement exploitée par de l'agriculture de petites échelles et par de petites concessions minières. A l'entrée du canon del Pato, une station hydroélectrique produit de l'électricité qui alimente 5.2% du pays (Galewski, 2010). De nombreuses villes dont Huaraz figurent également dans cette portion du bassin. La portion inférieure du bassin, s'étendant de Canon del Pato à Chimbote, contient le sous bassin versant minier de Tablachaca, et les projets d'agriculture massif de Chinecas (région d'Ancash) et de Chavimochic (Région de la Libertad). Ces deux projets utilisent l'eau du Rio Santa pour l'irrigation des terres dans le désert côtier. Une diversion du Rio Santa ainsi que 300 km de canaux ont été construits. La diversion de Chavimochic, à la hauteur de Condorcerro, dévie jusqu'à 80% du débit du Rio Santa. Cette eau sert également à la production d'électricité et comme eau potable pour la ville de Trujillo située à 150 km au nord de Chimbote. Le projet de Chinecas prélève l'eau en aval de Condorcerro et compétitionne pour la ressource (Lynch, 2012). L'intégralité des fruits et des légumes produite dans ces complexes est exportée en Amérique du Nord. Que ce soit pour l'industrie minière, pour l'agriculture ou pour la production d'énergie, l'eau est indispensable à l'activité économique de la région.

1.2.3 Climat

Le Pérou est un pays au climat tropical, avec de très faibles variations de température saisonnières mais une amplitude journalière forte (Kaser et Georges, 1999). Depuis quelques décennies, la hausse des températures modifie l'hydrologie du bassin versant du Rio Santa. La fonte des glaciers s'accéléralant, les glaciers de la Cordillère Blanche ont pour certains atteint le 'peak water' (Baraer et al., 2012), point à partir duquel le débit généré par la fonte diminue jusqu'à l'extinction complète du glacier. L'eau de fonte provenant des glaciers durant la saison sèche contribue à 66% du débit du Rio Santa (Mark, 2008) contre 10% durant la saison des pluies (Baraer et al., 2012).

Deux saisons rythment le climat, une saison humide s'étendant d'octobre à avril durant laquelle 80% des précipitations tombent, et une saison sèche s'étendant de mai à septembre (Kaser,

Ames et Zamora, 1990). Cinquante pourcent des précipitations annuelles sont enregistrées entre janvier et mars alors que les mois de juin à août sont les mois les plus secs de l'année avec moins de 2% des précipitations annuelles (Vuille et al., 2008). Ces deux saisons conditionnent le régime hydrologique régional (Figure 1.3). Le débit moyen du Rio Santa est multiplié par 7 entre la saison sèche et la saison humide, passant de 55 m³/s à environ 400 m³/s (USAID, 2011).

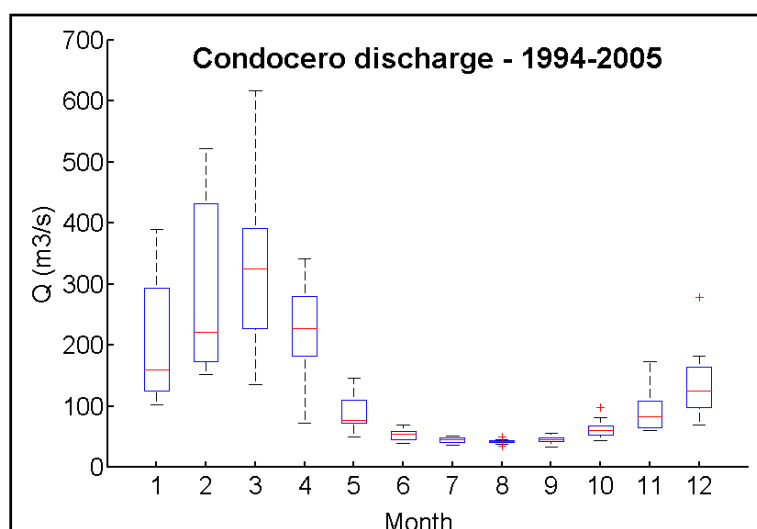


Figure 1.3 Moyennes mensuelles des débits du Rio Santa mesurés entre 1994 et 2005 à Condocero (Figure 2.2, point 2)

1.2.4 Géologie

La Cordillera Negra s'est formée il y a 20 million d'années par la subduction de la plaque de Nazca sous la plaque Sud-Américaine. La rapidité de la subduction a généré des roches volcaniques de type explosif, tel que des ignimbrites et des tufs (Laubacher, 1978).

La Cordillera Blanca, plus jeune, est âgée d'environ 10 millions d'année et repose sur l'arc Andéen d'âge Triaso-Jurassic (Moore et Twiss, 1995). La Cordillère Blanche est limitée par une faille normale toujours active de direction NW datant du Cénozoïque qui engendre des déplacements considérables et des séismes (Giovanni et al., 2010). L'essentielle de la partie ouest de la Cordillera Blanca est composée de roches magmatiques comprenant 80% à 90% de

granodiorite (Baraer et al., 2012) de tonalite et de diorite (McNulty et al., 1998). Des roches sédimentaires du Jurassique sont visibles dans la partie Est (Petford et Atherton, 1992) avec également des zones de pyritisation (Fortner et al., 2011). Dans la portion supérieure du bassin, des roches volcaniques ignimbritiques sont présentes entrecoupées de séquences d'andésite, de dacite et de rhyolite (Myers, 1975). La formation de la Cordillère Blanche n'est pas synchrone de la subduction car elle est formée par une modification de l'angle de la plaque océanique à l'intérieur du manteau. Un contact entre la plaque océanique et la plaque continentale est établi plus loin et provoqua néanmoins un magmatisme plutonique suffisamment important pour créer l'orogénèse de la Cordillère Blanche (Margirier et al., 2015).

1.3 Études précédentes en milieux comparables

Partout dans le monde des concentrations anormalement élevées en ETM ont été reportées dans les eaux rivières et dans les sédiments (Bartoli et al., 2012; Dragun et al., 2009; Fatoki, Lujiza et Ogunfowokan, 2002; Gaillardet, Viers et Dupré, 2003; Pardo et al., 1990; Tessier et Campbell, 1987). Les dernières recherches sur les métaux montrent que leurs concentrations peuvent varier en fonction des saisons, par exemple en Inde où une étude saisonnière a montré des contaminations plus élevées en métaux en période pré-mousson dans la phase aqueuse (Gaines, 2014). Le rôle des particules en suspension est de plus en plus étudié car elles peuvent transporter les métaux (Yang et al., 2014; Zheng et al., 2013). La cyclicité journalière des ETM est également de plus en plus à l'étude dans les milieux naturels (Nimick, Gammons et Parker, 2011).

A cause du manque de contrôle environnemental et du développement économique rapide des pays en voie de développement (Benin et al., 1999), les populations sont particulièrement vulnérables à l'intoxication aux métaux (Benin et al., 1999; Järup, 2003; Nriagu et Pacyna, 1988). C'est particulièrement le cas dans les pays d'Amérique latine qui sont très exposés à la contamination en ETM, notamment en arsenic. Parmi les 20 pays d'Amérique latine, 15 pays ont montré des contaminations en arsenic dans les eaux, les eaux souterraines et les sédiments

d'origine minière (Bundschuh et al., 2012). Dans ces pays, les principales causes de contamination proviennent de l'activité minière et de l'altération des roches volcaniques (Bundschuh et al., 2012). Au Chili, de nombreux cas de contamination en cuivre et en arsenic, ayant pour cause l'activité minière, ont été rapportés (Dittmar, 2004; Dold et Fontboté, 2002). C'est aussi le cas au Brésil, où des concentrations de mercure anormales ont été observées (Lodenius et Malm, 1998; Wasserman, Hacon et Wasserman, 2003). Dans un contexte tropical glaciaire, dans la vallée de Milluni (principal réservoir alimentant Lapaz en eau potable) en Bolivie, des concentrations en cadmium, zinc et arsenic notamment ont été rapportées dans les eaux et les sédiments (Salvarredy-Aranguren et al., 2008).

Le Pérou, pays producteur de nombreux minerais, est aussi très exposé à la contamination minière. Des études ont rapporté des concentrations en arsenic élevées dans les sols et les végétaux autour d'une mine de cuivre (McKenzie, 1980) mais aussi dans les sédiments du lac Junin contaminés par des piles de déchets miniers (Goldberg, 1986). Des concentrations anormales de mercure ont également été rapportées dans l'eau, les sédiments et certaines variétés de poissons d'un des principaux tributaires du lac Titicaca (Gammons et al., 2008) au sud du Pérou à la frontière bolivienne.

Dans le bassin versant du Rio Santa, plusieurs études ont montré des concentrations anormalement élevées dans les eaux et les sédiments, mais aussi dans les micro-organismes (de Popovici, 2012). Ticapampa, une pile de déchets miniers attenante au Rio Santa a été étudiée à plusieurs reprises (Facundo, 2011; Romero, Flores et Pacheco, 2010) rapportant des contaminations en arsenic, plomb, zinc, cuivre et en cadmium dans l'eau et les sédiments. Des concentrations anormales en plomb ont été aussi mesurées sur l'ensemble du bassin versant (Perada, 2010). D'autres études ont également identifié des zones sources de contaminations naturelles et anthropiques (Fernandez, Mark et Wigmore, 2012; Fortner et al., 2011; Ministerio De Energia y Minas, 1998; Rojas Vargas, 1981; Walsh, 2013).

Les recherches actuelles sur les ETM dans un contexte de rivière mettent de plus en plus en évidence leur complexité et l'unicité des systèmes hydrogéochimiques dans lesquels ils

évoluent. Bien que les dernières recherches permettent d'en comprendre davantage sur la dynamique des métaux, ceux-ci sont loin d'être parfaitement compris.

CHAPITRE 2

SPATIOTEMPORAL VARIABILITY OF TRACE METALS CONTAMINATION IN THE GLACIERIZED RIO SANTA, PERU

A. Guittard ^a, M. Baraer ^a, J. M. McKenzie ^b, B. G. Mark ^c, O. Wigmore ^c, A. Fernandez ^d, A.,
E. Walsh ^b, M. Carey ^e, A. French ^f and K. R. Young ^g

^a Corresponding author, École de technologie supérieure, University of Quebec, 1100 Notre-Dame Street West, Montreal QC H3C 1K3, Canada

^b Department of Earth and Planetary Sciences, McGill University, 3450 University Street, Montreal QC H3A 2A7, Canada

^c Department of Geography, The Ohio State University, 1036 Derby Hall, 154 North Oval Mall, Columbus, 43210-1361, United States

^d Department of Geography, Universidad de Concepción, Víctor Lamas 1290 Casilla 160-C, Chile

^e Department of Environmental Studies University of Oregon, Eugene, OR 97403, United States

^f Department of Energy and Resources Group University of California, 310 Barrows Hall, Berkeley, CA 94720, United States

^g Department of Geography and The Environment, University of Texas, 305 E. 23rd Street CLA building, Austin, TX 78712, United States

This paper has been submitted for publication
in *Science of Total Environment*

2.1 Abstract

The Santa River in Peru drains the western slopes of the glacierized Cordillera Blanca and provides water resources at almost all levels of the watershed, directly or indirectly benefiting around 1.6 million people. Previous studies on trace metal in the watershed have reported water contaminations but do not provide a comprehensive view of the concentration levels at the watershed scale. The objective of this research is to characterize the spatiotemporal variability of trace metals in the Rio Santa watershed. To that end, we propose an original combination

of methods based on water, suspended sediments and river bed sediments collection at different points of the watershed. From June 21 to July 8, 2013, 40 points across the Rio Santa watershed were sampled. In addition, water samples were collected at a single location on the Rio Santa during one year. Both total and sequential extraction methods were applied to the river bed sediments. Overall, the results show that the Rio Santa water is contaminated with Mn at more than 50% of the sampling points. Sediments collected in the Santa river bed were heavily contaminated by at least four of the tested elements at almost 85% of the sampled spots. We observed an absence of a dilution effect in the Rio Santa during the wet season. Results suggest that the trace metal concentration in water might be governed by ion exchange processes between the liquid and solid phases and that trace metal concentration in the sediments probably originates from transfers of particles from contaminated tributaries to the Rio Santa. This study shows that the original combination of methods we tested allows for a complete assessment of the trace metals concentrations' spatiotemporal variability at the scale of a watershed.

Keywords: Acid Mine Drainage, Hydrology, Glaciers, hydrochemistry, water quality

2.2 Introduction

Trace metals are potentially among the worst environmental contaminants (Murcott, 2012) as they can generate toxic effects for surrounding populations and ecosystems (Lofts et al., 2007). Their presence in rivers usually originates from multiple sources, such as chemical weathering of geologic and sedimentological units, industrial effluents, domestic effluents, and mining activities (Smolders et al., 2003). As a consequence of a rapid industrialisation without proper environmental controls (Benin et al., 1999), the populations of developing countries are particularly susceptible to metal poisoning (Järup, 2003; Nriagu et Pacyna, 1988). The situation is worsened in environments where water resources are under stress. Scarcities force a variety of water users to share a unique water source, involving multiple water re-uses and enhanced upstream-downstream connections (Simons, Bastiaanssen et Immerzeel, 2015). The Rio Santa, Peru, is a good example of multiple users sharing of a scarce stream water resource in the

context of overlapping socio-economic, political and historical factors (Carey et al., 2014). In total, 1.6 million people benefit directly or indirectly from the Rio Santa water (Hendricks, 2008). Water use ranges from industrial (primarily mining), agricultural (traditional and intensive), and domestic (Bury et al., 2013). With the upper part of the watershed hosting intense mining activities and the coastal zone using the Rio Santa water for irrigation based agriculture and drinking water production, the watershed is highly susceptible to downstream contamination from upstream activities. The situation is at its worse during the dry season (June to September), when the Rio Santa is at its lowest flow volumes and when up to 80% of the river's discharge is diverted for industrial agriculture before it reaches the Pacific Ocean (Carey et al., 2014).

Further stressing water resources, the ongoing retreat of the glaciers from the Cordillera Blanca (whose western drainage is the headwaters of the Rio Santa) will result in a further decline of the dry season discharge and overall increased variability for the Rio Santa (Baraer et al., 2012). In this context of increasing stress on water resources, water contamination questions are of primary importance. Hence, climate change related decreases in river flows are anticipated to affect the mobility and dilution of contaminants (Whitehead et al., 2009).

Even if obvious sources of contamination (e.g. mine tailings, wastewater dumping, acid mine drainage, etc.) can easily be identified in the watershed (USAID, 2011), there is no clear consensus on the redistribution and fate of trace metals within the Rio Santa. This lack of consensus makes projecting of trace metal concentration evolution in the watershed difficult.

An overview of eight previous studies (with 1455 individual analysis) from the Rio Santa (main stem and tributaries) is shown in Figure 2.1 (de Popovici, 2012; Facundo, 2011; Fernandez, Mark et Wigmore, 2012; Ministerio De Energia y Minas, 1998; Perada, 2010; Rojas Vargas, 1981; Romero, Flores et Pacheco, 2010; Walsh, 2013). For comparison purposes, concentrations are normalized to the US Environmental Protection Agency (USEPA, 2009) or World Health Organization (WHO, 2011b) drinking water maximum contaminant levels (MCL). (The WHO MCLs are used for boron, molybdenum, and nickel; these elements do not have USEPA guidelines).

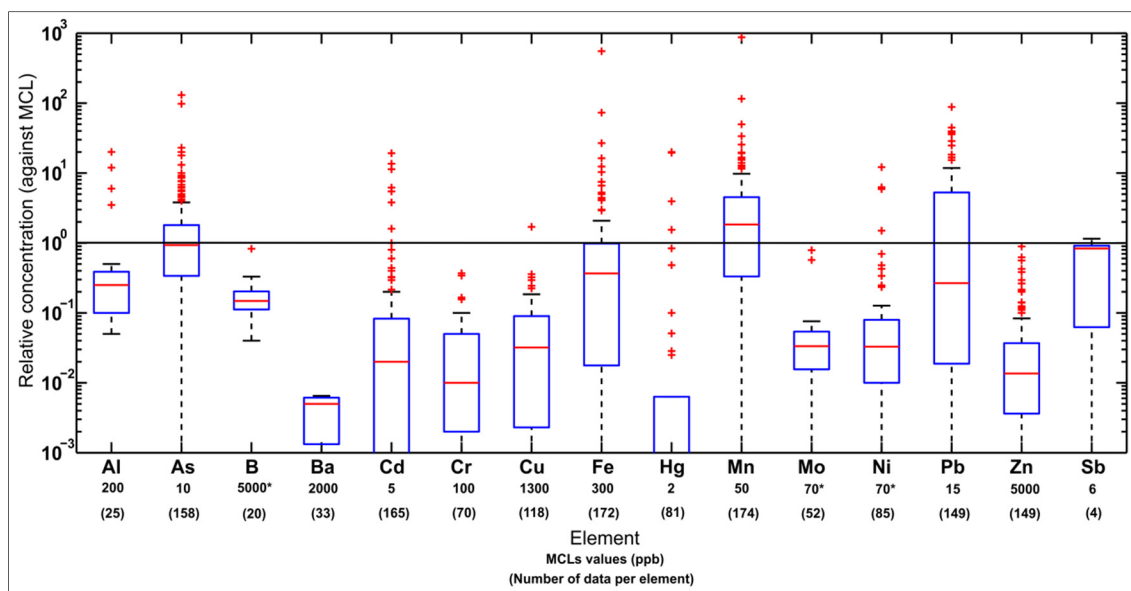


Figure 2.1 Boxplot displaying a synthesis of eight studies from the Rio Santa watershed normalized to the USEPA or WHO MCL by element. Legend: black horizontal line at a Relative Concentration of 1 is the MCL for each of the 15 elements; the red line is the median value; the upper and lower lines of the boxes are the 25th and 75th percentiles; the upper and lower whisker lines define the non-outlier range, and the crosses are outliers. Data normalized with with (USEPA, 2009) and (WHO, 2011b). The asterisk indicates which elements use the WHO guidelines

Figure 2.1 shows important heterogeneities in the Rio Santa trace metal concentrations, both between elements and between samples of each element. With a median value above or at the MCL (i.e., relative concentration = 1), arsenic (As) and manganese (Mn) are above the USEPA guidelines for drinking water for 50% of the samples. In both cases, the high number of outliers indicates locations with high concentrations, possibly from samples taken at or close to contamination sources. Lead (Pb) and Iron (Fe) are two other elements for which more than 25% of the samples exhibit high concentrations and the elements have a large value range. Pb has the highest variability in concentration, with 50% of the samples being within the range of 0.02 to nearly 10 times the guidelines.

These previous studies (Figure 2.1) do not sufficiently capture the conditions in the Rio Santa, taken individually or jointly, as they only provide a synoptic overview. There are many key

questions that still need to be addressed, for the proper management of water resources, to protect health and ecosystems, and to secure economic growth. These include:

1. What is the geospatial distribution of trace metals? Is the Rio Santa itself contaminated, or are its tributaries the primary problem?
2. Temporally, are the trace metal concentrations stable or do they vary through time (i.e., seasonally)?
3. Water parameters, such as pH, redox potential and temperature, can influence trace metal solubility (Li et al., 2013). Are these environmental parameters drivers of fluctuations in trace metal concentration?
4. Many environmental studies have underlined the key role that sediments play in controlling aqueous trace metal concentrations (Hamzeh et al., 2013; Lourião-Cabana et al., 2011; Schubert et al., 2012; Şener, Davraz et Karagüzel, 2014; Zheng et al., 2010). What influence do sediments have on trace metal concentration in the Rio Santa?

The objective of this research is to address these questions by applying an original combination of sampling and sample treatment methods at the entire watershed scale. This objective is met by targeting seven trace metals, selected based on previous studies (Figure 2.1), and on their known adverse topical effects for humans (Hall, Chakraborty et Ruch, 1996). The spatial variability is studied by using a synoptic sampling of the Rio Santa, from its headwater to its discharge into the Pacific Ocean, including the major tributaries. Trace metal concentrations were measured in water, suspended sediments and river bed sediments. Both total and sequential extraction methods are applied to the river bed sediments to better understand trace metal transfers between tributaries and the Rio Santa. The Rio Santa was also sampled every two weeks, for 12 months, to assess the temporal variability of trace metal concentrations. By applying this original combination of methods, the objective is also to test a protocol that can

potentially be applied to other watersheds where a complete assessment of trace metal concentration spatiotemporal distribution is needed.

2.3 Study area

The Santa River in Peru (Figure 2.2) is located in the Ancash Province, approximately 300 km northeast of Lima, Peru. The Rio Santa flows north between the Cordillera Blanca and Negra mountain ranges, and turns west through the Cañon del Pato, to finally reach the Pacific Ocean. By volume, it is one of Peru's largest and most important rivers, discharging to the arid western coast (Carey et al., 2014) and draining a total area of 12 000 km² (Walsh, 2013). Although the Cordillera Blanca is the most extensively glaciated area in the tropics (Bury et al., 2011; Kaser et al., 2003), it has lost more than 25 % of its glacial area since 1987 (Burns et Nolin, 2014).

The 10 million-year old Cordillera Blanca is described as a granodioritic batholithic intrusion overlain with Mesozoic marine sediments (Mark, 2008). The tonalite and diorite isolated in the batholith layer are being exhumed by the NW-SE-trending Cordillera Blanca Detachment Fault (McNulty et al., 1998). Found in the peak region on the eastern side of the Cordillera Blanca is the Jurassic Chicama Formation (Petford et Atherton, 1992). The Formation also contains shale, sandstone and argillite, as well as concentrated areas of iron sulphides (Fortner et al., 2011). Small segments of the volcanic ignimbrite of the Calipuy Formation are found in the headwaters of the Rio Santa basin on the south western edge of the watershed. This formation includes sequences of rhyolite, dacite and terrestrial andesite (Myers, 1975).

The Cordillera Blanca is characterized by two seasonal variations, a dry and a wet season; Annually, 70 to 80% of precipitation occurs during the wet season, i.e., between October and April (Kaser, Ames et Zamora, 1990). Seasonal precipitation directly influences the hydrology of the Santa River, making it fluctuate from an average of 45 m³/s during the dry season to more than 332 m³/s during the rainy season (Gaita, 2013). Daily temperature variability is greater than interseasonal variability, leading to the ablation of glaciers throughout the year (Kaser et Georges, 1999).

The water related environmental activities in the watershed include, mining activities, commercial agriculture and power production. In the upper basin (Figure 2.2), while there is a limited number of active mines in the Cordillera Negra, most of the activities in the region are ore-processing plants (most in the vicinity of Catac and Ticapampa). The middle basin is primarily exploited by numerous active mines, including Pierina (the largest mine in the watershed which used about 10 million cubic meters of freshwater in 2008; Bury et al., 2013) and a number of smaller mines in the Quebrada Honda valley (Rio Chancos). The middle basin is also home to commercial agriculture, small Andean farms, urban settlements (Lynch, 2012) and a power station located at the downriver end of the Canon del Pato and generates about 5.2% of electricity in Peru (Galewski, 2010). The middle basin hosts Huaraz, the capital of the Ancash Province, with a population of 120,000 inhabitants. Huaraz does not have a wastewater treatment plant.

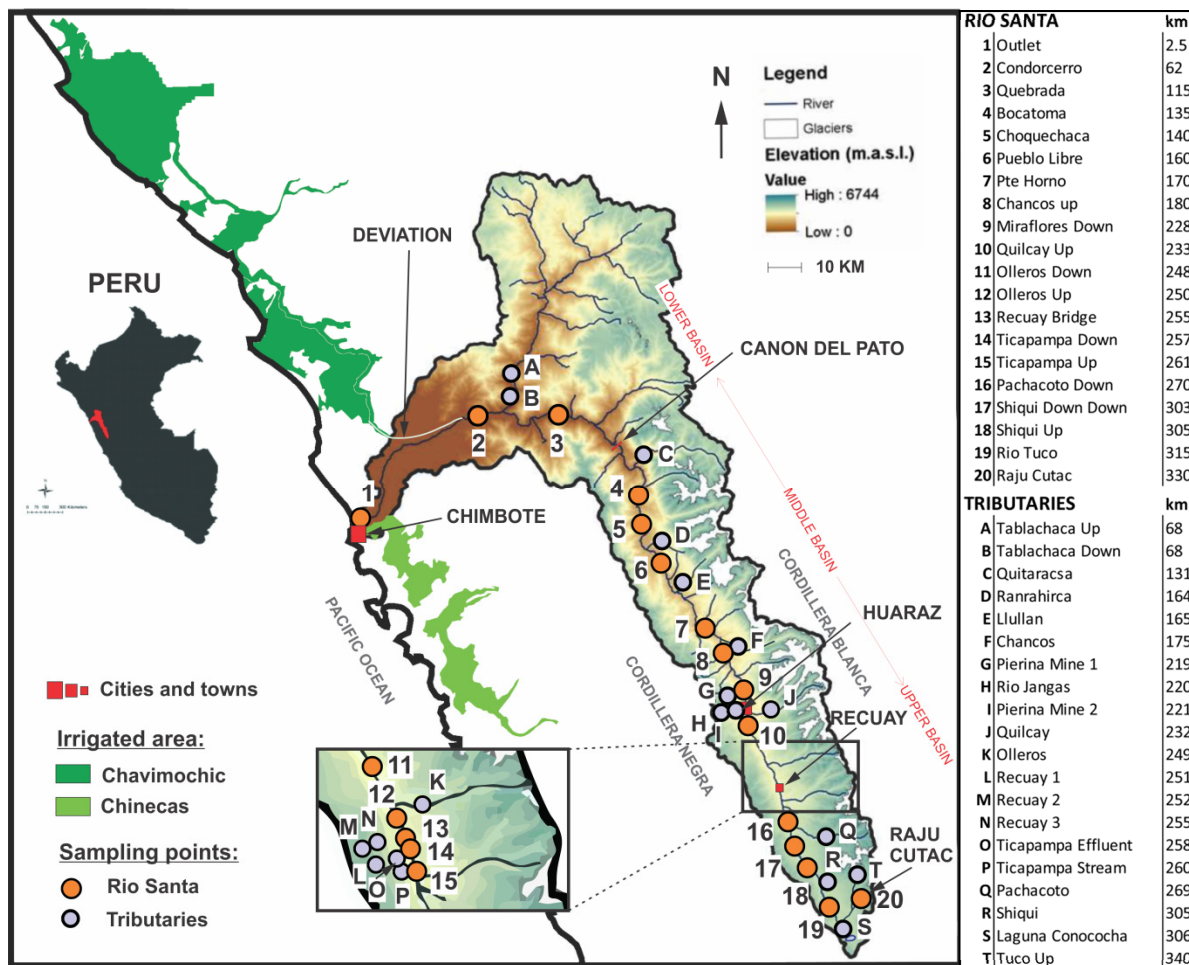


Figure 2.2 Rio Santa watershed, with intensive irrigation areas and sampling points. On the map, numbers correspond to sampling points in the Santa River, and letters to sampling points that are tributaries to the Rio Santa River. The legend of sampling sites provides names and distances. For the Rio Santa sites, the distances refer to the length along the Rio Santa from the Pacific Ocean to the sampling site. For the Tributaries, the distances refer to the distance over which the tributary enters the Rio Santa

The Northern tributary of the lower basin, the Tablachaca River, is known for its inactive and active mines (Ministerio De Energia y Minas, 1998). Two large-scale industrial agriculture projects, Chavimochic and Chinecas, withdraw their allotment from the Rio Santa water before it reaches the Pacific Ocean (Bury et al., 2013). To date, 300 km of canals have been built for the purposes of irrigation, water supply and hydroelectric power generation. Due to population growth and increased economic activities since the 1940s, the demand for water has greatly increased (Carey et al., 2014).

2.4 Methodology

2.4.1 Overview

Of the fifteen trace metals presented in Figure 2.1, we targeted seven for this study: Al, As, Cd, Fe, Mn, Pb, and Zn. The choice was based on the number of samples presenting results higher than MCLs (Figure 2.1) and on the known toxicology of the metals (Hall, Chakraborty et Ruch, 1996). Hg, a very toxic element, was not included in the list of studied metals due to practical difficulties in applying the necessary sampling and handling protocols (Gaines, 2014). Water, suspended sediments (on filters) and river bed sediments were sampled during the 2013 dry season. Filters were digested with nitric acid and oxygen peroxide, and analysed. In order to facilitate sample-to-sample comparability by removing the variations due to granulometry differences between samples, river bed sediments were sieved, and only the fine particles (under 63 μ m) were used for analysis. These fine particles were split into two groups, one undergoing a ‘total digestion to matrix’ protocol (TDM) the other one undergoing a five-step ‘sequential digestion to matrix’ (SDM) protocol. The SDM detects possible trace metal phase changes between different portions of the watershed. For the temporal variability study, only water was collected due to logistical reasons.

2.4.2 Sampling campaign

Synoptic samples, used to assess the spatial variability of the trace metal concentration, were collected from June 21 to July 8, 2013 at 40 points across the Rio Santa watershed (Annexe I). Twenty samples were collected from the Rio Santa itself, from the headwater at Raju Cutac (Figure 2.2, point 20) to the outlet (Figure 2.2, point 1) near Chimbote. Twenty samples were collected at primary and secondary tributaries (Figure 2.2). In total, 40 water, 36 suspended sediments and 40 river bed sediments were collected. Four spots were not sampled for suspended sediments due to technical difficulties. At each sampling point pH, electrical conductivity and water temperature were measured using a YSI 556 multimeter probe. Sampling sites were chosen based on previous studies described in section I, and an effort was made to adequately cover the different sections of the Rio Santa. Wherever possible, the effect

of tributaries on the Rio Santa water quality was assessed by sampling both upstream and downstream of major confluences.

The temporal variability of the trace metal concentration in the Rio Santa was assessed by collecting 40 water samples over a 12-month period ranging from September 2012 to October 2013. Sampling intervals varied from two days to five weeks. The samples were collected at a single location on the Rio Santa, located just downstream of the city of Huaraz (~km 230) by the Autoridad Nacional de Agua (ANA) located nearby.

2.4.3 Sampling methods

The ‘clean hands/dirty hands’ sampling protocol (USEPA, 1996) was used to collect all water samples. Samples were filtrated using 0.45 μm capsule filters in high-density-polyethylene (HDPE) 30 ml bottles.

Suspended sediments were collected using a peristaltic field pump (Parker et al., 2007) with in-line filtration (0.45 μm Millipore cellulose filters). Filtration was stopped after 25 minutes or when the filter became clogged. Filtrate volumes were measured to estimate the particles concentration, which ranged from 0.3 L (Miraflores) to 3.65 L (Tuco up). When the filtration was completed, the filter was carefully removed and immediately placed into a hermetically closed polyethylene alimentary bag.

River bed sediments were sampled using a clean disposable plastic spoon rinsed three times with river water (Suresh et al., 2012) at an accessible distance varying from 30 cm to 1m from the river bank. Sampled area ranged from 1 to 10 m^2 . Sediments were collected from at least three different points within the sampling area in order to target the fine fractions, known to be transportable and reactive (de-Groot, Zschuppel et Salomons, 1982; Thomas et al., 1994). The samples were gathered and mixed in a single hermetically closed polyethylene alimentary bag. All samples, liquid or solid, were stored at 4 °C in the dark until re-opened in a clean lab for analysis.

2.4.4 Sample preparation

Water samples were transferred to 15 mL clean disposable vials and acidified with 2% nitric acid (v/v) in preparation for analysis. The cellulose filters for the suspended sediment analysis were first air-dried at 40 °C (Bradl et al., 2005) in a closed oven. Dried samples were cut into less than 1 cm² pieces and stored in 50 mL HDPE vials, ready for subsequent digestion. After further homogenisation, river bed sediments were sieved to extract fine particles. The fine portion was used for analysis as it is the most chemically active sediment part (Ackermann, 1980; Zhang et al., 2002) and the most susceptible to being fluvially transported. Sediments were wet-sieved in nanopure water in 63 µm nylon sieves (Saeedi et al., 2013) and air-dried at 40 °C. Once the sediments were dry, two 50 mg aliquots were transferred into two different HDPE 50 mL vials for digestion, one for TDM and one for SDM. Six samples did not contain sufficient amounts of fine particles for digestion. For nine other samples, the amount of fine particles in the sample allowed only TDM, reducing the SDM to 25 samples.

2.4.5 Digestions

TDM was used for 36 filters and 34 sediment samples. A two-step protocol (Brunel, 2005) was applied: step one used hydrogen peroxide to dissolve organic matter, and then nitric acid was used to dissolve mineral phases (Table 2.1). Details on the TDM protocol are provided in the supplemental material.

Tableau 2.1 2-step TDM protocol

Step	Geochemical fraction	Mineral phase	Reactives	T(°C)	Reaction time
1	Oxidizable	Organic matters	4mL H ₂ O ₂ 8,8M	85°	1h
2	Mineral Residual	Carbonates, Fe and Mn oxides, sulphides	2mL HNO ₃ 8N	85°	3h

The SDM protocol was adapted from Tessier et al. (1979) using Filgueiras et al. (2002) and Gleyzes et al. as (2002) references for amendments. The resulting protocol (Table 2.2) involves five steps. Compatibility with Rio Santa sediments was validated by applying it on samples for which collected quantities exceeded what was required for the study. Details on the SDM protocol and results are provided in the supplemental material (Annexe II and Annexe I).

Tableau 2.2 Five-step SDM protocol

Step	Geochemical fraction	Mineral phase	Reactives	T(°C)	Reaction time
1	Exchangeable	Colloids, evaporites	10 mL Milli Q water	25°	16h
2	Carbonatic phase	Carbonates	10 mL CH ₃ COOH 0.11M	25°	16h
3	Reducible	Fe and Mn oxides	10 mL NH ₂ OH – HCl 0.1 M	25°	16h
4	Oxidizable	Organic matters	4mL H ₂ O ₂ 8,8M + HNO ₃ 0.02N 10mL Ammonium acetate 1M	85°	1h
5	Sulphide	TM bound to sulphides	2mL HNO ₃ 8N	85 °	3h

Each solution collected from suspended sediments and river bed sediments was acidified to 2% nitric acid (v/v) prior to analysis.

2.4.6 Analysis for trace metals

The first 19 samples for the temporal variability study were analysed at The Ohio State University using an Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer (ICP-MS) Thermo-Finnigan Element 2. All other trace metal analyses were done at McGill University, Department of Earth and Planetary Sciences. Mn concentrations were measured using a Perkin Elmer AAnalyst 100 Atomic Absorption Spectrometer. All other metal concentrations were determined using an iCAP-Q Fisher Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer (ICP-MS). Samples with concentrations above the ICP-MS highest admissible standard (100 ppb) were re-analysed using an iCAP 6000 Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometer (ICP-OES).

2.4.7 Data analysis

Trace metal concentrations are first presented in bulk, and then sorted by sample type: water, suspended solids and river bed sediments. From this bulk approach, concentrations are expressed normalized against the MCLs. Unlike absolute concentration, normalized concentration can account for the toxicity of each trace element. Trace metal concentrations in water are normalized against the USEPA drinking water guidelines (USEPA, 2012). Suspended sediment concentrations are calculated as the weight of extracted metals divided by the volume of filtrate measured during the filtration. These concentrations are then normalized against the USEPA drinking water guideline as well (USEPA, 2012). Concentrations in sediments are expressed first in mg of trace metal per kg of digested sediment and normalized against the USEPA guideline for sediments (USEPA 2006). As no USEPA guideline exists for Al, those concentrations are normalized against measurements of Al concentration in preindustrial sediments of the St Lawrence River, Quebec (Environment Canada and Ministère du Développement durable, 2007). Normalized concentrations from each element are compared to each other: for water, for suspended sediments and for river bed sediments. Normalized concentrations are then plotted with sampling distance from the river outlet to identify potential highly concentrated zones within the watershed. Next, the results from the sequential analysis are presented to assess possible changes in phases from the tributaries to

the Rio Santa. Finally, the results from the temporal variability analysis are explored by plotting the normalized concentrations of each metal against time.

2.5 Results

2.5.1 Overview

Figure 2.3 presents trace metal concentrations in the Rio Santa and in tributaries for the seven tested trace metals from sampling location for which water, suspended sediment and river bed sediment have been successfully analysed (n=27).

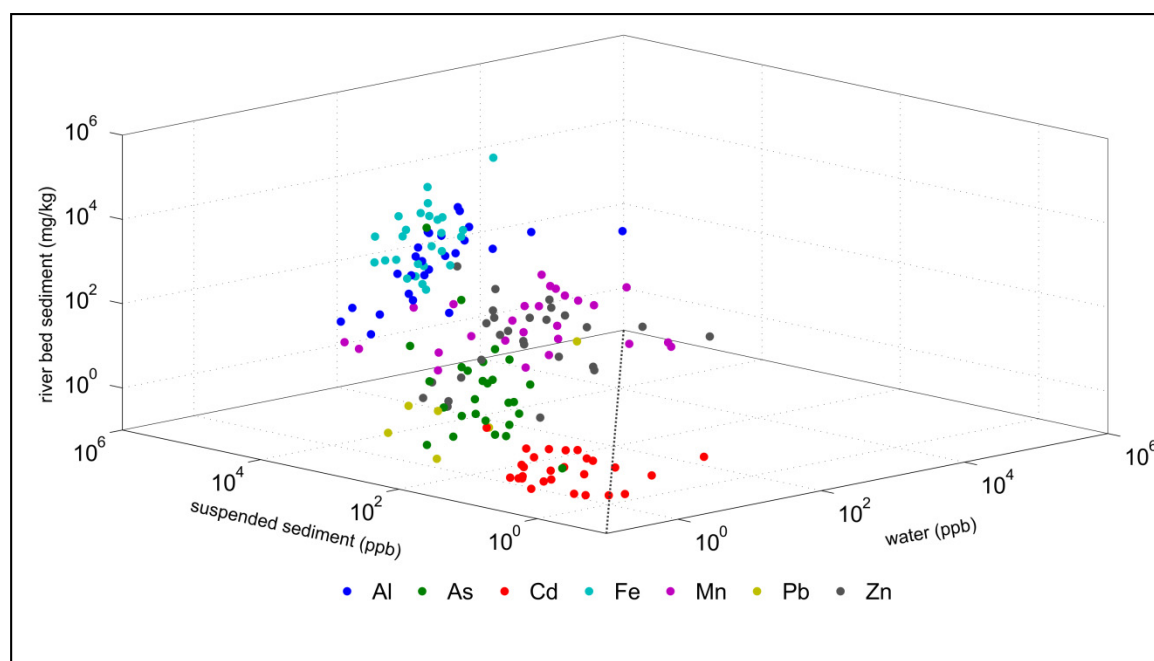


Figure 2.3 Water, suspended solids and bottom sediment absolute concentrations

We observe an apparent correlation between concentrations in suspended sediments and the river bed sediments. Elements such as Fe, which show high concentrations in suspended sediments, are also highly concentrated in river bed sediments. Elements such as Cd, which show low concentrations in suspended sediments, show low concentrations in river bed sediment as well. The situation is less clear for water, with some elements, such as Fe,

exhibiting a similar behaviour as in suspended sediments, for example, while others, Mn and Zn mainly, present more scattered profiles. Interestingly, we notice that for the majority of the points, the concentration in water is lower than that in suspended sediments. This phenomenon is the most pronounced for Fe and As, and the least for Cd, Mn and Zn.

Figure 2.4 presents the normalized concentrations in the Rio Santa and tributary water, suspended sediments, and river bed sediments, for all samples collected for synoptic sampling. Mn and As exhibit the highest relative concentration in the Rio Santa water. Figure 2.4a confirms the findings from previous studies summarized in Figure 2.1. Even if the relative concentration levels are slightly lower in Figure 2.4a than in Figure 2.1, it can be observed that almost half of the samples from the Rio Santa have manganese concentrations above the MCL, while arsenic comprises less than 10% of the samples above the limit. All of the other metals have concentrations below the MCL in the Rio Santa. The situation is noticeably different for the tributaries (Figure 2.4b), where all elements have been measured above the MCL at least once. The median manganese concentration is clearly above the MCL. For all the other elements, the range is wider for the tributaries than in the Rio Santa, while the medians are only slightly higher.

The situation is different for the suspended sediments. First, it is observed that the most concentrated elements in the suspended sediments are not the same as in water. Al and Fe show medians above the MCLs, both in the Rio Santa (Fig. 2.4c) and in the tributaries (Fig. 2.4d). As and Mn, the elements that were the most concentrated in the water, are slightly less concentrated in suspended sediments. Zn and Cd show nearly the same concentration profiles as in water, while Pb is much more concentrated in the suspended sediments. The fact that Al, Fe and Pb have much higher concentrations in the suspended sediments than in the water suggests that these elements move preferentially by being adsorbed on particles. The differences between water and suspended sediment concentration patterns underline the importance of testing both phases in concentration assessments, especially where unfiltered water can be used for direct and indirect human consumption. For the water samples, the

concentration range of each element suggests a spatial variability both in the Rio Santa and in the tributaries, arising from either regional and/or multiple points-sources.

River bed sediments in the Rio Santa (Fig. 2.4e) do not present as much variability as the water samples. The low ranges observed for all the tested elements suggest a more balanced situation occurs with the river bed sediments across the watershed. Median concentration levels in river bed sediments are all over the reference limits, except for Al, which is situated just below the threshold. The highest concentration is observed for As, with a median level at more than 10 times the MCL. In the tributaries (Fig. 2.4f), the median levels are almost similar to those of the Rio Santa, but the ranges are much larger. With two points out of range (6290 and 3157 times the reference limit), As is also the highest concentrated element. These extreme values suggest the presence of a contaminating point-source that increases the concentration in the river bed sediments.

Overall, Figure 2.4 shows comparable patterns between samples taken in the Rio Santa and those taken in the tributaries. This suggests that there are very limited chemical transformation occurring when trace elements are transferred from the tributaries to the Rio Santa as the elements remain in the same phase.

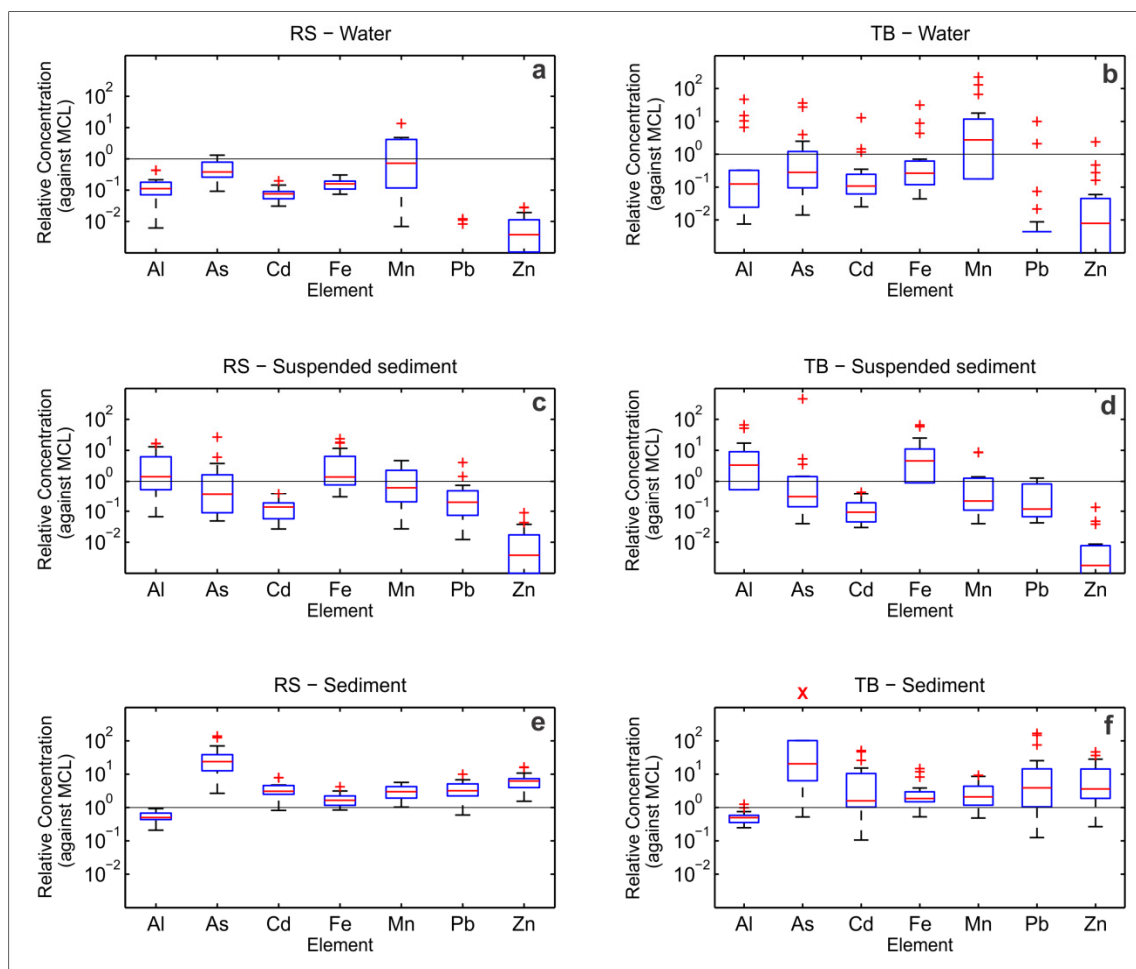


Figure 2.4 Boxplot showing normalized concentrations for water, suspended sediments and river bed sediments samples in the Rio Santa (RS) a, c and d, and for tributaries (TB) b, d and f. Concentrations are normalized for water and suspended sediments with (USEPA, 2012), and using (USEPA, 2006) for river bed sediment. For Aluminum, concentrations in sediments are normalized against the St. Lawrence preindustrial sediment (Environment Canada and Ministère du Développement durable, 2007). The X symbol on the TB - Sediment Panel represents outliers of 6290 and 3157

2.5.2 Spatial distribution of relative concentration

Figure 2.5 shows the variation of concentration, pH, and water temperature with distance along the Rio Santa. Overall, figure 2.5 confirms the observations from Figure 2.4, with sediments exhibiting higher concentration levels than the water samples, except for Mn,

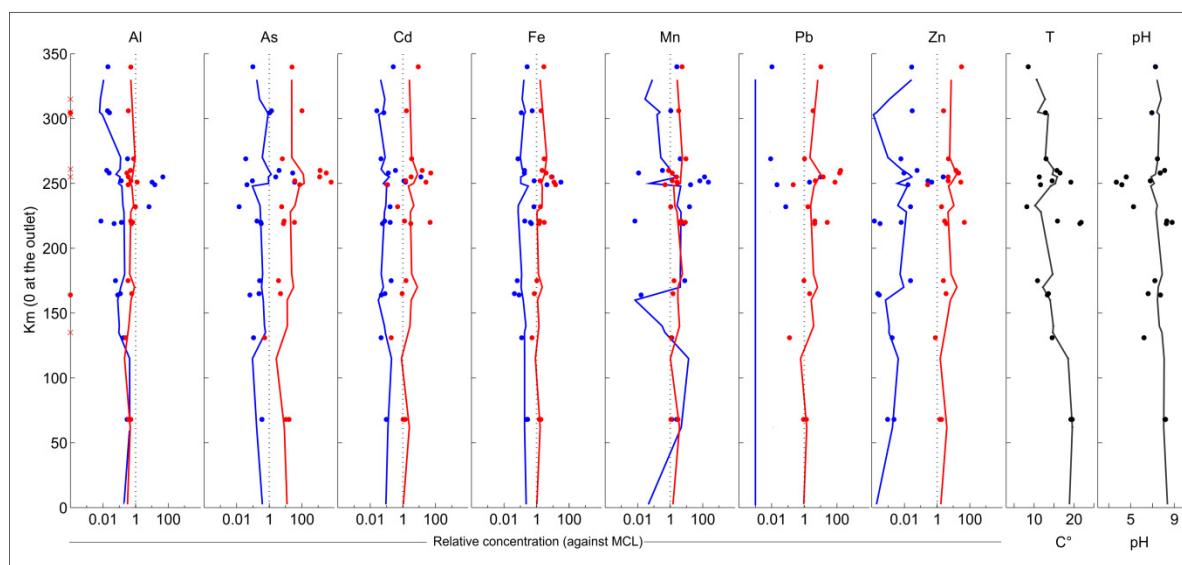


Figure 2.5 Normalized trace metal concentrations, pH and temperature ($^{\circ}\text{C}$) variation from headwater (340 km) to the Rio Santa outlet (2.5 km). Lines represent the Rio Santa and dots represent tributaries. Blue lines and dots symbolize water samples, while red lines and dots symbolize sediments. On Al Y-axis crosses as missing data for sediments in the Rio Santa and dots in Tributaries

which has much more instability than the other elements. As expected, the different elements of interest show different relative concentration profiles along the Rio Santa and its tributaries. For all elements except Mn and Al, river bed sediments and water samples show parallel profiles, with sequences of short zones of elevated concentrations followed by long decreases in concentration. This pattern is clearly demonstrated by As, which has the highest levels of concentrations in the sediment samples, and the second highest concentrations in water. The zone of elevated As concentration increases in the Rio Santa, corresponding to areas where the tributaries present the highest concentrations, and for example, at 250 km, where the impact of four tributaries is observed. Additionally, an increase is observed just before the Rio Santa

outlet (km 70), where the concentration in the Rio Santa sediments and water increases again after a long segment of continuous decrease. The upper zone corresponds to an area with active mining activities as well as numerous abandoned mine tailings piles. The most concentrated sediment sample is observed next to the Ticapampa tailings pile, and the second highest, just downstream of the active Pierina mine in the cordillera Negra. The lowest zone of high concentrations lies below the confluence of the Rio Santa with the Tablachaca River (~km 68). This tributary drains the northern part of the watershed, which hosts a large number of mines. Upstream of the confluence with Tablachaca, the Rio Santa exhibits a long segment of decay in concentration levels. A concentration pattern similar to that of As is observed for Cd, Pb and Zn sediments, but with a lower amplitude.

In the middle part of the watershed, at 170 km, a slight rise in the Rio Santa sediment concentrations of all studied trace metals, except Mn, is observed. Unlike the previous mentioned concentration rise areas, this location (Puente Horno) is not associated with a confluence with an obvious tributary or mine source. Similarly, at 230 km, a sampling point situated just downstream of Huaraz has sediments with higher normalized concentration levels than the sampled sites immediately upstream and downstream. This rise, not related to the presence of a confluence with a highly concentrated tributary, is probably the consequence of pollution from urban or industrial origins, and of the absence of sewage treatment.

Al and Fe have the most stable sediment normalized concentration profiles and a slightly positive trend in water samples from upstream to downstream along the Rio Santa. Water temperature increases with distance downstream, ranging from 10.2 °C at Quilcay up (Fig. 2.2, point 10) to 19.6 °C at Condorcerro (Fig. 2.2, point 2). The pH is stable in the Rio Santa, ranging from 6.84 at Olleros Down (Fig. 2.2, point 11) to 8.36 at Pachacoto Down (Fig. 2.2, point 16). The pH of the tributaries is highly variable, ranging from 3.67 to 8.79, demonstrating the buffering capacity of the Rio Santa. Despite the strong controlling influence of pH and temperature on trace metal solubility (Angove, Johnson et Wells, 1998; Goldberg, 1986; Jones, Nimick et McCleskey, 2004; Machesky, 1990; McKenzie, 1980), the direct effect of these parameters on the trace metal concentration as presented in Figure 2.5 is difficult to observe.

2.5.3 Sequential digestion to matrix (SDM)

In order to assess the mode of trace metals transfer in sediments from the tributaries to the Rio Santa, the results of the SDM are grouped by trace metal, with a distinction made between samples for the Rio Santa and those for the tributaries (Figure 2.6). A concentration average was made by phase and by element, and results were then grouped into three clusters, depending on the dominant phases in the sediments. Al, As, Fe are preferentially found with the organic matter; Cd, Mn, Zn, are predominately found with the carbonate sediment, and Pb differs from the other elements, being the only element showing different preferential phases in the tributaries and in the Rio Santa.

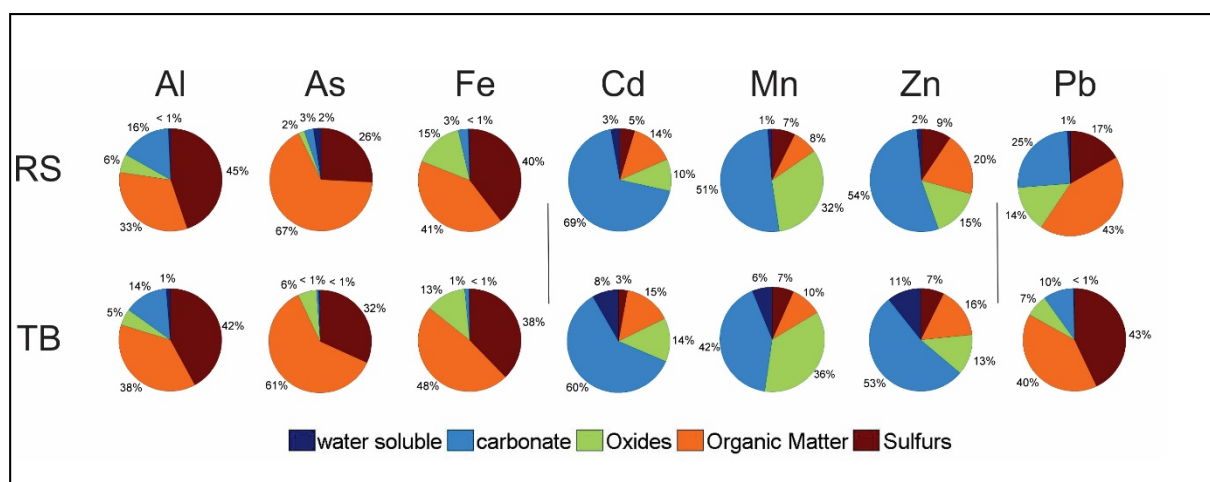


Figure 2.6 SDM results, grouped by trace metal separated between Rio Santa and tributaries. Trace metals have been grouped into three clusters, depending on the dominant phases in the Rio Santa and tributaries sediments. Al, As, Fe form the first cluster; Cd, Mn, Zn, the second cluster, and Pb, the third cluster

2.5.4 Temporal variability of trace metal concentration

Figure 2.7 shows the variability over the 12-month period for the trace metals. Two elements, Al and Cd, are not presented due to analytical problems. Figure 2.7 shows that the concentrations of As, Fe and Pb are relatively stable and that Mn and Zn present similarities in variations. This relative stability in concentrations implies a huge variability in trace metal load

flux in time. During the rainy season, the discharge is approximately $332 \text{ m}^3/\text{s}$, and during the dry season, it is $45 \text{ m}^3/\text{s}$ (Gaita, 2013). We observe here a significant increase in dissolved trace metal loads between the two seasons for those elements. This suggests the absence of dilution effects for As, Fe and Pb and a possible discharge-independent equilibrium between the liquid and solid phases, with the solid phase buffering the trace metal concentrations over time.

Zn and Mn show similarities in variations and dissimilarities in concentrations. Both trace metals exhibit highly variable concentrations in water, which follow more bimodal than random variations. Such behaviour remains difficult to explain, with its causes being possibly of natural or anthropogenic sources. Almost two-thirds of the samples showed Mn concentrations above the standards, confirming the concentration instability observed for that element in the spatial variability section of study.

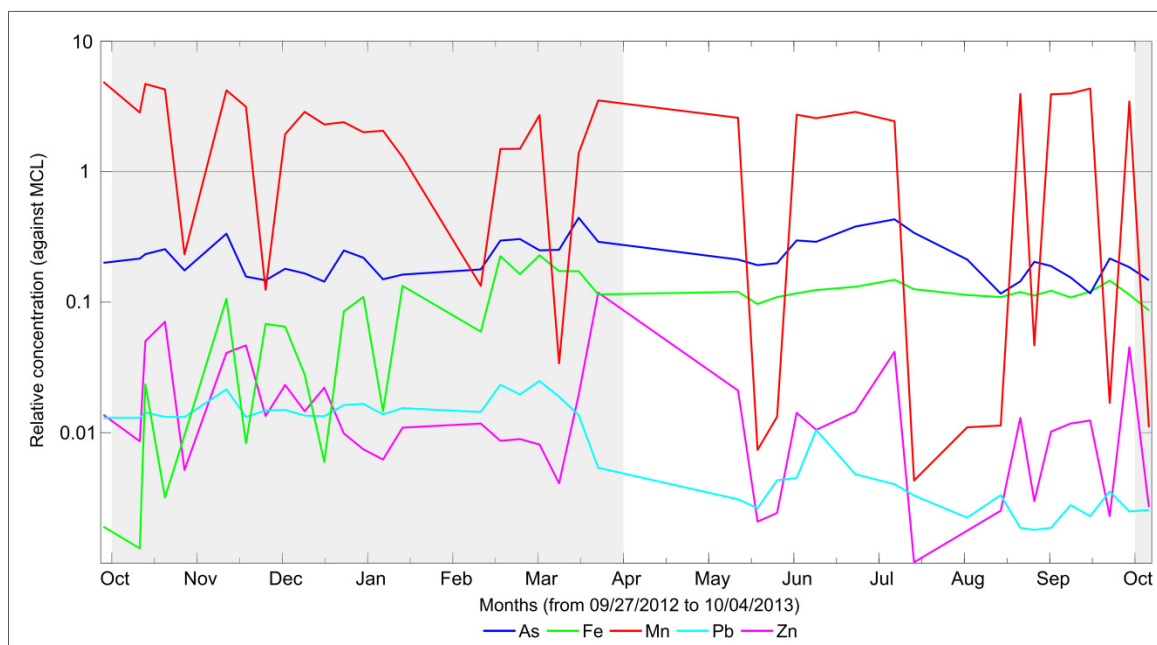


Figure 2.7 Temporal variation from 09/2012 to 10/2013 of As, Fe, Mn, Pb, Zn sampled at Miraflores, downstream of Huaraz and normalized with USEPA water guideline. Al and Cd were incomplete sequences. Samples from 27/09/2012 to 08/03/2013 were analysed on a thermos Finnigan ICP, and following on an ICP-MS iCAP-Q. The wet season period (from October to April) is indicated in grey

2.6 Discussion

In this discussion, contamination is used to qualify a condition where a trace metal concentration situates above the MCL, meaning that the normalized concentration situates above 1. By using contamination instead of concentration, the precision of the latest is lost for sake of simplicity.

2.6.1 Rio Santa and tributaries contamination level

Overall, the results show clear evidence of the spatial and temporal extent of the Rio Santa trace metal contamination. In water, most of the pollution measured during the 2013 dry season is due to Mn. The element was present in concentrations above MCL at almost 50% of the sampled points. Contaminated locations were situated in the upper part of the middle section and in the middle of the lower section of the Rio Santa (Figure 2.5, between km 350 and 250). The lower section contamination is interesting because most of the other elements have low concentrations, and it is otherwise the least contaminated section for river bed sediments. Mn contamination is also highly variable over the 12-month sampling period (Figure 2.7). During that period, water was contaminated in 70% of the samples. The high spatial and temporal variability of Mn concentration and the high levels that are measured need to be explained, but the results from the present study unfortunately do not provide an explanation of the origins of the Mn concentration variability. In addition to Mn, the Rio Santa has only one point with concentrations above the MCL for the other trace metals. This point (Recuay/Ticapampa) is located just downstream of a confluence with highly contaminated tributaries.

For the river bed sediments, the contamination is relatively consistent for the different elements and across almost all the samples from the Rio Santa. One sampling point, situated in the middle of the lower segment (Condocerro), has concentrations lower than the MCL, but only for five of the seven metals measured. With concentrations that go up to 100 times the reference levels in the middle part of the upper basin (e.g., As), the Rio Santa sediments contamination levels is of concern.

Trace metal concentrations in the Rio Santa tributaries identify different contaminating areas. Two distinct areas host the most contaminated tributaries: the upper part of the middle section and the northern part of the lowest section. In these areas, some tributaries exhibit trace metal concentrations in sediments and water that are more than 100 times the MCLs. For example, that is the case in the stream that drains Ticapampa, an abandoned mine tailing pile that is situated next to the Santa river bed. This is also the case with the tributary that flows from the Recuay mining area in the Cordillera Negra and that enters the Rio Santa at Recuay. These tributaries have trace metals loads in water and sediment phases that are a public health concern. Despite the low discharge of these tributaries, they directly influence trace metal concentration in the Rio Santa (Figure 2.5, between km 260 and 250).

The middle Rio Santa basin can be considered as an intermediate contaminating area, except at Huaraz and Puente Horno, where the concentration of trace metals such as As or Zn in the Rio Santa increases. It is also observed in the middle basin that the concentrations stabilize for most trace metals. In the lower basin, upstream of Tablachaca, we observe a slight decrease in trace metal concentration in sediments for all the studied elements and a relative stability in water for Al, Cd, Fe and Mn. Tablachaca, the northernmost sub-catchment of the Rio Santa watershed, brings trace metal concentrations higher than those of the Rio Santa above the confluence point for all elements in sediments and for all elements except Cd and Zn in water. The Tablachaca sub-catchment hosts numerous active and abandoned mining activities. From the Tablachaca tributary to the Rio Santa outlet, the contamination diminishes for all trace metals in water and river bed sediments, except for As, which exhibits a slight increase in concentration. A summary of the geospatial analysis of the 2013 dry season Rio Santa contamination is given in the form of a map in Figure 2.8.

Except for Mn, the variability through time of the Rio Santa trace metal concentrations is minimal. For example, As has the second highest relative concentration in water at Miraflores, which oscillates around 0.15 times the reference concentration throughout the year, with no indication of a seasonal influence (Fig. 2.7). However, this apparent stability in time must be

considered with care as the sampling frequency applied here did not allow to capture of the effects of the sub weekly scales time-dependent phenomenon.

2.6.2 Contamination mode

The results from this study provide an insight into the Rio Santa contamination mechanisms. First, the Rio Santa exhibits a water contamination attenuation capacity probably through dilution effects, at least during the dry season. This observation is supported by the differences noted between the trace metal concentrations in some tributaries, such as Ticapampa or Recuay mining area, and the average concentrations in the Rio Santa downstream of these confluences. At between 250 km and 260 km, for example, the trace metal relative concentrations in the tributaries are up to 100 times the MCLs, while downstream on confluences, the concentrations in the Rio Santa increase by a maximum factor of five and decrease after only a few kilometers (Fig. 2.5). This observation is not applicable to Mn, which exhibits a unique behaviour in the Rio Santa water samples. Even if the present study does not allow for definitive explanations for that phenomenon, we can hypothesise that one or several the Rio Santa water characteristics such as pH, temperature or redox potential oscillate around the Mn solubility parameters thresholds for this water, making Mn concentration highly dependent on those oscillations.

The contamination attenuation capacity of the Rio Santa is also observable for the river bed sediments, but at a lower degree than for water. River bed sediments were found to be contaminated at almost all the sampling points during the 2013 dry season. The fact that the first two clusters of Figure 2.5 show noteworthy similarities in trace metals distribution in the different phases between the Rio Santa and the tributary river bed sediments suggests that the river bed sediments contamination is transferred from the tributaries to the Rio Santa via particles transfer rather than dissolution, followed by adhesions and/or precipitation. The likelihood of the latter process resulting in a similar phase distribution between the original particles in the tributaries and the resulting ones in the Rio Santa is very low. Interestingly, Figure 2.4 does not show similar contamination profiles in suspended sediments and in river bed sediments, which would indicate that the transfer of contaminated particles from the

tributaries to the Rio Santa did not occur during the sampling period. Additionally, similarities between the different trace metal contamination profiles in the Rio Santa sediments do not correlate with the clusters in Figure 2.6. For example, As has similarities with Cd, Pb and Zn (Figure 2.4), whereas the SDM results (Figure 2.6) show that As clusters with Al and Fe. This suggests that the contamination in river bed sediments is more source-dependent than particle types-dependent. In other words, a highly contaminated site or tributary might transfer high trace metal loads via different types of particles surfaces. Cd, Mn and Zn present a higher proportion of water soluble phase in the tributaries than in the Rio Santa. This particularity is probably related to the high concentrations of elements measured in some tributaries water. The results from this study show higher concentrations of contaminants in the tributaries than in the Rio Santa samples (Figure 2.4). In cases where the tributary water and its sediments are in equilibrium, it is normal that the amount of elements attached to particles as water soluble is higher in the tributaries than in the Rio Santa. The differences in distribution in the different phases between the Rio Santa and the tributaries' river bed sediments for Pb make it impossible to conclude that the contamination transfer is realized only by particles transfer for that element.

Contamination transfer through particles transport is highly discharge-dependent, as low flow conditions will promote sedimentation and high flows will promote river bed sediment resuspension and transport. The lower trace metal concentrations in river bed sediments measured in the highest portion of the Rio Santa lower basin suggest that the contamination originating from the upper basin spread into the upper and middle basins during the 2013 dry season in Rio Santa, but did not contaminate the areas further down.

The Tablachaca, the northernmost tributary, also supports the hypothesis of contamination transfer via sediments transport. Similarities between this tributary and the Rio Santa phase distribution in the river bed sediments suggests that the contamination that occurs at the Rio Santa outlet (and most probably at the water intakes for the Chavimochic and Chincas irrigation projects) originates from the Tablachaca, and not from the upper Rio Santa basin, during the dry season.

The transfer of contaminated sediments from the Rio Santa to the Pacific Ocean can potentially have deep impacts on coastal water and ecosystems. This aspect of the contamination requires a specific assessment to be conducted.

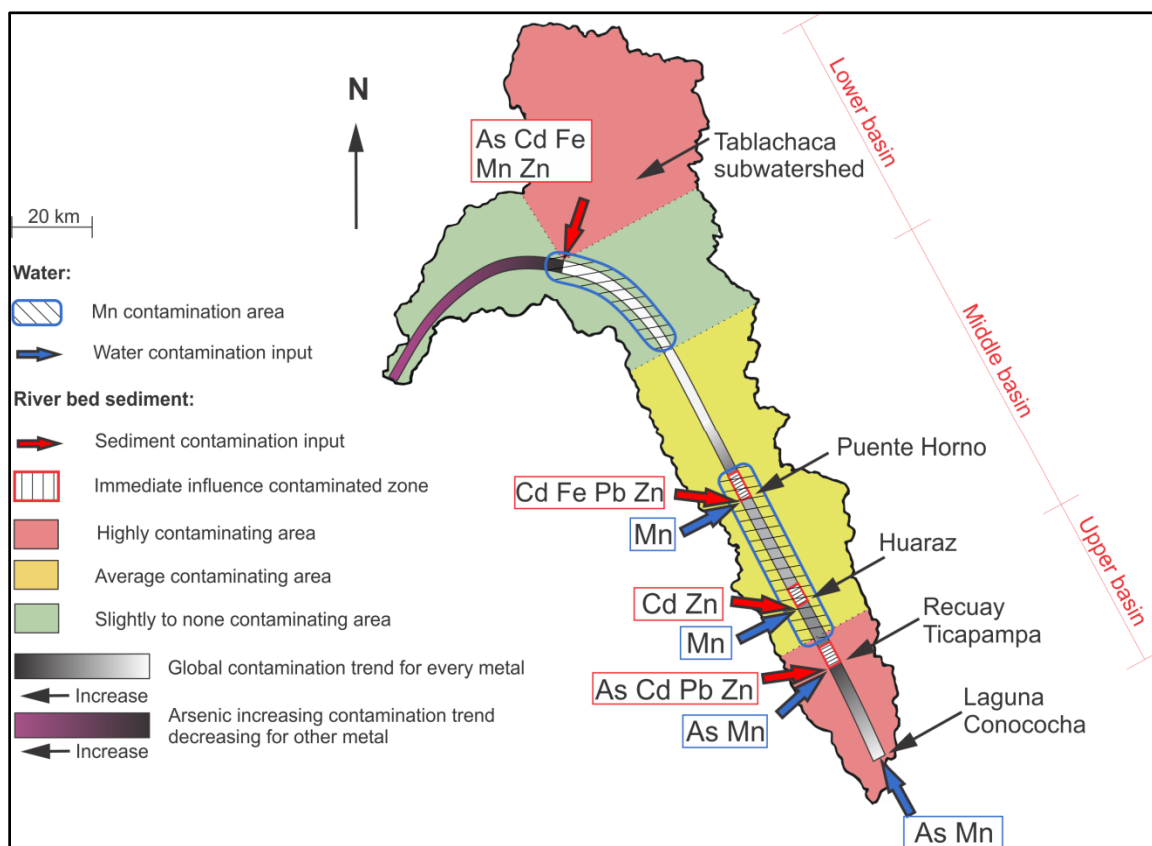


Figure 2.8 Summary map of the 2013 dry season Rio Santa water and sediment trace metal contamination. The Rio Santa is represented by the black and white line crossing the watershed from south to north. The black to dark grey colors represent the most contaminated sediments, while the white and light grey represent the least contaminated sediments. Red squarred boxes symbolise areas where the direct impact of contamination sources has been measured in the Rio Santa. Red and blue arrows show the positions of contaminating sources identified during the 2013 dry season sampling campaign for the metals detailed in text boxes of the same color. The names of the identified contamination sources are indicated using black arrows. The reddish color just before the Rio Santa outlet represents the As-specific trend, which does not follow the other metal concentration trends in this area

2.6.3 Consequences and vulnerabilities

Our results show that the processes controlling Rio Santa contamination by trace metals in river bed sediments and in water columns are highly sensitive to changes in environmental conditions.

Because the water's capacity to carry river bed sediments is proportional to the river discharge, it can be expected that extreme discharge events could deeply modify the contamination transport and distribution across the watershed (Nordstrom, 2011). This is of particular concern in this region of the world, where El Niño events can be associated with extreme precipitations and floods (Carey et al., 2014; Vuille et al., 2008). Conversely, periods of low flows without river bed sediment flushing events will likely allow the accumulation of contaminated river bed sediments just downstream of contamination sources, increasing the risks for nearby populations. On the other hand, because the seasonal dilution concentration effect does not seem to appear in the Rio Santa, a direct effect on the trace metal concentration in water might not materialize.

In addition to its susceptibility to El Niño events, the Rio Santa watershed is also highly sensitive to climate change impacts. The watershed drains the entire western part of the Cordillera Blanca, the mountain chain that hosts the largest surface area of tropical glaciers in the world (Mark et al., 2010), making the system particularly sensitive to the ongoing glaciers retreat. Without glaciers, a 30% decline in the dry season discharge is projected (Baraer et al., 2012) and changes in water characteristics are also anticipated (Fortner et al., 2011). Because carbonates are very sensitive to pH variation, a drop in pH could partly affect Cd, Mn and Zn concentrations, as they are preferentially associated with this mineral phase. pH and T also

have some influence on organic matter, which plays a major role in the stabilization of trace metals and can release Al, As and Fe, which are preferentially present in this phase.

2.6.4 Applied method evaluation

The original combination of methods we tested for this study included:

- A watershed scale sampling of water suspended sediments and river bed sediment;
- A total extraction protocol applied to river bed sediments and to suspended sediments;
- A sequential extraction protocol;
- A 12 months water sampling on a biweekly average.

Results show that the method was well adapted to assess the spatiotemporal distribution of trace metal concentrations at the scale of a watershed. Despite the reliable results achieved in the present study, several points could have been performed differently: In order to achieve a higher precision in suspended sediment results, the use of pre-weighted filters would be preferred. Similarly, collecting suspended sediments and river bed sediments in addition to water for the assessment of the contamination variability in time could ultimately provide more information for understanding trace metal dynamics.

2.7 Conclusion

The application of this original combination of methods, including the spatial and temporal analysis of trace metals in the Rio Santa watershed, allowed a unique watershed-wide assessment of water and sediment contamination. The results provide insights into the Rio Santa trace metal concentration levels, the location of the main contamination sources, and some of the processes involved in contamination transport. The protocol we applied has proven potentially applicable to other watersheds where a complete assessment of spatiotemporal distribution of trace metal concentration is needed.

Overall, the results confirm the findings from previous studies (Figure 2.1). For example, the Rio Santa water is contaminated with Mn at more than 50% of the sampling points. The same

was true of the second most important contaminant, As, with contamination occurring mainly next to source points. During the 2013 dry season, none of the other tested elements was found to exceed the MCL values for the Rio Santa water, but were measured at concentrations above the reference in 25% of the sampled tributaries. In addition, the results show that some elements (e.g., Fe or Al) that are not present in concentrations above the EPA standard in filtered water are sometimes present in high concentrations in flowing water attached to suspended particles during the dry season.

The results also show that river bed sediments collected in the Santa river bed were heavily contaminated by at least four of the tested elements at 85% of the sampled spots. Additionally, tributaries are the main sources of the contamination. This suggests that there is an accumulation of trace metals in the river bed, not only at the confluences with contaminating tributaries, but in a zone extending tens of kilometers downstream of those points. The primary contaminating areas for both water and river bed sediments are the upper basin, the city of Huaraz, the Tablachaca sub-watershed, and a poorly delimited zone above Puente Horno.

We observed an absence of a trace metals dilution effect in the Rio Santa during the wet season. This suggests that the trace metal concentration in water is governed by exchange processes between the liquid and solid phases. Sequential extraction results indicate that trace metal concentrations in the river bed sediments is probably driven by transfers of particles from the contaminated tributaries to the Rio Santa stream bed.

The findings indicate that care should be taken in using the Rio Santa water and sediments for purposes that could affect human or ecosystems health. The situation is worse in some tributaries in the southern part of the watershed that are affected by both active and ceased mining activities. At those locations, trace metal concentrations in the water and river bed sediments should require a human health impact study. Sediment contamination is important as it makes the watershed especially vulnerable to contamination during extreme discharge events (e.g., extreme El Niño events).

2.8 Acknowledgement

We are grateful for the funding provided by the National Science Foundation (BCS-0752175); the Geochemistry and Geodynamics Research Centre (GEOTOP) of Quebec; the Natural Science and Engineering Research Council (NSERC) of Canada; McGill University; and The Ohio State University's Climate, Water and Carbon Program. The authors thank the École de technologie supérieure of Canada for its support in achieving the research under the best possible conditions.

CONCLUSION

Cette recherche a consisté en une étude spatio-temporelle de la contamination en métaux lourds dans le bassin du Rio Santa, Pérou. L'étude spatiale a été réalisée à la saison sèche en juin/juillet 2013. Pendant cette période, de l'eau, des sédiments déposés et des sédiments en suspension (sous forme de filtres) ont été prélevés. Pour des raisons de logistique, l'étude temporelle a eu lieu sur un an et seulement sur la phase liquide. Ainsi, les échantillons ont-ils été prélevés à un point fixe dans l'espace et à intervalle moyen d'une fois toutes les deux semaines. Les échantillons d'eau, de sédiments et de sédiments en suspension ont ensuite été traités chimiquement. Pour extraire les métaux des sédiments déposés et des filtres, un protocole d'extraction totale a été utilisé. Pour mieux comprendre les échanges entre phases, un protocole d'extraction séquentielle a été mis au point et appliqué sur les sédiments déposés uniquement. Les solutions ont été analysées par spectrométrie optique et de masse ou par absorption atomique. Sept éléments ont ensuite été sélectionnés, l'aluminium, l'arsenic, le cadmium, le fer, le manganèse, le plomb et le zinc.

Cette étude met en évidence les points suivants :

Tout d'abord, les résultats confirment ceux des études précédentes. Par exemple, le Rio Santa présente, pour 50% des échantillons prélevés, des concentrations en manganèse supérieures à la norme de potabilité. Le deuxième contaminant est l'arsenic, surtout présent proche des zones sources de contamination. Durant la saison sèche de 2013, aucun autre élément n'a montré des concentrations supérieures aux normes de potabilité dans le Rio Santa. En revanche, 25% des points échantillonnés dans les tributaires présentent des concentrations supérieures aux normes de potabilité. De plus, les résultats montrent que certains éléments (comme le fer ou l'aluminium) ne dépassent pas les standards de potabilité dans l'eau, mais sont parfois présents en concentration supérieure à la norme dans les sédiments en suspension.

Les résultats montrent également que les sédiments collectés dans le Rio Santa sont contaminés pour au moins quatre des éléments analysés dans 85% des points d'échantillonnages. Ceci suggère que les éléments traces métalliques qui s'accumulent dans les sédiments du Rio Santa proviennent des tributaires. Les zones de contamination ne se situent pas exclusivement au niveau des confluences mais se poursuivent plusieurs kilomètres en aval. Les zones sources de contamination pour l'eau et les sédiments sont la portion supérieure du bassin, la ville d'Huaraz, le sous-bassin versant de Tablachaca et une zone moins précisée au niveau de Puente Horno.

On observe une absence de dilution dans le Rio Santa à la saison humide. Ceci suggère que la concentration des éléments traces métalliques dans l'eau est régie par des processus d'échanges entre la phase liquide et la phase solide. Les résultats du protocole de dissolution séquentielle des sédiments suggèrent que les sédiments sont transportés des tributaires au Rio Santa de manière physique.

Tous ces résultats indiquent que des précautions doivent être prises lors de l'utilisation de l'eau et des sédiments du Rio Santa, car leurs utilisations pourraient affecter les écosystèmes et la santé des populations. Ceci est particulièrement vrai dans les tributaires de la portion supérieure du bassin affectée par les mines actives et inactives. À ces endroits, des études d'impacts environnementaux sur les habitants sont recommandées. La contamination des sédiments serait également à étudier plus en détails, car elle pourrait se répandre aux zones saines du bassin versant lors d'événements climatiques extrêmes tels qu'El-Nino.

Bien qu'il semble que certaines contaminations proviennent des zones minières actives et inactives, cette recherche ne permet pas de différencier les signatures géochimiques des sources de contaminations anthropiques ou naturelles. Cette étude de différenciation est actuellement en cours et a fait l'objet d'une campagne d'échantillonnage à la saison sèche en 2014. Durant cette campagne, trois sous bassins versants aux tendances anthropiques et deux sous bassins versants complètement naturels ont été échantillonnés. Cette recherche fera l'objet d'une publication ultérieure.

ANNEXE I

TABLEAUX DE RÉSULTATS BRUTS

Tableau-A I-1 Distance de l'exutoire, jours, date et heure de
prélèvement, ainsi que les coordonnées GPS, la température (C°) et le
pH de chaque point d'échantillonnage dans le Rio Santa

Name	Pts	km	Date	Time	Lat	Long	C°	pH
Outlet	1	2,5	7-July-2013	10 h 45	-8,96888	-78,62383	18,86	8,36
Condorcerro	2	62	6-July-2013	17 h 40	-8,66135	-78,29968	19,59	8,02
Quebrada	3	115	6-July-2013	14 h 30	-8,66353	-78,04686	18,53	8,06
Bocatoma	4	135	30-Jun-2013	11 h 00	-8,86724	-77,83054	14,68	7,86
Choquechaca	5	140	30-Jun-2013	12 h 20	-8,99223	-77,82167	14,83	7,62
Pueblo Libre	6	160	30-Jun-2013	13 h 50	-9,09268	-77,77760	14,03	7,45
Pte Horno	7	170	5-July-2013	10 h 55	-9,29824	-77,62965	12,2	7,52
Chancos up	8	180	5-July-2013	12 h 05	-9,33187	-77,60284	14,64	7,88
Miraflores Down	9	228	3-July 2013	10 h 00	-9,04860	-77,53750	11,69	7,32
Quilcay up	10	233	5-July-2013	8 h 50	-9,54961	-77,53763	10,24	7,43
Olleros Down	11	248	29-Jun-2013	17 h 00	-9,67004	-77,47994	14,16	6,84
Olleros Up	12	250	29-Jun-2013	16 h 00	-9,67089	-77,47935	15,3	7,16
Recuay Bridge	13	255	29-Jun-2013	15 h 00	-9,72642	-77,45133	15,79	6,87
Ticapampa Down	14	257	22-Jun-2013	17 h 25	-9,74000	-77,44842	14,61	7,27
Ticapampa Up	15	261	22-Jun-2013	15 h 30	-9,75670	-77,44222	14,88	7,35
Pachacoto Down	16	270	22-Jun-2013	14 h 35	-9,82190	-77,42050	12,83	7,5
Shiqui Down Down	17	303	22-Jun-2013	16 h 25	-10,01810	-77,32756	13,53	7,62
Shiqui Up	18	305	22-Jun-2013	16 h 30	-10,03250	-77,32467	10,96	7,4
Rio Tuco	19	315	21-Jun-2013	16 h 50	-10,11560	-77,28053	12,74	7,78
Raju Cutac	20	330	21-Jun-2013	14 h 45	-10,00080	-77,19097	10,66	7,41

Tableau-A 1-2 Distance de l'exutoire (Km), date et heure de prélèvement, ainsi que les coordonnées GPS la température et le pH de chaque point d'échantillonnage dans les tributaires

Name	Pts	km	Date	Time	Lat	Long	C°	pH
Tablachaca Down	A	68	6-July-2013	16 h 25	-8,64754	-78,23198	19,56	8,19
Tablachaca Up	B	68	6-July-2013	17 h 00	-8,64750	-78,23189	19,21	8,13
Quitarcasa	C	131	6-July-2013	12 h 40	-8,80518	-77,85469	14,5	6,22
Ranahirca	D	164	30-Jun-2013	14 h 15	-9,16870	-77,72564	13,32	7,72
Llullan	E	165	30-Jun-2013	13 h 20	-9,04307	-77,81672	13,58	6,55
Chancos	F	175	5-July-2013	11 h 30	-9,32078	-77,57961	10,86	7,21
Pierina Mine 1	G	219	5-July-2013	14 h 00	-9,44498	-77,56286	21,46	8,26
Rio Jangas	H	220	5-July-2013	12 h 40	-9,39835	-77,58043	21,79	8,79
Pierina Mine 2	I	221	5-July-2013	13 h 40	-9,44498	-77,56286	15,87	8,3
Quilcay	J	232	5-July-2013	9 h 40	-9,52363	-77,52718	8,17	5,26
Olleros	K	249	29-Jun-2013	16 h 30	-9,67148	-77,47946	11,61	4,18
Recuay 1	L	251	29-Jun-2013	12 h 30	-9,74310	-77,52316	19,2	3,67
Recuay 2	M	252	29-Jun-2013	14 h 40	-9,72246	-77,45397	14,45	6,76
Recuay 3	N	255	29-Jun-2013	10 h 50	-9,73660	-77,44893	11,25	4,61
Ticapampa Effluent	O	258	22-Jun-2013	16 h 55	-9,74970	-77,44522	16,49	7,7
Ticapampa Stream	P	260	22-Jun-2013	16 h 10	-9,75470	-77,44283	15,72	8,1
Pachacoto	Q	269	22-Jun-2013	13 h 25	-9,85250	-77,40247	12,98	7,45
Shiqui	R	304,5	22-Jun-2013	10 h 45	-10,03220	-77,32425	12,84	6,94
Laguna Conacocha	S	306	21-Jun-2013	10 h 40	-10,11920	-77,28319	x	x
Tuco Up	T	340	21-Jun-2013	13 h 20	-9,97390	-77,19444	8,53	7,27

Tableau-A I-3 Concentration des métaux en ppb dans l'eau du Rio Santa

Name	Pts	km	Al	As	Cd	Fe	Mn	Pb	Zn
Outlet	1	2,5	38,9	3,8	0,5	68,9	2,3	0,0	1,0
Condorcero	2	62	87,3	1,7	0,6	54,9	241,0	0,2	9,3
Quebrada	3	115	86,0	0,9	1,0	55,2	677,8	0,0	21,0
Bocatoma	4	135	18,5	5,8	0,4	54,7	23,7	0,0	5,7
Choquechaca	5	140	19,9	5,1	0,4	66,2	16,1	0,0	5,8
Pueblo Libre	6	160	16,0	4,3	0,2	45,8	0,3	0,0	3,5
Pte Horno	7	170	24,6	3,4	0,3	33,5	210,4	0,0	46,0
Chancos up	8	180	43,1	3,9	0,2	36,7	209,4	0,0	27,2
Miraflores Down	9	228	38,6	2,8	0,4	22,2	231,7	0,1	67,1
Quilcay up	10	233	33,2	2,7	0,4	22,8	132,6	0,0	19,9
Olleros Down	11	248	28,8	0,9	0,5	92,1	223,8	0,0	76,4
Olleros Up	12	250	17,9	9,2	0,3	32,1	2,8	0,0	18,2
Recuay Bridge	13	255	22,7	8,8	0,7	32,1	146,7	0,0	143,5
Ticapampa Down	14	257	12,5	13,2	0,4	65,0	58,1	0,0	97,0
Ticapampa Up	15	261	22,2	8,4	0,2	40,0	49,3	0,2	32,4
Pachacoto Down	16	270	24,2	3,7	0,4	30,2	13,3	0,0	4,9
Shiqui Down Down	17	303	1,8	8,3	0,2	49,9	7,7	0,0	0,6
Shiqui Up	18	305	1,2	7,5	0,3	61,6	11,8	0,0	1,0
Rio Tuco	19	315	1,4	2,5	0,4	39,1	1,4	0,0	6,2
Raju Cutac	20	330	2,2	1,7	0,2	49,8	4,0	0,2	139,2

Tableau-A I-4 Concentration des métaux en ppb dans l'eau des tributaires

Name	Pts	km	Al	As	Cd	Fe	Mn	Pb	Zn
Tablachaca Down	A	68	59,9	3,6	0,5	84,3	62,3	0,0	11,6
Tablachaca Up	B	68	65,4	3,5	0,5	74,9	124,5	0,0	4,7
Quitarcasa	C	131	35,2	1,1	0,2	36,5	63,3	0,0	8,9
Ranrahirca	D	164	16,0	0,6	0,2	25,6	0,8	0,0	1,5
Llullan	E	165	23,2	2,3	0,4	13,1	0,0	0,0	1,2
Chancos	F	175	11,7	2,6	0,9	19,5	391,8	0,0	119,5
Pierina Mine 1	G	219	9,6	3,2	0,3	143,8	329,4	0,0	1,6
Rio Jangas	H	220	27,1	3,0	0,8	125,4	197,2	0,0	31,9
Pierina Mine 2	I	221	1,5	1,8	0,4	56,6	0,3	0,0	0,7
Quilcay	J	232	1318,0	0,1	0,8	207,9	774,7	1,1	118,0
Olleros	K	249	3006,0	0,4	0,6	1297,7	896,1	0,3	82,6
Recuay 1	L	251	2061,0	362,5	7,2	9423,5	11210,8	31,4	2356,0
Recuay 2	M	252	26,3	0,9	5,8	212,8	3308,7	0,0	1372,0
Recuay 3	N	255	9420,0	24,9	64,2	2643,0	6495,6	149,7	11870,0
Ticapampa Effluent	O	258	4,8	272,7	0,6	53,2	0,6	0,0	47,0
Ticapampa Stream	P	260	3,4	39,8	1,7	54,7	16,8	0,0	297,2
Pachacoto	Q	269	64,1	0,4	0,2	21,6	206,6	0,1	30,8
Shiqui	R	304,5	5,0	10,6	0,3	34,7	0,0	0,0	0,4
Laguna Conacocha	S	306	3,8	13,6	0,1	162,5	53,9	0,0	150,4
Tuco Up	T	340	4,0	1,0	1,5	96,2	149,9	0,0	803,5

Tableau-A I-5 Concentration des métaux en mg/kg dans les sédiments du Rio Santa

Name	Pts	km	Al	As	Cd	Fe	Mn	Pb	Zn
Outlet	1	2,5	7301,7	120,9	1,1	20801,6	679,5	33,6	204,2
Condorcerro	2	62	10745,9	81,8	2,5	33347,5	1713,4	50,8	480,0
Quebrada	3	115	4828,3	26,2	0,8	16819,1	473,6	21,3	187,3
Bocatoma	4	135	x	x	x	x	x	x	x
Choquechaca	5	140	8853,3	127,4	2,7	28063,4	1729,8	134,2	430,5
Pueblo Libre	6	160	12036,5	124,3	3,2	23162,9	1370,9	94,6	792,3
Pte Horno	7	170	19850,2	303,5	7,7	45047,9	1378,8	229,1	1973,1
Chancos up	8	180	10038,9	233,9	3,5	26086,0	2606,5	133,5	876,9
Miraflores Down	9	228	11608,1	194,0	2,8	21243,1	1215,4	91,6	564,7
Quilcay up	10	233	17456,2	377,5	4,7	43823,4	881,9	88,5	1302,5
Olleros Down	11	248	13497,3	690,2	2,2	44710,7	754,2	142,8	607,3
Olleros Up	12	250	11362,1	1358,4	4,5	39861,9	1955,4	182,7	882,0
Recuay Bridge	13	255	x	x	x	x	x	x	x
Ticapampa Down	14	257	15654,5	1216,2	7,8	62335,6	2113,6	358,6	1917,5
Ticapampa Up	15	261	x	x	x	x	x	x	x
Pachacoto Down	16	270	21236,6	235,7	3,4	83568,6	2566,3	79,6	712,4
Shiqui Down Down	17	303	x	x	x	x	x	x	x
Shiqui Up	18	305	x	x	x	x	x	x	x
Rio Tuco	19	315	x	x	x	x	x	x	x
Raju Cutac	20	330	11593,5	234,0	2,5	32895,4	1247,9	242,8	879,5

Tableau-A I-6 Concentration des métaux en mg/kg dans les sédiments des tributaires

Name	Pts	km	Al	As	Cd	Fe	Mn	Pb	Zn
Tablachaca Down	A	68	8458,8	103,2	1,0	29613,5	508,8	32,4	176,4
Tablachaca Up	B	68	11608,7	161,4	1,4	36568,0	1390,3	48,4	228,0
Quitarcasa	C	131	5709,6	5,1	0,2	10568,2	541,0	4,5	95,0
Ranrahirca	D	164	x	x	x	x	x	x	x
Llullan	E	165	13445,5	47,9	0,9	14545,9	683,6	76,0	427,2
Chancos	F	175	7922,6	36,3	1,5	20819,7	795,9	34,2	294,7
Pierina Mine 1	G	219	13050,9	73,3	3,0	28495,0	1994,0	155,5	443,6
Rio Jangas	H	220	15361,8	345,3	46,4	58932,5	3933,3	913,0	5629,5
Pierina Mine 2	I	221	11440,5	79,7	1,2	30938,0	2143,7	158,6	349,7
Quilcay	J	232	22580,4	56,5	0,5	34387,3	499,4	59,9	226,9
Olleros	K	249	7985,1	719,7	0,1	293524,5	221,6	7,6	32,2
Recuay 1	L	251	28738,8	61642,8	25,7	237118,2	1219,6	2695,9	3424,8
Recuay 2	M	252	11780,4	360,1	1,5	33090,3	613,6	167,8	578,2
Recuay 3	N	255	8303,9	12060,2	3,1	163892,9	1116,6	518,2	577,3
Ticapampa Effluent	O	258	6700,0	30945,0	50,7	76907,1	615,9	5260,6	2509,1
Ticapampa Stream	P	260	11097,9	12931,4	15,0	43536,5	371,4	5997,4	1730,4
Pachacoto	Q	269	17272,9	62,0	3,4	58052,8	4277,1	37,5	599,5
Shiqui	R	304,5	x	x	x	x	x	x	x
Laguna Conacocha	S	306	8168,5	998,5	1,6	38254,5	1546,2	123,0	303,8
Tuco Up	T	340	11519,8	237,9	10,4	56218,8	2859,7	355,2	4390,2

Tableau-A I-7 Concentration des métaux en ppb dans les sédiments en suspension du Rio Santa

Name	Pts	km	Al	As	Cd	Fe	Mn	Pb	Zn
Outlet	1	2,5	1167,7	0,5	0,2	751,4	30,9	60,9	4,4
Condorcerro	2	62	3272,8	16,3	1,7	5471,0	150,5	7,4	216,4
Quebrada	3	115	1319,9	8,5	0,8	2350,9	180,4	3,0	137,5
Bocatoma	4	135	985,1	4,9	0,7	1469,7	69,3	3,3	28,8
Choquechaca	5	140	565,0	2,8	0,6	890,1	28,1	2,2	17,9
Pueblo Libre	6	160	102,0	0,9	0,9	101,3	56,1	0,9	1,3
Pte Horno	7	170	287,9	2,8	0,3	456,9	11,0	1,8	20,2
Chancos up	8	180	38,8	6,9	1,0	215,3	52,8	2,9	39,7
Miraflores Down	9	228	2604,5	26,6	1,9	3482,8	118,6	9,1	189,0
Quilcay up	10	233	274,3	16,2	1,0	504,6	30,7	3,1	58,6
Olleros Down	11	248	3365,5	60,0	0,7	7129,1	107,8	11,1	113,5
Olleros Up	12	250	1778,3	267,5	1,9	5195,4	232,7	21,5	448,3
Recuay Bridge	13	255	111,0	37,7	0,6	332,8	9,1	2,9	41,4
Ticapampa Down	14	257	427,1	0,5	0,3	116,2	13,3	7,4	9,4
Ticapampa Up	15	261	116,3	3,5	0,8	373,1	16,1	1,9	9,6
Pachacoto Down	16	270	103,1	0,9	0,3	328,3	150,5	0,4	6,0
Shiqui Down Down	17	303	227,1	0,8	0,1	243,9	1,4	0,2	1,2
Shiqui Up	18	305	13,3	3,6	0,3	170,3	1,4	0,4	2,0
Rio Tuco	19	315	44,2	0,5	0,2	88,7	2,3	0,4	4,1
Raju Cutac	20	330	132,9	1,6	0,3	354,6	7,8	1,3	5,6

Tableau-A I-8 Concentration des métaux en ppb dans les sédiments en suspension dans les tributaires

Name	Pts	km	Al	As	Cd	Fe	Mn	Pb	Zn
Tablachaca Down	A	68	1932,7	35,1	1,6	3444,2	423,1	8,1	190,8
Tablachaca Up	B	68	10361,4	53,4	2,2	19903,1	436,9	17,1	238,5
Quitaraca	C	131	13261,8	0,4	0,5	7488,6	9,5	19,1	1,1
Ranrahirca	D	164	713,8	2,0	0,2	492,0	4,4	0,8	4,3
Llullan	E	165	0,0	2,8	0,7	0,0	15,6	1,8	8,9
Chancos	F	175	1434,2	14,5	1,0	2570,4	68,0	13,4	43,4
Pierina Mine 1	G	219	x	x	x	x	x	x	x
Rio Jangas	H	220	663,3	13,2	1,9	2901,2	46,8	8,9	669,7
Pierina Mine 2	I	221	71,9	0,8	0,2	308,7	69,7	0,8	4,8
Quilcay	J	232	758,1	1,2	0,2	949,1	7,7	1,5	4,5
Olleros	K	249	x	x	x	x	x	x	x
Recuay 1	L	251	x	x	x	x	x	x	x
Recuay 2	M	252	3415,8	11,0	0,2	1369,4	4,7	2,5	15,3
Recuay 3	N	255	584,4	4579,5	0,2	17426,2	2,4	15,2	4,3
Ticapampa Effluent	O	258	x	x	x	x	x	x	x
Ticapampa Stream	P	260	x	x	x	x	x	x	x
Pachacoto	Q	269	630,2	1,3	0,5	1716,0	10,7	0,7	25,0
Shiqui	R	304,5	167,9	1,6	0,2	253,2	7,5	0,6	1,9
Laguna Conacocha	S	306	86,8	3,1	0,9	208,4	45,7	1,5	4,6
Tuco Up	T	340	25,6	3,0	0,1	78,1	2,0	1,5	16,7

Tableau-A I-9 Étude temporelle. Date d'échantillonnage de l'eau à Miraflores (à la sortie d'Huaraz) et nombre de jours cumulés. Concentration des métaux en ppb. Tableau 1/2

Nb	Date	Cumulated number of days	As	Pb	Fe	Mn	Zn
1	27/09/2012	1	2,586	0,199	0,893	237,55	107,341
2	10/10/2012	14	2,003	0,195	0,571	243,883	68,543
3	12/10/2012	16	2,157	0,195	0,389	142,13	42,909
4	19/10/2012	23	2,333	0,214	7,045	235,193	251,004
5	26/10/2012	30	2,55	0,198	0,956	213,63	353,999
6	09/11/2012	45	1,75	0,198	2,867	11,625	25,89
7	16/11/2012	52	3,346	0,322	31,87	210,301	204,292
8	23/11/2012	59	1,572	0,198	2,49	157,426	233,174
9	30/11/2012	66	1,471	0,222	20,437	6,216	67,1
10	07/12/2012	73	1,803	0,224	19,496	96,964	116,11
11	14/12/2012	80	1,661	0,203	8,348	143,893	72,864
12	21/12/2012	87	1,437	0,2	1,787	115,114	110,679
13	28/12/2012	94	2,49	0,244	25,505	119,879	49,266
14	04/01/2013	101	2,193	0,249	32,935	100,316	37,287
15	11/01/2013	108	1,498	0,207	4,373	103,025	31,105
16	08/02/2013	136	1,628	0,231	39,988	64,601	54,611
17	15/02/2013	143	1,783	0,216	17,833	6,677	58,75
18	22/02/2013	150	2,966	0,349	67,6	74,604	43,304
19	01/03/2013	157	3,046	0,294	49,172	74,912	44,638
20	08/03/2013	164	2,497	0,373	68,591	135,806	40,574
21	15/03/2013	171	2,519	0,283	51,861	1,693	20,426
22	22/03/2013	178	4,43	0,20	51,84	69,46	97,62
23	10/05/2013	228	2,90	0,08	34,40	175,84	591,82
24	17/05/2013	235	2,12	0,05	36,07	129,54	105,18
25	24/05/2013	242	1,92	0,04	29,05	0,37	10,39
26	31/05/2013	249	1,99	0,06	32,84	0,66	12,12
27	07/06/2013	256	2,97	0,07	35,06	136,67	71,01
28	21/06/2013	270	2,90	0,16	37,15	128,54	52,58

Tableau-A I-10 Étude temporelle suite. Date d'échantillonnage de l'eau à Miraflores (à la sortie d'Huaraz) et nombre de jours cumulés. Concentration des métaux en ppb. Tableau 2/2

Nb	Date	Cumulated number of days	As	Pb	Fe	Mn	Zn
29	05/07/2013	284	3,80	0,07	39,40	143,62	72,44
30	12/07/2013	291	4,32	0,06	44,57	121,81	208,31
31	31/07/2013	310	3,40	0,05	37,71	0,21	5,07
32	12/08/2013	322	2,12	0,03	34,05	0,55	8,87
33	19/08/2013	329	1,16	0,05	32,83	0,57	12,60
34	23/08/2013	334	1,44	0,03	35,90	197,35	64,84
35	29/08/2013	340	2,04	0,03	33,69	2,33	14,90
36	06/09/2013	347	1,89	0,03	36,75	195,99	50,93
37	13/09/2013	354	1,55	0,04	32,62	198,80	58,72
38	20/09/2013	361	1,17	0,03	36,08	217,00	61,94
39	27/09/2013	368	2,16	0,05	43,96	0,85	11,48
40	04/10/2013	375	1,85	0,04	34,25	172,90	225,76

Tableau-A I-11 Résultats du protocole séquentiel, étape 1, phase soluble à l'eau. Les numéros correspondent aux points échantillonnés dans le Rio Santa et les lettres aux tributaires. Les résultats sont exprimés en mg/kg

Name	Pts	Al	As	Cd	Fe	Mn	Pb	Zn
Outlet	1	38,63	0,69	0,00	33,98	9,10	0,17	1,14
Quebrada	3	34,01	0,17	0,02	13,50	11,28	0,10	1,13
Pueblo Libre	6	105,08	4,27	0,05	82,09	10,05	0,81	7,33
Puente Horno	7	90,73	2,78	0,07	113,58	7,45	1,34	10,75
Chancos up	8	42,03	2,80	0,07	30,53	17,59	0,50	3,70
Miraflores Down	9	52,09	3,55	0,02	27,03	6,82	0,23	1,67
Quilcay up	10	10,51	0,84	0,08	19,21	11,00	0,12	5,96
Olleros down	11	96,43	6,49	0,10	196,13	19,27	1,12	10,68
Ticapampa down	14	198,60	31,60	0,54	555,15	65,73	7,63	91,91
Pachacoto down	16	140,86	1,77	0,05	467,43	22,72	0,47	5,48
Raju Cutac	20	39,33	1,11	0,01	23,08	3,43	0,61	0,89
Tablacahca down	B	24,38	0,33	0,02	31,14	7,02	0,12	0,83
Quitarasca	C	30,75	0,11	0,01	15,49	6,42	0,06	0,43
Llulan	E	116,57	1,27	0,03	69,98	22,19	0,57	4,03
Chancos	F	189,76	0,53	0,04	133,51	7,92	0,44	5,06
Baric 2	G	91,08	1,46	0,04	121,43	21,46	1,56	4,57
Rio Jangas	H	62,84	2,74	0,15	97,31	9,61	2,72	19,09
Quilcay	J	10,29	0,05	0,05	3,28	32,28	0,07	2,17
Olleros	K	455,19	0,42	0,05	214,87	53,72	0,40	5,31
Pierina mine 2	M	84,59	0,42	1,14	3,42	176,62	0,28	218,94
CN mine water	N	578,19	40,31	8,05	136,79	572,76	6,75	1336,11
Ticapampa Effluent	O	11,71	152,40	2,13	143,78	54,97	8,57	427,11
Ticapampa Stream	P	55,73	259,20	0,15	137,02	3,93	19,70	14,92
Lag Conococha	S	41,51	23,42	0,03	159,81	19,31	0,96	1,84
Tuco up	T	64,28	1,30	0,05	102,86	11,14	1,48	20,60

Tableau-A I-12 Résultats du protocole séquentiel, étape 2, phase carbonatée. Les numéros correspondent aux points échantillonnés dans le Rio Santa et les lettres aux tributaires. Les résultats sont exprimés en mg/kg

Name	Pts	Al	As	Cd	Fe	Mn	Pb	Zn
Outlet	1	491,46	2,69	0,75	149,53	396,18	3,05	86,21
Quebrada	3	359,51	2,17	0,54	63,57	156,67	1,74	78,56
Pueblo Libre	6	1135,89	6,35	2,30	309,06	820,53	18,88	416,20
Puente Horno	7	3508,69	8,26	5,49	715,15	902,47	56,13	1107,43
Chancos up	8	1356,14	4,43	3,45	588,14	1157,67	36,55	557,59
Miraflores Down	9	837,63	5,19	1,91	194,77	490,26	15,57	233,48
Quilcay up	10	2546,10	10,18	2,75	1788,40	385,06	16,48	490,71
Olleros down	11	1097,54	6,39	1,55	1287,35	371,25	19,33	256,53
Ticapampa down	14	2498,46	17,29	5,07	3230,28	888,40	87,46	981,49
Pachacoto down	16	3618,95	1,02	1,82	2368,18	742,44	5,47	253,30
Raju Cutac	20	432,52	2,67	0,25	237,21	414,04	46,08	91,52
Tablacahca down	B	332,53	3,98	0,45	91,92	197,87	1,04	61,45
Quitarasca	C	417,27	0,94	0,05	126,78	116,96	0,53	11,81
Llulan	E	3366,67	6,07	0,70	216,09	445,02	15,48	179,56
Chancos	F	248,31	2,95	1,15	34,90	323,02	1,50	179,56
Baric 2	G	480,22	1,05	2,58	301,84	1177,74	20,34	214,04
Rio Jangas	H	2132,88	2,38	28,16	2255,94	891,92	128,86	3737,58
Quilcay	J	2343,71	0,55	0,16	64,18	111,09	6,06	28,17
Olleros	K	705,70	4,91	0,03	4482,63	17,97	2,16	2,88
Pierina mine 2	M	342,28	2,54	0,60	569,06	123,08	9,10	101,54
CN mine water	N	6304,52	218,23	12,64	1531,15	199,39	180,01	964,37
Ticapampa Effluent	O	515,74	217,50	21,43	1184,68	213,54	65,08	970,26
Ticapampa Stream	P	290,25	264,69	10,32	645,50	137,00	689,45	814,33
Lag Conococha	S	281,33	32,60	1,00	825,36	1522,65	3,72	131,14
Tuco up	T	1127,68	1,40	6,55	685,24	1225,31	71,02	2880,39

Tableau-A I-13 Résultats du protocole séquentiel, étape 3, phase oxydée. Les numéros correspondent aux points échantillonnés dans le Rio Santa et les lettres aux tributaires. Les résultats sont exprimés en mg/kg

Name	Pts	Al	As	Cd	Fe	Mn	Pb	Zn
Outlet	1	283,82	1,50	0,20	1773,63	193,90	3,76	27,95
Quebrada	3	193,77	0,56	0,18	523,05	159,95	2,39	19,99
Pueblo Libre	6	427,59	7,98	0,20	2533,07	118,99	10,95	70,92
Puente Horno	7	659,58	5,71	0,60	5884,62	203,09	27,74	289,95
Chancos up	8	463,21	3,90	0,40	3985,82	1004,44	29,98	111,23
Miraflores Down	9	399,70	2,34	0,23	2229,67	280,34	12,09	65,70
Quilcay up	10	688,09	3,12	0,32	4475,04	116,69	5,41	164,10
Olleros down	11	639,14	3,17	0,27	5697,17	180,02	10,82	101,60
Ticapampa down	14	966,63	13,04	0,93	12774,02	905,07	28,39	318,04
Pachacoto down	16	1157,44	1,07	0,49	8762,44	1153,73	2,69	94,88
Raju Cutac	20	212,29	2,65	0,12	1330,60	117,23	29,30	25,46
Tablachahca down	B	273,02	1,64	0,21	1031,72	179,69	2,26	22,05
Quitarasca	C	133,86	1,12	0,05	249,53	106,38	0,73	3,62
Llulan	E	744,14	3,46	0,11	1696,42	90,13	10,83	47,84
Chancos	F	280,79	1,05	0,22	773,51	379,04	5,35	41,92
Baric 2	G	501,98	1,30	0,28	3954,71	406,65	18,89	50,64
Rio Jangas	H	568,65	0,84	3,32	14684,63	2320,64	190,44	655,00
Quilcay	J	913,24	0,61	0,08	1079,16	156,67	7,45	10,14
Olleros	K	185,39	0,96	0,12	32857,97	13,74	0,49	1,66
Pierina mine 2	M	567,66	6,44	0,14	3664,37	141,40	8,41	78,34
CN mine water	N	1759,07	364,66	4,12	23308,33	268,83	53,99	407,78
Ticapampa Effluent	O	216,62	3677,51	7,22	10561,00	172,56	19,03	294,53
Ticapampa Stream	P	310,05	2229,92	1,54	6566,10	48,73	472,20	279,58
Lag Conococha	S	188,42	167,82	0,31	8670,19	196,65	4,24	31,77
Tuco up	T	449,74	1,08	1,74	7657,45	1305,76	82,07	532,66

Tableau-A I-14 Résultats du protocole séquentiel, étape 1, phase organique. Les numéros correspondent aux points échantillonnés dans le Rio Santa et les lettres aux tributaires. Les résultats sont exprimés en mg/kg

Name	Pts	Al	As	Cd	Fe	Mn	Pb	Zn
Outlet	1	1874,18	85,80	0,28	7205,69	67,59	11,25	52,00
Quebrada	3	1757,81	13,15	0,25	5265,97	62,53	10,65	40,42
Pueblo Libre	6	3545,78	55,56	0,30	7407,11	75,91	35,27	76,53
Puente Horno	7	4484,79	153,42	0,81	15148,38	124,25	96,43	273,70
Chancos up	8	2506,13	51,61	0,43	8785,45	103,51	47,22	110,94
Miraflores								
Down	9	2191,23	80,21	0,25	5594,87	62,80	20,22	64,10
Quilcay up	10	2779,24	139,40	0,32	10530,08	76,69	24,47	172,40
Olleros down	11	3124,69	296,56	0,31	15119,66	113,44	65,20	110,41
Ticapampa								
down	14	4152,41	723,01	1,06	24698,47	181,23	143,27	335,44
Pachacoto down	16	4264,80	37,99	0,37	24640,94	128,98	30,17	108,44
Raju Cutac	20	3226,69	46,84	1,14	10495,83	96,79	44,73	388,34
Tablachca								
down	B	2375,33	33,44	0,34	8583,11	80,29	11,08	39,41
Quitarasca	C	2187,29	2,74	0,11	4451,61	146,18	1,56	25,66
Llulan	E	4283,50	37,56	0,24	5774,23	111,87	49,58	109,22
Chancos	F	4069,25	21,47	0,29	9098,77	73,19	18,60	65,00
Baric 2	G	3919,60	26,85	0,37	7147,73	100,24	42,62	69,06
Rio Jangas	H	3154,66	131,89	0,87	14826,20	163,72	248,16	396,57
Quilcay	J	4295,73	11,77	0,18	5134,03	61,78	24,75	36,42
Olleros	K	1743,77	112,86	0,26	173423,48	33,31	7,06	16,11
Pierina mine 2	M	2792,86	110,76	0,20	7521,61	61,57	43,70	85,17
CN mine water	N	12497,26	44621,57	6,27	125082,27	309,31	1766,0	1035,5
Ticapampa								
Effluent	O	1402,06	16997,82	9,02	32786,16	89,25	814,16	363,17
Ticapampa								
Stream	P	2914,11	3919,40	1,61	12702,11	117,90	1784,9	262,20
Lag Conococha	S	3224,27	617,11	0,39	16634,98	77,42	84,88	97,15
Tuco up	T	2864,21	80,54	1,14	19135,53	143,26	135,46	511,97

Tableau-A I-15 Résultats du protocole séquentiel, étape 5, phase sulfurée. Les numéros correspondent aux points échantillonnés dans le Rio Santa et les lettres aux tributaires. Les résultats sont exprimés en mg/kg

Name	Pts	Al	As	Cd	Fe	Mn	Pb	Zn
Outlet	1	3717,43	28,79	0,14	12242,63	103,39	7,06	46,61
Quebrada	3	1589,10	11,53	0,09	7844,79	57,35	4,47	21,80
Pueblo Libre	6	2980,98	14,59	0,08	6654,27	46,76	8,88	23,36
Puente Horno	7	5804,05	47,11	0,16	13321,99	94,64	20,62	102,03
Chancos up	8	3465,00	26,69	0,13	9008,08	84,10	14,02	47,50
Miraflores Down	9	4291,85	24,51	0,12	9773,51	105,32	9,74	41,38
Quilcay up	10	4886,41	40,36	0,10	10690,83	109,93	8,99	71,46
Olleros down	11	5317,87	193,50	0,10	14671,11	77,83	34,53	53,25
Ticapampa down	14	4849,04	217,67	0,20	12271,97	71,18	84,85	81,95
Pachacoto down	16	4755,70	28,08	0,12	13450,44	83,33	7,68	70,17
Raju Cutac	20	2601,94	24,55	0,55	8133,97	63,76	4,46	242,97
Tablachahca down	B	3823,03	40,66	0,13	16731,84	71,48	7,64	34,89
Quitarasca	C	827,36	0,96	0,03	1819,96	38,39	0,19	8,06
Llulan	E	3103,30	8,77	0,07	5519,66	57,75	9,95	65,18
Chancos	F	2861,19	13,16	0,05	9605,24	34,40	4,09	18,65
Baric 2	G	5230,85	21,96	0,12	13091,04	109,00	66,15	51,35
Rio Jangas	H	6026,92	113,86	0,29	17012,91	158,42	155,47	170,33
Quilcay	J	8607,63	19,48	0,10	19630,79	82,36	9,42	42,87
Olleros	K	3897,97	600,31	0,14	90834,04	55,74	2,40	23,35
Pierina mine 2	M	5174,96	138,35	0,09	17638,51	77,33	95,34	52,13
CN mine water	N	4355,00	21849,41	0,58	93825,11	140,96	479,05	183,79
Ticapampa Effluent	O	2404,97	7796,77	1,28	18644,79	59,99	2883,34	216,18
Ticapampa Stream	P	4170,43	3925,71	0,62	15120,36	69,50	1649,82	193,97
Lag Conococha	S	2367,01	52,50	0,12	4047,65	21,06	11,80	49,93
Tuco up	T	4948,11	90,18	0,39	23338,84	103,96	10,65	307,11

ANNEXE II

EXTRACTION PROTOCOLS

This section provides descriptions and details about the total digestion to matrix protocol (TDM) and the sequential digestion to matrix protocol (SDM).

TDM

Step 1 (oxidisable). 50 mg of samples were first put into 15 mL HDPE vials. Then 1 mL of 8.8M hydrogen peroxide were added, warmed at 85 °C and evaporated until almost dry. This was repeated four times.

Step 2 (mineral fraction). 1mL of 8N nitric acid was added to the tube and heated at 85 °C until the mixture was almost dry. A second 1mL of 8N nitric acid was then added to tubes, shaken for 2h at 280rpm, and then centrifuged. The residue was rinsed 3 times with 8N nitric acid. Supernatants were removed and mixed with the previous solution and put into 15 mL tubes. Solutions were then diluted with nanopure water to 2% nitric acid (v/v) ready for analysis.

SDM

Step 1 (Exchangeable). 10 mL of Milli Q water was added to 50 mg of sediments in a 50mL HDPE vial. Tubes were then shaken at 280rpm in an Infors HT Ecotron at air temperature. After 16h, the tube was centrifuged at 3000rpm (Davutluoglu et al., 2011) for 20 min and rinsed 3 times with 2mL of Milli Q water. Supernatants were removed and put into 15mL tubes ready for analysis and residues were dried at 40 °C.

Step 2 (Carbonatic phase). 10 mL 0.11 mol.l⁻¹ acetic acid (Arain et al., 2008) was added to the residue and the tube was shaken for 16h at 280rpm, centrifuged at 3000rpm, rinsed 3 times with acetic acid 0.11 mol.l⁻¹. Supernatants were removed and put into a 15 mL tube ready for analysis and residues were dried at 40 °C.

Step 3 (Reducible). 10mL of hydroxylammonium chloride 0.1M was added to the residue (Brunel, 2005). Tubes were then shaken at 280 rpm at air temperature. After 16h, the tube was centrifuged at 3000rpm for 20 min and rinsed 3 times with 2mL of hydroxylammonium chloride 0.1M. Supernatants were removed and put into a 15mL tube ready for analysis and residues were dried at 40 °C.

Step 4 (oxidisable). 1mL of 8.8M hydrogen peroxide (Mester et al., 1997) was added to the residue, and then warmed up on a hotplate at 85 °C until the solution was almost dry. This was repeated four times. After cooling, 10mL of ammonium acetate, previously acidified to pH 2 with nitric acid, was added and tubes were then shaken at 280rpm at air temperature. After 16 h, the tube was centrifuged at 3000rpm for 20 min and rinsed 3 times with 2mL of ammonium acetate 1M. Supernatants were removed and put into a 15mL tube ready for analysis and residues were dried at 40 °C.

Step 5 (sulfur). 1 mL of 8N nitric acid (Salvarredy-Aranguren et al., 2008) was added to the residue and evaporated at 85 °C until almost dry. 1 mL more of nitric acid was then added, shaken for 2h at 280rpm, centrifuged, rinsed 3 times with 8N nitric acid, and diluted with MilliQ water to 2% nitric acid (v/v), ready to be analysed.

LISTE DE RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Ackermann, F. 1980. « A procedure for correcting the grain size effect in heavy metal analyses of estuarine and coastal sediments ». *Environmental Technology Letters*, vol. 1, n° 11, p. 518-527.
- Ames, A, S Dolores, A Valverde, C Evangelista, D Javier, W Ganwini et J Zuniga. 1989. « Glacier inventory of Peru, Part I ». *Hidrandina SA Unit of Glaciology and Hydrology, Huaraz, Peru*.
- Andez-López, Carmen, Ángel Faz Cano, Joselito M Arocena et Alberto Alcolea. 2014. « Elemental and mineral composition of salts from selected natural and mine-affected areas in the Poopó and Uru-Uru lakes (Bolivia) ». *Journal of Great Lakes Research*, vol. 40, n° 4, p. 841-850.
- Angove, Michael J, Bruce B Johnson et John D Wells. 1998. « The influence of temperature on the adsorption of cadmium (II) and cobalt (II) on kaolinite ». *Journal of colloid and interface science*, vol. 204, n° 1, p. 93-103.
- Araín, M. B., T. G. Kazi, M. K. Jamali, N. Jalbani, H. I. Afridi et J. A. Baig. 2008. « Speciation of heavy metals in sediment by conventional, ultrasound and microwave assisted single extraction methods: a comparison with modified sequential extraction procedure ». *J Hazard Mater*, vol. 154, n° 1-3, p. 998-1006.
- Aranguren, M. 2008. « Contamination en métaux lourds des eaux de surface et des sédiments du Val de Milluni (Andes Boliviennes) par des déchets miniers. Approches géochimique, minéralogique et hydrochimique ». Université Toulouse III - Paul Sabatier.
- Baraer, Michel, Bryan G Mark, Jeffrey M McKENZIE, Thomas Condom, Jeffrey Bury, Kyung-In Huh, Cesar Portocarrero, Jesús Gómez et Sarah Rathay. 2012. « Glacier recession and water resources in Peru's Cordillera Blanca ». *Journal of Glaciology*, vol. 58, n° 207, p. 134-150.
- Baranwal, Arun K, et Sunit C Singhi. 2003. « Acute iron poisoning: management guidelines ». *Indian pediatrics*, vol. 40, n° 6, p. 534-540.
- Barrick. 2014. « Pierina mine ». En ligne. < <http://www.barrick.com/operations/peru/pierina/-default.aspx> >. Consulté le 2 novembre 2015
- Bartoli, G., S. Papa, E. Sagnella et A. Fioretto. 2012. « Heavy metal content in sediments along the Calore river: relationships with physical-chemical characteristics ». *J Environ Manage*, vol. 95 Suppl, p. S9-14.

- Bäthe, Jürgen, et Eckhard Coring. 2011. « Biological effects of anthropogenic salt-load on the aquatic fauna: a synthesis of 17 years of biological survey on the rivers Werra and Weser ». *Limnologia-Ecology and Management of Inland Waters*, vol. 41, n° 2, p. 125-133.
- Benin, A. L., J. D. Sargent, M. Dalton et S. Roda. 1999. « High concentrations of heavy metals in neighborhoods near ore smelters in northern Mexico ». *Environmental Health Perspectives*, vol. 107, n° 4, p. 279-284.
- Bennet, H. 1986. *Concise Chemical and Technical Dictionary, 4th enlarged ed.* . London: Edward Arnold, 1271 p.
- Bjerrum, N. 1936. *Bjerrum's Inorganic Chemistry, 3rd Danish ed.* London : Heinemann, 317 p.
- Bradl, H. B. 2005. « Chapter 1 Sources and origins of heavy metals ». In *Interface Science and Technology*, sous la dir. de Bradl, H. B. Vol. Volume 6, p. 1-27. Elsevier. En ligne. < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1573428505800201> >. Consulté le 2 octobre 2015.
- Bradl, H., C. Kim, U. Kramar et D. StÜben. 2005. « Chapter 2 Interactions of heavy metals ». In *Interface Science and Technology*, sous la dir. De Bradl, H. B. Vol. Volume 6, p. 28-164. Elsevier. En ligne. < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1573428505800213> >. Consulté le 10 octobre 2015.
- Brunel, C. 2005. « Dynamique Des Elements Traces Metalliques (Pb, Zn Et Cd) Sur Un Petit Bassin Versant Contamine Par Des Dechets Miniers – Cas Du Bassin Versant Amont Du Lez (Ariege, Pyrenees) ». Thèse de doctorat, Universite Toulouse III - Paul Sabatier, 315 p.
- Bundschuh, J., M. I. Litter, F. Parvez, G. Roman-Ross, H. B. Nicolli, J. S. Jean, C. W. Liu, D. Lopez, M. A. Armienta, L. R. Guilherme, A. G. Cuevas, L. Cornejo, L. Cumbal et R. Toujaguez. 2012. « One century of arsenic exposure in Latin America: a review of history and occurrence from 14 countries ». *Sci Total Environ*, vol. 429, p. 2-35.
- Burns, Patrick, et Anne Nolin. 2014. « Using atmospherically-corrected Landsat imagery to measure glacier area change in the Cordillera Blanca, Peru from 1987 to 2010 ». *Remote Sensing of Environment*, vol. 140, p. 165-178.
- Bury, J., B. G. Mark, M. Carey, K. R. Young, J. M. McKenzie, M. Baraer, A. French et M. H. Polk. 2013. « New Geographies of Water and Climate Change in Peru: Coupled Natural and Social Transformations in the Santa River Watershed ». *Annals of the Association of American Geographers*, vol. 103, n° 2, p. 363-374.

- Bury, Jeffrey T, Bryan G Mark, Jeffrey M McKenzie, Adam French, Michel Baraer, Kyung In Huh, Marco Alfonso Zapata Luyo et Ricardo Jesús Gómez López. 2011. « Glacier recession and human vulnerability in the Yanamarey watershed of the Cordillera Blanca, Peru ». *Climatic Change*, vol. 105, n° 1-2, p. 179-206.
- Callender, E. 2003. « Heavy metals in the environment-historical trends ». *Treatise on geochemistry*, vol. 9, p. 67-105.
- Carey, M., M. Baraer, B. G. Mark, A. French, J. Bury, K. R. Young et J. M. McKenzie. 2014. « Toward hydro-social modeling: Merging human variables and the social sciences with climate-glacier runoff models (Santa River, Peru) ». *Journal of Hydrology*, vol. 518, n° PA, p. 60-70.
- Chary, N Sridhara, CT Kamala et D Samuel Suman Raj. 2008. « Assessing risk of heavy metals from consuming food grown on sewage irrigated soils and food chain transfer ». *Ecotoxicology and environmental safety*, vol. 69, n° 3, p. 513-524.
- Dallinger, Reinhard, F Prosi, H Segner et H Back. 1987. « Contaminated food and uptake of heavy metals by fish: a review and a proposal for further research ». *Oecologia*, vol. 73, n° 1, p. 91-98.
- Davutluoglu, Orkun, Galip Seckin, Cagatayhan Ersu, Turan Yilmaz et Bulent Sari. 2011. « Heavy metal content and distribution in surface sediments of the Seyhan River, Turkey ». *Journal of environmental management*, vol. 92, n° 9, p. 2250-2259.
- De-Groot, A. J., K. H. Zschuppel et W. Salomons. 1982. « Standardization of methods of analysis for heavy metals in sediments ». *Hydrobiologia*, vol. 91, n° 1, p. 689-695.
- De-Popovici, G.C. 2012. *Estudio Hidrobiológico en la Cuenca Superior del Río Santa, Ancash-Perú*.
- Denimal, Sophie, Catherine Bertrand, Jacques Mudry, Yves Paquette, Magalie Hochart et Marc Steinmann. 2005. « Evolution of the aqueous geochemistry of mine pit lakes—Blanzey—Montceau-les-Mines coal basin (Massif Central, France): origin of sulfate contents; effects of stratification on water quality ». *Applied Geochemistry*, vol. 20, n° 5, p. 825-839.
- Di Giuseppe, Dario, Gianluca Bianchini, Livia Vittori Antisari, Annalisa Martucci, Claudio Natali et Luigi Beccaluva. 2014. « Geochemical characterization and biomonitoring of reclaimed soils in the Po River Delta (Northern Italy): implications for the agricultural activities ». *Environmental monitoring and assessment*, vol. 186, n° 5, p. 2925-2940.
- Dittmar, Thorsten. 2004. « Hydrochemical processes controlling arsenic and heavy metal contamination in the Elqui river system (Chile) ». *Science of the total environment*, vol. 325, n° 1, p. 193-207.

- Dold, Bernhard, et Lluís Fontboté. 2002. « A mineralogical and geochemical study of element mobility in sulfide mine tailings of Fe oxide Cu–Au deposits from the Punta del Cobre belt, northern Chile ». *Chemical Geology*, vol. 189, n° 3, p. 135-163.
- Dragun, Zrinka, Vibor Roje, Nevenka Mikac et Biserka Raspor. 2009. « Preliminary assessment of total dissolved trace metal concentrations in Sava River water ». *Environmental monitoring and assessment*, vol. 159, n° 1, p. 99-110.
- Duarte, B, et I Caçador. 2012. « Particulate metal distribution in Tagus estuary (Portugal) during a flood episode ». *Marine pollution bulletin*, vol. 64, n° 10, p. 2109-2116.
- Dudka, S, et WP Miller. 1999. « Accumulation of potentially toxic elements in plants and their transfer to human food chain ». *Journal of Environmental Science & Health Part B*, vol. 34, n° 4, p. 681-708.
- Dudka, S, M Piotrowska, A Chlopecka et T Witek. 1995. « Trace metal contamination of soils and crop plants by the mining and smelting industry in Upper Silesia, South Poland ». *Journal of Geochemical Exploration*, vol. 52, n° 1, p. 237-250.
- Environment Canada and Ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs du Québec. 2007. *Critères pour l'évaluation de la qualité des sédiments au Québec et cadres d'application : prévention, dragage et restauration*. 39 p.
- Facundo, MA Jara. 2011. « Extracción química secuencial de metales pesados en el estudio de alteración química de relaves de mina en Ticapampa (Huaraz, Perú) ». *Boletín Geológico y Minero*, vol. 122, n° 2, p. 221-234.
- Fatoki, OS, N Lujiza et AO Ogunfowokan. 2002. « Trace metal pollution in Umtata River ». *Water SA*, vol. 28, n° 2, p. 183-190.
- Fernandez, A., B.G. Mark et O. Wigmore. 2012. « Unpublished data ».
- Filgueiras, Ana V, I Lavilla et Carlos Bendicho. 2002. « Chemical sequential extraction for metal partitioning in environmental solid samples ». *Journal of Environmental Monitoring*, vol. 4, n° 6, p. 823-857.
- Flanagan, Sara V, Richard B Johnston et Yan Zheng. 2012. « Arsenic in tube well water in Bangladesh: health and economic impacts and implications for arsenic mitigation ». *Bulletin of the World Health Organization*, vol. 90, n° 11, p. 839-846.
- Fortner, Sarah K., Bryan G. Mark, Jeffrey M. McKenzie, Jeffrey Bury, Annette Trierweiler, Michel Baraer, Patrick J. Burns et LeeAnn Munk. 2011. « Elevated stream trace and minor element concentrations in the foreland of receding tropical glaciers ». *Applied Geochemistry*, vol. 26, n° 11, p. 1792-1801.

- Gäbler, Hans-Eike. 1997. « Mobility of heavy metals as a function of pH of samples from an overbank sediment profile contaminated by mining activities ». *Journal of Geochemical Exploration*, vol. 58, n° 2–3, p. 185-194.
- Gaillardet, J, J Viers et B Dupré. 2003. « Trace elements in river waters ». *Treatise on geochemistry*, vol. 5, p. 225-272.
- Gaines, P. 2014. « Mercury Chemical Stability ». En ligne. < <http://www.inorganic-ventures.com/mercury-chemical-stability> >. Consulté le 16 novembre 2015.
- Gaita, Amilcare. 2013. *Estudio de tendencias en cuenca río Santa*. « Unpublished data »
- Galewski, N. 2010. « Campesino Community Participation in Watershed Management ». Mémoire de maîtrise, Georgia Institute of Technology, 150 p.
- Gammons, C., D. Nimick, S. Parker, D. Snyder, R. McCleskey, R. Amils et S. Poulson. 2008. « Photoreduction fuels biogeochemical cycling of iron in Spain's acid rivers ». *Chemical Geology*, vol. 252, n° 3-4, p. 202-213.
- García-Criado, F, A Tomé, FJ Vega et C Antolin. 1999. « Performance of some diversity and biotic indices in rivers affected by coal mining in northwestern Spain ». *Hydrobiologia*, vol. 394, p. 209-217.
- Giovanni, Melissa K, Brian K Horton, Carmala N Garzione, Brendan McNulty et Marty Grove. 2010. « Extensional basin evolution in the Cordillera Blanca, Peru: Stratigraphic and isotopic records of detachment faulting and orogenic collapse in the Andean hinterland ». *Tectonics*, vol. 29, n° 6.
- Gleyzes, Christine, Sylvaine Tellier et Michel Astruc. 2002. « Fractionation studies of trace elements in contaminated soils and sediments: a review of sequential extraction procedures ». *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, vol. 21, n° 6, p. 451-467.
- Godt, Johannes, Franziska Scheidig, Christian Grosse-Siestrup, Vera Esche, Paul Brandenburg, Andrea Reich et David A Groneberg. 2006. « The toxicity of cadmium and resulting hazards for human health ». *J Occup Med Toxicol*, vol. 1, n° 22, p. 1-6.
- Goetsch, P-A, et CG Palmer. 1997. « Salinity tolerances of selected macroinvertebrates of the Sabie River, Kruger National Park, South Africa ». *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, vol. 32, n° 1, p. 32-41.
- Goldberg, Sabine. 1986. « Chemical modeling of arsenate adsorption on aluminum and iron oxide minerals ». *Soil Science Society of America Journal*, vol. 50, n° 5, p. 1154-1157.

- Griffith, Michael B, Susan B Norton, Laurie C Alexander, Amina I Pollard et Stephen D LeDuc. 2012. « The effects of mountaintop mines and valley fills on the physicochemical quality of stream ecosystems in the central Appalachians: a review ». *Science of the Total Environment*, vol. 417, p. 1-12.
- Guilarte, Tomás R. 2010. « Manganese and Parkinson's disease: a critical review and new findings ». *Environmental health perspectives*, p. 1071-1080.
- Gurmendi, AC. 2012. *2012 Minerals Yearbook - The Mineral Industry of Peru*. USGS. En ligne. < <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/country/2012/myb3-2012-pe.pdf> >. Consulté le 12 Novembre 2015.
- Hall, S., J. Chakraborty et R. Ruch. 1996. « *Chemical Exposure and Toxic Responses* ». 288 p. Raton, Fl. (USA) : CRC Press.
- Hamzeh, M., B. Ouddane, M. El-Daye et J. Halwani. 2013. « Profile of trace metals accumulation in core sediment from Seine river estuary (docks basin) ». *Environmental Technology (United Kingdom)*, vol. 34, n° 9, p. 1107-1116.
- Hancock, GR, A Wright et H De Silva. 2005. « Long-term final void salinity prediction for a post-mining landscape in the Hunter Valley, New South Wales, Australia ». *Hydrological processes*, vol. 19, n° 2, p. 387-401.
- Hem, John David. 1985. *Study and interpretation of the chemical characteristics of natural water*, vol 2254, 3^e éd. Alexandria : Department of the Interior, US Geological Survey, 265 p.
- Hendricks, J. 2008. *Adaptacion de la Gestion de Recursos Hidricos e la Cuenca del Rio Santa: Desarrollando Capacidades ante la Incidencia del Cambio Climatico*. Coll. « Programa Agua Santa »: International Union for the Conservation of Nature, Lima. IUCN, 5 juin 2008.
- Herlihy, AlanT, PhilipR Kaufmann, MarkE Mitch et DouglasD Brown. 1990. « Regional estimates of acid mine drainage impact on streams in the mid-atlantic and Southeastern United States ». *Water, Air, and Soil Pollution*, vol. 50, n° 1-2, p. 91-107.
- Järup, L. 2003. « Hazards of heavy metal contamination ». *British Medical Bulletin*, vol. 68, p. 167-182.
- Jones, Clain A, David A Nimick et R Blaine McCleskey. 2004. « Relative effect of temperature and pH on diel cycling of dissolved trace elements in Prickly Pear Creek, Montana ». *Water, Air, and Soil Pollution*, vol. 153, n° 1-4, p. 95-113.

- Kapaj, Simon, Hans Peterson, Karsten Liber et Prosun Bhattacharya. 2006. « Human health effects from chronic arsenic poisoning—a review ». *Journal of Environmental Science and Health Part A*, vol. 41, n° 10, p. 2399-2428.
- Kaser, G., I. Juen, C. Georges, J. Gómez et W. Tamayo. 2003. « The impact of glaciers on the runoff and the reconstruction of mass balance history from hydrological data in the tropical Cordillera Bianca, Perú ». *Journal of Hydrology*, vol. 282, n° 1-4, p. 130-144.
- Kaser, Georg, Alcides Ames et Marino Zamora. 1990. « Glacier fluctuations and climate in the Cordillera Blanca, Peru ». *Ann. Glaciol*, vol. 14, p. 136-140.
- Kaser, Georg, et Christian Georges. 1999. « On the mass balance of low latitude glaciers with particular consideration of the Peruvian Cordillera Blanca ». *Geografiska Annaler: Series A, Physical Geography*, vol. 81, n° 4, p. 643-651.
- Kloke, A, DR Sauerbeck et H Vetter. 1984. « The contamination of plants and soils with heavy metals and the transport of metals in terrestrial food chains ». In *Changing metal cycles and human health*. Springer : Berlin Heidelberg, p. 113-141
- Kosich, Dorothy. 2011. « Ancash Region is Peru's top copper and zinc miner ». En ligne. <http://www.mineweb.com/archive/ancash-region-is-perus-top-copper-and-zinc-miner/>. Consulté le 8 novembre 2015.
- Laperche V., Bodéan F., Dictor M.C. et Baranger Ph., 2003. « Guide méthodologique de l'arsenic, appliqué à la gestion des sites et sols pollués ». BRGM/RP-52066-FR, 90 p.
- Laubacher, Gérard. 1978. *Géologie de la Cordillère orientale et de l'Altiplano au nord et nord-ouest du lac Titicaca (Pérou)*, 3. IRD Editions : Paris, 505 p.
- Lee, Giehyeon, Jerry M Bigham et Gunter Faure. 2002. « Removal of trace metals by coprecipitation with Fe, Al and Mn from natural waters contaminated with acid mine drainage in the Ducktown Mining District, Tennessee ». *Applied Geochemistry*, vol. 17, n° 5, p. 569-581.
- Li, Haiyan, Anbang Shi, Mingyi Li et Xiaoran Zhang. 2013. « Effect of pH, temperature, dissolved oxygen, and flow rate of overlying water on heavy metals release from storm sewer sediments ». *Journal of Chemistry*, vol. 2013.
- Licata, P, D Trombetta, M Cristani, F Giofre, D Martino, M Calo et F Naccari. 2004. « Levels of “toxic” and “essential” metals in samples of bovine milk from various dairy farms in Calabria, Italy ». *Environment International*, vol. 30, n° 1, p. 1-6.

- Lodenius, Martin, et Olaf Malm. 1998. « Mercury in the Amazon ». In *Reviews of Environmental contamination and Toxicology*. Springer : New-York, p. 25-52.
- Lofts, S., P. M. Chapman, R. Dwyer, M. J. McLaughlin, I. Schoeters, S. C. Sheppard, W. J. Adams, B. J. Alloway, P. M. C. Antunes, P. G. C. Campbell, B. Davies, F. Degryse, W. De Vries, K. J. Farley, R. G. Garrett, A. Green, B. J. Groenenberg, B. Hale, M. Harrass, W. H. Hendershot, A. Keller, R. Lanno, T. Liang, W. X. Liu, Y. Ma, C. Menzie, S. W. Moolenaar, W. Piatkiewicz, C. Reimann, J. S. Rieuwerts, R. C. Santore, S. Sauvé, G. Schuetze, C. Schlegel, J. Skeaff, E. Smolders, S. Tao, J. Wilkins et F. J. Zhao. 2007. « Critical loads of metals and other trace elements to terrestrial environments ». *Environmental Science and Technology*, vol. 41, n° 18, p. 6326-6331.
- Lottermoser, Bernd G. 2010. « Introduction to Mine Wastes ». In *Mine Wastes*. Springer : Berlin Heidelberg, 1-41 p.
- Lourinho-Cabana, B., L. Lesven, A. Charriau, G. Billon, B. Ouddane et A. Boughriet. 2011. « Potential risks of metal toxicity in contaminated sediments of Deûle river in Northern France ». *Journal of Hazardous Materials*, vol. 186, n° 2-3, p. 2129-2137.
- Lynch, Barbara Deutsch. 2012. « Vulnerabilities, competition and rights in a context of climate change toward equitable water governance in Peru's Rio Santa Valley ». *Global Environmental Change*, vol. 22, n° 2, p. 364-373.
- Machesky, Michael L. 1990. « Influence of temperature on ion adsorption by hydrous metal oxides ». In *ACS symposium series*. Oxford University Press : Cary, Vol. 416, p. 282-292 .
- Margirier, Audrey, Xavier Robert, Laurence Audin, Cécile Gautheron, Matthias Bernet, Sarah Hall et Thibaud Simon-Labric. 2015. « Slab flattening, magmatism, and surface uplift in the Cordillera Occidental (northern Peru) ». *Geology*, vol. 43, n° 11, p. 1031-1034.
- Mark, Bryan G, Jeffrey Bury, Jeffrey M McKenzie, Adam French et Michel Baraer. 2010. « Climate change and tropical Andean glacier recession: Evaluating hydrologic changes and livelihood vulnerability in the Cordillera Blanca, Peru ». *Annals of the Association of American Geographers*, vol. 100, n° 4, p. 794-805.
- Mark, Bryan G. 2008. « Tracing tropical Andean glaciers over space and time: Some lessons and transdisciplinary implications ». *Global and Planetary Change*, vol. 60, n° 1-2, p. 101-114.
- Mason, Robert P. 2013. *Trace metals in aquatic systems*. Chichester : John Wiley & Sons, 440 p.

- McKenzie, RM. 1980. « The adsorption of lead and other heavy metals on oxides of manganese and iron ». *Soil Research*, vol. 18, n° 1, p. 61-73.
- McNulty, B. A., D. L. Farber, G. S. Wallace, R. Lopez et O. Palacios. 1998. « Role of plate kinematics and plate-slip-vector partitioning in continental magmatic arcs: Evidence from the Cordillera Blanca, Peru ». *Geology*, vol. 26, n° 9, p. 827-830.
- Mester, Z., C. Cremisini, E. Ghiara et R. Morabito. 1997. « Comparison of two sequential extraction procedures for metal fractionation in sediment sample ». *Analytica Chimica Acta*, vol. 359, p. 133-142.
- Ministerio De Energia y Minas. 1998. *Estudio De Evaluación Ambiental Territorial Y De Planeamiento Para Reducción O Eliminación De La Contaminación De Origen Minero En La Cuenca Del Río Santa*.
- Moiseenko, TI, et LP Kudryavtseva. 2001. « Trace metal accumulation and fish pathologies in areas affected by mining and metallurgical enterprises in the Kola Region, Russia ». *Environmental Pollution*, vol. 114, n° 2, p. 285-297.
- Moore, EM, et RJ Twiss. 1995. « Tectonics », New-York : WH Freeman, 415 p.
- Morton, William E, et Gordon A Caron. 1989. « Encephalopathy: an uncommon manifestation of workplace arsenic poisoning? ». *American journal of industrial medicine*, vol. 15, n° 1, p. 1-5.
- Murcott, S. 2012. *Arsenic Contamination in the World, An International Sourcebook*. London, UK: IWA Publishing, 282 p.
- Myers, J. S. 1975. « Vertical crustal movements of the Andes in Peru ». *Nature*, vol. 254, n° 5502, p. 672-674.
- Nayak, Prasunpriya. 2002. « Aluminum: impacts and disease ». *Environmental research*, vol. 89, n° 2, p. 101-115.
- Nimick, David A., Christopher H. Gammons et Stephen R. Parker. 2011. « Diel biogeochemical processes and their effect on the aqueous chemistry of streams: A review ». *Chemical Geology*, vol. 283, n° 1-2, p. 3-17.
- Nimick, David A., Thomas E Cleasby et R. Blaine McCleskey. 2005. « Seasonality of diel cycles of dissolved trace-metal concentrations in a Rocky Mountain stream ». *Environmental Geology*, vol. 47, n° 5, p. 603-614.
- Nordstrom, D. Kirk. 2011. « Hydrogeochemical processes governing the origin, transport and fate of major and trace elements from mine wastes and mineralized rock to surface waters ». *Applied Geochemistry*, vol. 26, n° 11, p. 1777-1791.

- Nriagu, J. O., et J. M. Pacyna. 1988. « Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals ». *Nature*, vol. 333, n° 6169, p. 134-139.
- Othmani, Mohamed Ali, Fouad Souissi, Eduardo Ferreira da Silva et Alexandra Coynel. 2015. « Accumulation trends of metal contamination in sediments of the former Pb–Zn mining district of Touiref (NW Tunisia) ». *Journal of African Earth Sciences*, vol. 111, p. 231-243.
- Papanikolaou, Nikolas C, Eleftheria G Hatzidaki, Stamatis Belivanis, George N Tzanakakis et Aristidis M Tsatsakis. 2005. « Lead toxicity update. A brief review ». *Medical science monitor*, vol. 11, n° 10, p. RA329-RA336.
- Pardo, Rafael, Enrique Barrado, Pérez Lourdes et Marisol Vega. 1990. « Determination and speciation of heavy metals in sediments of the Pisuerga river ». *Water Research*, vol. 24, n° 3, p. 373-379.
- Parker, Stephen R., Christopher H. Gammons, Simon R. Poulson et Michael D. DeGrandpre. 2007. « Diel variations in stream chemistry and isotopic composition of dissolved inorganic carbon, upper Clark Fork River, Montana, USA ». *Applied Geochemistry*, vol. 22, n° 7, p. 1329-1343.
- Perada, M. 2010. « Determinación De Plomo En Aguas Del Río Santa ». Mémoire de maîtrise, Universidad Católica Los Ángeles De Chimbote, 53 p.
- Petford, Nick, et Michael P. Atherton. 1992. « Granitoid emplacement and deformation along a major crustal lineament: The Cordillera Blanca, Peru ». *Tectonophysics*, vol. 205, n° 1–3, p. 171-185.
- Piver, WARREN T. 1983. « Mobilization of arsenic by natural and industrial processes ». *Biological and environmental effects of arsenic*, vol. 6, p. 1.
- Quevauviller, Philippe, Renaud Lavigne et Leopoldo Cortez. 1989. « Impact of industrial and mine drainage wastes on the heavy metal distribution in the drainage basin and estuary of the Sado River (Portugal) ». *Environmental Pollution*, vol. 59, n° 4, p. 267-286.
- Rahman, Farhana Alamgir, Deborah L Allan, Carl J Rosen et Michael J Sadowsky. 2004. « Arsenic availability from chromated copper arsenate (CCA)–treated wood ». *Journal of environmental quality*, vol. 33, n° 1, p. 173-180.
- Rainbow, Philip S. 2002. « Trace metal concentrations in aquatic invertebrates: why and so what? ». *Environmental Pollution*, vol. 120, n° 3, p. 497-507.
- Rojas Vargas, Ricardo A. 1981. « Estudio de contaminación y preservación del río Santa ». In *Estudio de contaminación y preservación del río Santa*. Ministerio de Salud.

- Romero, Alfonso A., Silvana L. Flores et Werner W. Pacheco. 2010. « Estudio de la calidad de agua de la cuenca del río Santa ». *Revista del Instituto de Investigaciones FIGMMG*, vol. 13, n° 25, p. 61-69.
- Royá-Chowdhury, Tarit. 1995. « Arsenic in ground water in six districts of West Bengal, India: the biggest arsenic calamity in the world. Part I. Arsenic species in drinking water and urine of the affected people ». *Analyst*, vol. 120, n° 3, p. 643-650.
- Saeedi, M., L. Y. Li, A. R. Karbassi et A. J. Zanjani. 2013. « Sorbed metals fractionation and risk assessment of release in river sediment and particulate matter ». *Environ Monit Assess*, vol. 185, n° 2, p. 1737-54.
- Salvarredy-Aranguren, M.M. 2008. « Contamination en métaux lourds des eaux de surface et des sédiments du Val de Milluni (Andes Boliviennes) par des déchets miniers. Approches géochimique, minéralogique et hydrochimique ». Thèse de doctorat, Université Toulouse III - Paul Sabatier, 489 p.
- Salvarredy-Aranguren, Matías Miguel, Anne Probst, Marc Roulet et Marie-Pierre Isaure. 2008. « Contamination of surface waters by mining wastes in the Milluni Valley (Cordillera Real, Bolivia): Mineralogical and hydrological influences ». *Applied Geochemistry*, vol. 23, n° 5, p. 1299-1324.
- Samsøe-Petersen, Lise, Erik H Larsen, Poul B Larsen et Preben Bruun. 2002. « Uptake of trace elements and PAHs by fruit and vegetables from contaminated soils ». *Environmental science & technology*, vol. 36, n° 14, p. 3057-3063.
- Santschi, Peter, Patrick Höhener, Gaboury Benoit et Marilyn Buchholtz-ten Brink. 1990. « Chemical processes at the sediment-water interface ». *Marine Chemistry*, vol. 30, p. 269-315.
- Schreck, Peter. 1998. « Environmental impact of uncontrolled waste disposal in mining and industrial areas in Central Germany ». *Environmental Geology*, vol. 35, n° 1, p. 66-72.
- Schubert, B., P. Heininger, M. Keller, E. Claus et M. Ricking. 2012. « Monitoring of contaminants in suspended particulate matter as an alternative to sediments ». *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, vol. 36, p. 58-70.
- Şener, Ş, A. Davraz et R. Karagüzel. 2014. « Assessment of trace metal contents in water and bottom sediments from Eğirdir Lake, Turkey ». *Environmental Earth Sciences*, vol. 71, n° 6, p. 2807-2819.
- Simons, G. W. H., W. G. M. Bastiaanssen et W. W. Immerzeel. 2015. « Water reuse in river basins with multiple users: A literature review ». *Journal of Hydrology*, vol. 522, p. 558-571.

- Smolders, A. J. P., R. A. C. Lock, G. Van der Velde, R. I. Medina Hoyos et J. G. M. Roelofs. 2003. « Effects of mining activities on heavy metal concentrations in water, sediment, and macroinvertebrates in different reaches of the Pilcomayo River, South America ». *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, vol. 44, n° 3, p. 314-323.
- Streit, B. 1994. « Encyclopedia of ecotoxicology (Lexikon der Ökotoxikologie) », VCH Verlag : Weinheim, 2. Aufl.
- Stumm, W, et JJ Morgan. 1970. « Aquatic chemistry », New-York : Inter-science, 583 p.
- Suresh, G., P. Sutharsan, V. Ramasamy et R. Venkatachalapathy. 2012. « Assessment of spatial distribution and potential ecological risk of the heavy metals in relation to granulometric contents of Veeranam lake sediments, India ». *Ecotoxicol Environ Saf*, vol. 84, p. 117-24.
- Tessier, A., et P. G. C. Campbell. 1987. « Partitioning of trace metals in sediments: Relationships with bioavailability ». *Hydrobiologia*, vol. 149, n° 1, p. 43-52.
- Tessier, A., P. G. C. Campbell et M. Bisson. 1979. « Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Trace Metals ». *Analytical Chemistry*, vol. 51, n° 7.
- Tessier, Erwan, Cédric Garnier, Jean-Ulrich Mullot, Véronique Lenoble, Mireille Arnaud, Michel Raynaud et Stéphane Mounier. 2011. « Study of the spatial and historical distribution of sediment inorganic contamination in the Toulon bay (France) ». *Marine pollution bulletin*, vol. 62, n° 10, p. 2075-2086.
- Thomas, R. P., A. M. Ure, C. M. Davidson, D. Littlejohn, G. Rauret, R. Rubio et J. F. López-Sánchez. 1994. « Three-stage sequential extraction procedure for the determination of metals in river sediments ». *Analytica Chimica Acta*, vol. 286, n° 3, p. 423-429.
- Thornton, Iain, Michael Ramsey et Nicola Atkinson. 1995. *Metals in the global environment: facts and misconceptions*. Ontario : ICME, 103 p.
- USAID. 2011. *Adaptation To Climate Change: Case Study – Glacial Retreat And Adaptation Options In Peru's Rio Santa Basin, draft final*. « Rapport scientifique de l'United States Agency for International Development », USAID, 54 p.
- USEPA, J. 1996. Method 1669: Sampling Ambient Water for Trace Metals at EPA Water Quality Criteria Levels. *US Environmental Protection Agency. Office of Water, Washington, DC*.
- USEPA. 2000. *EPA's Terms of Environment*. U.S. Environmental Protection Agency. En ligne. < http://iaspub.epa.gov/sor_internet/registry/termreg/searchandretrieve/term_sand_acronyms/search.do >. Consulté le 5 novembre 2015.

- USEPA. 2006. *EPA Region III BTAG, Freshwater Sediment Screening Benchmarks*. En ligne. < http://www.epa.gov/sites/production/files/201509/documents/r3_btag_fw_sediment_benchmarks_8-06.pdf >. Consulté le 11 mai 2015.
- USEPA. 2009. « Drinking Water Contaminants ». En ligne. < <http://water.epa.gov/drink/-contaminants/index.cfm#Inorganic> >. Consulté le 5 octobre 2015.
- USEPA. 2012. *2012 Edition of the Drinking Water Standards and Health Advisories*. Office of Water, U.S. Environmental Protection Agency, Washington, DC, 20 p.
- Van Nostrand, D. 1964. « International Encyclopedia of Chemical Science ». Van Nostrand : New York, 1331 p.
- Vrhovnik, Petra, Nastja Rogan Šmuc, Tadej Dolenec, Todor Serafimovski et Matej Dolenec. 2013. « An evaluation of trace metal distribution and environmental risk in sediments from the Lake Kalimanci (FYR Macedonia) ». *Environmental earth sciences*, vol. 70, n° 2, p. 761-775.
- Vuille, Mathias, Bernard Francou, Patrick Wagnon, Irmgard Juen, Georg Kaser, Bryan G Mark et Raymond S Bradley. 2008. « Climate change and tropical Andean glaciers: Past, present and future ». *Earth-science reviews*, vol. 89, n° 3, p. 79-96.
- Waalkes, Michael P. 2000. « Cadmium carcinogenesis in review ». *Journal of inorganic biochemistry*, vol. 79, n° 1, p. 241-244.
- Walsh, Carol T, Harold H Sandstead, Anan da S Prasad, Paul M Newberne et Pamela J Fraker. 1994. « Zinc: health effects and research priorities for the 1990s ». *Environmental Health Perspectives*, vol. 102, n° Suppl 2, p. 5.
- Walsh, Elizabeth A. 2013. « The origin and distribution of trace metals in the Rio Santa Watershed, Peru ». Mémoire de maîtrise, McGill University, 90 p.
- Wasserman, Julio Cesar, Sandra Hacon et Maria Angélica Wasserman. 2003. « Biogeochemistry of mercury in the Amazonian environment ». *Ambio: A Journal of the Human Environment*, vol. 32, n° 5, p. 336-342.
- Whitehead, PG, RL Wilby, RW Battarbee, M Kernan et Andrew John Wade. 2009. « A review of the potential impacts of climate change on surface water quality ». *Hydrological Sciences Journal*, vol. 54, n° 1, p. 101-123.
- WHO. 2011a. *Adverse Health Effects of Heavy Metals in Children*. En ligne. < http://www.who.int/ceh/capacity/heavy_metals.pdf > . Consulté le 28 octobre 2015

- WHO. 2011b. *Guidelines for Drinking-water Quality, Fourth Edition*. Coll. « Chapter 8 - Chemical aspects ».
- WHO. 2012. « Arsenic, Fact sheet N°372 ». En ligne. < <http://www.who.int/mediacentre/factsheets/fs372/en> >. Consulté le 2 novembre 2015.
- Yang, Zhongfang, Xueqi Xia, Yaping Wang, Junfeng Ji, Dacheng Wang, Qingye Hou et Tao Yu. 2014. « Dissolved and particulate partitioning of trace elements and their spatial-temporal distribution in the Changjiang River ». *Journal of Geochemical Exploration*, vol. 145, p. 114-123.
- Zhang, Chaosheng, Lijun Wang, Guosheng Li, Shuangshuang Dong, Jingrong Yang et Xiuli Wang. 2002. « Grain size effect on multi-element concentrations in sediments from the intertidal flats of Bohai Bay, China ». *Applied geochemistry*, vol. 17, n° 1, p. 59-68.
- Zheng, L. G., G. J. Liu, Y. Kang et R. K. Yang. 2010. « Some potential hazardous trace elements contamination and their ecological risk in sediments of western Chaohu Lake, China ». *Environmental Monitoring and Assessment*, vol. 166, n° 1-4, p. 379-386.
- Zheng, Shasha, Peifang Wang, Chao Wang, Jun Hou et Jin Qian. 2013. « Distribution of metals in water and suspended particulate matter during the resuspension processes in Taihu Lake sediment, China ». *Quaternary International*, vol. 286, p. 94-102.
- Zipper, Carl E., Patricia F. Donovan, Jess W. Jones, Jing Li, Jennifer E. Price et Roger E. Stewart. 2016. « Spatial and temporal relationships among watershed mining, water quality, and freshwater mussel status in an eastern USA river ». *Science of The Total Environment*, vol. 541, p. 603-615.