



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>



UNIVERSITÉ
DE LORRAINE



Thèse

Présentée pour l'obtention du titre de

Docteur de l'Université de Lorraine

En Géosciences

Par

Le Meur Mathieu

Matières en suspension de la Moselle (Lorraine, France): caractérisation minérale et organique et réactivité vis à vis des contaminants métalliques

Soutenance publique le 07 juillet 2016

Membres du jury:

Rapporteur	Mme Cécile GROSBOIS, Professeur, Université François Rabelais de Tours
Rapporteur	M. Gabriel BILLON, Professeur, Université de Lille 1
Examineur	M. Olivier RADAKOVITCH Maître de Conférence, CEREGE
Examineur	Mme Laurence MANSUY-HUAULT, Maître de Conférence, Université de Lorraine
Directeur de thèse	M. Frédéric VILLIERAS, Directeur de Recherche, CNRS, Université de Lorraine
Co-directeur de thèse	Mme Emmanuelle MONTARGES-PELLETIER, Chargé de Recherche, CNRS, Université de Lorraine
Invité	M. Guillaume MORIN, Directeur de Recherche CNRS, Université Pierre et Marie Curie

Laboratoire Interdisciplinaire des Environnements Continentaux
Site Charmois : 15 Avenue de Charmois, 54500 Vandoeuvre-Lès-Nancy

ບໍ່ເປັນຫຍັງ :

« Bawpennyāng », peut se traduire par : « ce n'est pas grave » en Laotien

Avant-propos

Avant-propos

Il vient le moment d'écrire ces premières pages que tout le monde aime lire mais qui au final ne sont pas si simples à écrire, en effet, le but de ces remerciements est d'oublier personne !

Ces travaux de thèse ont été réalisés au Laboratoire Interdisciplinaire des Environnements Continentaux, Unité Mixte de Recherche 7360. Ils ont été développés dans le cadre de la Zone Atelier Moselle, je remercie ces deux partenaires.

Mes remerciements vont en premier lieu à Cécile GROSBOIS et Gabriel BILLON qui ont acceptés d'être mes rapporteurs de thèse. Je remercie également mes examinateurs Laurence MANSUY-HUAULT et Olivier RADAKOVITCH. Merci également à Guillaume MORIN d'avoir accepté de juger la dernière partie (EXAFS) de cette thèse.

Je remercie Fabien THOMAS, directeur du Laboratoire Interdisciplinaire des Environnements Continentaux de m'avoir accepté au sein du laboratoire. Merci à Frédéric VILLIERAS d'avoir été mon directeur de thèse et d'avoir été présent lors de ces moments clés. Je tiens maintenant à remercier très vivement Emmanuelle MONTARGES-PELLETIER (dit Manue) et Laurence MANSUY-HUAULT pour avoir été mes deux co-directrices de thèse. Un grand MERCI à Manue pour m'avoir fait confiance alors que je ne connaissais pas trop les expériences de labo au départ, pour m'avoir emmené au synchrotron ainsi qu'à différents congrès et bien sûr pour m'avoir soutenu du début à la fin de ces trois ans (et six mois ?!) de thèse. MERCI également à Laurence pour m'avoir fait découvrir la géochimie organique, un monde que je ne connaissais pas et que j'apprécie grandement maintenant.

La matière première permettant d'écrire ces pages de thèse provient de cette rivière dont je ne connaissais pas du tout l'existence avant de venir en Lorraine : la MOSELLE. De nombreuses sorties terrain ont donc été organisées afin de récolter les MES et plusieurs personnes se sont précipitées afin de venir aider à l'échantillonnage (Manue, Renaud, Laurence entre autres). Je tiens à remercier une personne en particulier pour les sorties terrain : Allan BAUER. Allan est toujours prêt à lancer la centrifugeuse de terrain par tous les temps : pluie, neige, vent, soleil parfois, MERCI ! Une pensée également au ferrailleur de PAM (Pont à Mousson) ainsi qu'à son fils, un certain Chtio Titi, qui nous ont aidés à sortir le camion embourbé lors d'une sortie terrain un certain 06 février 2013... !

Je tiens également à remercier l'ensemble des personnes travaillant au LIEC site du Charmois pour leur bonne humeur et l'ambiance agréable de travail qui y règne. Un MERCI tout particulier à Renaud GLEY, technicien de laboratoire. Renaud, grâce à sa polyvalence m'a beaucoup aidé au grand laboratoire de chimie. Il m'a également permis de découvrir cette région que je ne connaissais pas, MERCI Renaud ! Un deuxième grand MERCI à Tiff (Tiffany GUYONNET) ou plutôt un Yo ! Merci pour tout ce que tu as fait concernant le côté administratif des choses (que je n'aime pas trop) et également pour toutes ces discussions ainsi que pour les chocolats bienvenus dans ces contrées si froides. Merci également à Angelina RAZAFITIANAMAHARAVO pour les analyses BET ainsi que cette perspective d'analyse des MES à l'AFM, Merci à Céline CAILLET et Yves WALDVOGEL pour les mesures au Zétophoromètre et au granulomètre, Merci à Elise ROTUREAU et Fabrice FRAYSSE pour avoir réalisé des relectures d'articles, Merci à Hussein KANBAR (retourné au Liban) et à Romain PRESENT, les doctorants du LIEC Charmois pour m'avoir permis de bien discuter entre deux sessions de manipe et d'écriture. Merci à Pierre LE PAPE, post doc du LIEC pour les « running sessions ». Je remercie également les personnes n'ayant pas eu peur de la cuisine Laotienne (Renaud, Laurie WOLFF, Tiff, Elisabeth MEYER).

Avant-propos

Et puis, il y a encore d'autres personnes venant d'autres laboratoires que je voudrai remercier. Catherine LORGEUX pour ta bonne humeur et ton aide précieuse au labo de géochimie organique. Je tiens également à remercier Jaafar GHANBAJA et Sylvie MIGOT-CHOUX pour m'avoir fait connaître la microscopie électronique à transmission, merci Sylvie pour la formation MET me permettant d'être au final autonome sur cette machine. Je remercie également Valérie BRIOIS et Laurent MICHOT pour leur aide lors des expériences synchrotron.

Je tiens également à remercier mes différents collègues de bureau. J'ai commencé mon expérience LEM dans le bureau avec Manuel PELLETIER, merci Manu de m'avoir accueilli dans ton bureau pour ces trois premiers mois. Puis, le LEM étant devenu LIEC, je suis monté au premier étage, bureau A 215 d'où je n'ai plus bougé. J'ai partagé ce bureau avec Laure PASQUINI, merci Laure pour toutes ces discussions constructives concernant ma thèse. Enfin, je remercie mon dernier collègue de bureau, FAYEZ ABUHELOU.

Merci à mes amis éparpillés çà et là dans le monde. MERCI à Jérémie revenu en France après ton escapade en Israël. MERCI à Charles qui ne reviendra plus en France pour un long moment, j'en suis sûr et à bientôt à Vientiane. MERCI à Loïc le breton. MERCI à Fiona d'être passée en Lorraine et à très bientôt à Paris !

Un grand merci également à la communauté Lao Thai Cambodgienne de Nancy ! En commençant par les plus anciens, Popu et GnaGna, Thoung, Boun, Kitty, Khoun, Khan, Sandra, Noy, Thong, Pun, Thibault, Thanchanok, José, Pon... et à tous ceux que j'ai oublié !

Et puis bien sûr, je remercie toute ma petite famille. Merci Maman et Merci Papa d'avoir accepté tous mes choix depuis toujours et de m'avoir poussé à faire ce que j'aimais. Merci sœur (Philippe, Yanou, Yeyenne) pour ta folie et à toi aussi Maicol et bienvenu à Gabi !!

ຂອບໃຈຫຼາຍໆດີ້ (Kopchai Lai Laideu) à toute ma belle-famille Laotienne qui se bat tous les jours pour espérer des jours meilleurs, bienvenu au petit de Maiphet ! Merci à vous tous et à très bientôt à Ban Phieng Dee !

Enfin, merci à vous deux Bounmi et Noy, merci pour TOUT !

« Celui qui n'aide pas, n'est pas »

(Proverbe thaïlandais de l'ethnie Karen)

Table of Contents

TABLE DES ILLUSTRATIONS	6
CONTEXTE ET OBJECTIFS.....	21
1 SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE.....	24
1.1 Effet des caractéristiques du bassin versant (climat, érosion, géologie) sur la composition des matières en suspension	24
1.1.1 Types d'érosion dans un bassin versant	24
1.1.2 Effet du type d'érosion sur la minéralogie et la composition élémentaire des matières en suspension	24
1.1.3 Effet sur les terres rares et les éléments traces	27
1.2 Effet du régime hydrique sur les matières en suspension (teneur, composition).....	29
1.2.1 Effet sur la concentration en MES	29
1.2.2 Effet sur la granulométrie	30
1.2.3 Effet sur la composition (élémentaire) des MES	32
1.3 Effet de la pression anthropique sur la composition des matières en suspension	35
2 METHODOLOGIE.....	39
2.1 Localisation de l'étude.....	39
2.1.1 Géographie et géologie du bassin versant de la Moselle	39
2.1.2 L'industrialisation du bassin versant de la Moselle	41
2.1.3 Hydrologie du bassin versant.....	42
2.1.4 Zone d'échantillonnage	43
2.2 Prélèvement des échantillons et préparation avant analyse	45
2.2.1 Les matières en suspension	45
2.2.2 Fraction dissoute et colloïdes	46
2.3 Analyse des différents échantillons/ Méthodes d'analyses	47
2.3.1 Analyses des éléments majeurs et traces	47
2.3.2 Analyse des anions.....	48
2.3.3 Carbone Organique Dissous.....	48
2.3.4 Granulométrie	48
2.3.4 Diffraction des rayons X.....	49
2.3.5 Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier	51
2.3.6 Microscopie électronique à transmission (MET)	52
3 ETUDES ANNEXES/ESSAIS METHODOLOGIQUES	54
3.1 Fonctionnement de la centrifugeuse de terrain.....	54

3.2 Ultrafiltration	57
4 RÉFÉRENCES	60
5 CARACTERISATION DES MATIERES EN SUSPENSION DE LA MOSELLE (LORRAINE, FRANCE): EVOLUTION SPATIALE ET TEMPORELLE.....	65
5.1 Introduction	68
5.2 Materials and methods	72
5.2.1 Study site	72
5.2.2 SPM collection and preparation before analysis	76
5.2.3 Analytical methods	78
5.3 Results.....	80
5.3.1 Grain size distribution (GSD) of particles	80
5.3.2 Elemental composition of SPM.....	82
5.3.3 Mineralogy of the suspended particulate matter	85
5.3.4 Trace Metal Elements (TMEs) and Rare Earth Elements (REEs) in water and SPM samples	91
5.4. Discussion	98
5.5 Conclusions	103
5.6 Acknowledgments	104
5.7 References.....	104
CONTEXTE ET OBJECTIFS.....	109
1 SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE.....	111
1.1 Place du carbone organique dans les systèmes aquatiques et flux continents/océans	111
1.2 Rôle de la matière organique des rivières.....	115
1.3 Les différents constituants de la matière organique des matières en suspension.....	116
1.3.1 La fraction lipidique	118
1.3.2 La fraction macromoléculaire	125
1.4 Exemple d'utilisation de traceurs moléculaires dans les environnements aquatiques.....	129
1.4.1 Variations avec le débit	130
1.4.2 Variations spatiales de la composition	131
1.4.3 Traçage des pollutions	132
2 METHODES ANALYTIQUES.....	136
2.1 Echantillonnage, stockage avant analyse.....	136

2.2 Extraction de la fraction lipidique.....	136
2.3 Analyse par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse.....	137
2.3.1 Principe de la GCMS.....	137
2.3.2 Appareillage.....	138
2.3.3 Mode opératoire	138
2.4 Analyse par pyrolyse flash couplée à la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (Py-GC-MS).....	139
2.4.1 Principe de la Py-GCMS.....	139
2.4.2 Appareillage.....	140
2.4.3 Mode opératoire	141
3 RÉFÉRENCES	141
 4 VARIATIONS SPATIALES ET TEMPORELLES DE LA MATIERE ORGANIQUE PARTICULAIRE DE LA MOSELLE ET DE SES AFFLUENTS : UNE ETUDE MULTI MARQUEURS.....	151
4.1 Introduction	153
4.2 Material and methods	156
4.2.1 Study site	156
4.2.2 Sampling procedure	159
4.2.3 Thermal analyses, organic matter content.....	159
4.2.4 Organic molecular characterization	161
4.3 Results.....	162
4.3.1 Thermal analysis results, organic matter content	162
4.3.2 Macromolecular investigations	163
4.3.3 Lipidic fraction	171
4.4 DISCUSSION.....	176
4.4.1 Spatial Variability of organic matter composition, influence of land use.....	176
4.4.2 Temporal Variability of organic matter composition, influence of season and hydrological conditions	179
4.5 Conclusions	183
4.6 Acknowledgments.....	184
4.7 References.....	184
 CONTEXTE ET OBJECTIFS.....	190
 1 SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE.....	192
1.1 Rappel sur les propriétés de surface des matières en suspension.....	192
1.1.1 Charge des particules.....	192

1.1.2 Taille, surface spécifique	194
1.2 Les différents constituants des MES	195
1.2.1 Les minéraux argileux : l'illite	195
1.2.2 Les oxyhydroxydes de fer	197
1.3 Les différents mécanismes de fixation des métaux.....	199
1.3.1 L'adsorption	199
1.3.2 La précipitation	202
1.4 Méthodes utilisées afin de connaître le mode d'association des métaux avec les composés modèles ...	203
1.4.1 Les études macroscopiques.....	203
1.4.2 Les méthodes spectroscopiques.....	204
1.5 Exemple de mécanismes de fixation des métaux sur des minéraux en utilisant la spectroscopie d'absorption des rayons X.....	205
1.5.1 Les mécanismes de fixation des métaux sur les phyllosilicates.....	205
1.5.2 Mécanismes de fixation des métaux sur les oxyhydroxydes de fer.....	209
1.5.3 Mécanismes de fixation des métaux sur les composés mixtes	210
1.5.4 Mécanismes de fixation des métaux sur un carbonate, la calcite	211
2 MATERIELS ET METHODES.....	214
2.1 Purification et synthèse des composés modèles.....	214
2.1.1 Purification de l'illite du Puy en Velay	214
2.2.2 Synthèse de la ferrihydrite 2 lignes	216
2.2.3 Synthèse du composé mixte Illite – FeH	216
2.2 Etude des propriétés de surface des matières en suspension	217
2.2.1 Mobilité électrophorétique	217
2.2.2 Capacité d'échange cationique.....	218
2.2.3 Volumétrie d'adsorption d'azote.....	219
2.2.4 Isothermes d'adsorption du Zinc sur les différents composés modèles	220
2.2.5 Spectroscopie d'absorption des rayons X.....	221
3 RESULTATS.....	222
3.1 Propriétés de surface	222
3.1.1 Mobilité électrophorétique des composés modèles	222
3.1.1 Mobilité électrophorétique des MES.....	225
3.2 Capacité d'échange cationique pour l'illite et les MES naturelles	227
3.3 Surface spécifique des différents composés	228
3.3.1 Surface spécifique des composés modèles	228
3.3.2 Surface spécifique des matières en suspension	229
3.4 Isothermes d'adsorption	233
3.4.1 Isothermes d'adsorption des composés modèles	233
3.4.2 Isothermes d'adsorption des MES.....	235

3.5 Détermination du mode d'association du zinc avec les matières en suspension par spectroscopie d'absorption des rayons X.....	237
3.5.1 Analyses qualitatives des spectres XANES des composés modèles au seuil du Zinc	238
3.5.2 Spectres XANES du Zn adsorbé sur les matières en suspension.....	242
1.5.3 Analyses EXAFS au seuil K du Zn pour du Zn adsorbé sur les différents composés modèles	245
3.5.4 Analyses EXAFS au seuil K du Zn pour du Zn adsorbé sur les différents échantillons naturels	255
3.5.5 Conclusion sur les résultats concernant le zinc adsorbé sur les MES	262
3.5.6 Discussion sur les données EXAFS, comparaison des échantillons de référence et des matières en suspension	262
 4 RÉFÉRENCES	 265

Table des illustrations

Partie I

Figure I-1 Répartition en taille des colloïdes et particules organiques et inorganiques dans la colonne d'eau. (CPOM : Coarse Particulate Organic Matter) ; PPOM (Particulate Polycyclic Organic Matter ; VPOM : Very Fine Particulate Organic Matter). E. Montargès-Pelletier, d'après Stumm & Morgan (1996).....	22
Figure I-2 Diagramme ternaire des assemblages argileux des sédiments de surface des Philippines, de la rivière des Perles, de la rivière rouge et du Mékong (Liu et al. 2009).....	26
Figure I-3 Différentes classes de relation entre débit et concentration en MES (A) Relation linéaire du rapport C/Q (B) hystérèse horaire (orthograde) (C) hystérèse antihoraire (rétrograde)(Adapté de Williams 1989).....	30
Figure I-4 Représentation schématique des agrégats dans la colonne d'eau de rivière et leur désagrégation au laboratoire par sonication (Adapté de Montargès Pelletier)	31
Figure I-5 Représentation schématique des MES dans la colonne d'eau de rivière avec l'augmentation du débit (Adapté de Montargès-Pelletier).....	38
Figure I-6 Carte générale de la Lorraine..... ;	41
Figure I-7 Bassin versant de la Moselle montrant les principales rivières en bleu, les zones industrielles en gris, les zones cultivées en jaune, et les forêts en vert (corine Land Cover, 2006) et les stations d'échantillonnage (points rouges). Sur la Moselle d'amont en aval : Flavigny(FLA), Frouard (FRO), Millery (MIL), Pont à Mousson (PAM), Argancy (ARG), thionville (THI), sur le Madon, Pont Saint Vincent (PSV), sur la meurthe, Bouxières aux dames (BOU), sur l'Orne, Richemont (RIC) et sur la Fensch, Florange (FLO).....	44
Figure I-8 Schéma du protocole d'ultrafiltration.....	47
Figure I-9 Distribution granulométrique des MES pour les eaux brutes de la Moselle, les eaux après passage dans la centrifugeuse (après pompe) et les eaux de sortie de centrifugeuse (après centri) (A,B) prélèvement du 17 décembre 2012 ($397 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) (C,D) prélèvement du 20 novembre 2012 ($82 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$); les heures correspondent aux prélèvements des différents échantillons.....	55
Tableau I-1 Déciles (D10, D50, D90 en μm) pour l'eau brute et l'eau après passage dans la pompe à deux horaires différents de pompage.....	56
Figure I-10 Concentration en éléments majeurs (A) et en terres rares (B) pour l'échantillon de FRO-nov13 dans les différents filtrats d'ultrafiltration (F0,22 : filtration frontale à $0,22 \mu\text{m}$; UF0,22 : Ultra filtration à $0,22 \mu\text{m}$, UF100 : Ultra filtration à 100 Kda ; UF5 : Ultra filtration à 5 Kda).....	58
Tableau I-2 Concentrations en éléments majeurs ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$) pour les différents seuils de coupure d'ultrafiltration (UF0,22 : ultra filtration à $0,22 \mu\text{m}$; UF100 : ultra filtration à 100 KDa et UF5 :ultrafiltration à 5 KDa).....	59
Tableau I-3 Concentrations en terres rares ($\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$) pour les différents seuils de coupure d'ultrafiltration (UF0,22 : ultra filtration à $0,22 \mu\text{m}$; UF100 : ultra filtration à 100 KDa et UF5 :ultrafiltration à 5 KDa).....	59

Figure I-11 Moselle River catchment showing the main rivers in Blue, urbanized areas in grey, cultivated areas in yellow and forest in green (corine Land Cover, 2006), and localization of sampling stations (red points). On Moselle river, from upstream to downstream: Flavigny (FLA), Frouard (FRO), Millery (MIL), Pont à Mousson (PAM), Argancy (ARG), Thionville (THI), on Madon river, Pont-Saint-Vincent (PSV), on Meurthe river, Bouxières aux dames (BOU), on Orne river, Richemont (RIC) and on Fensch river, Florange (FLO).....73

Table I-4 Presentation of the different stations including the watershed surface area; the GPS coordinates; the urbanized area ratio $\frac{\text{Urbanized surface (\%)}}{\text{Catchment surface (\%)}}$, the cultivated area ratio, the forest area ratio (Corine Land Cover, 2006); * refers to stations on four Moselle tributaries, Madon (PSV), Meurthe (BOU), Orne (RIC) and Fensch (FLO).....75

Table I-5 Water discharge ($\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$), Turbidity (NTU) and SPM concentration ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) in Moselle catchment. River water discharge data were taken from the hydrometric station in Toul for FLA and FRO, in Pulligny for PSV, in Custines for MIL, PAM and ARG, in Rosselange for RIC, in Knutange for FLO and in Hagondange for THI; (Ma) refers to Madon River, (Me) refers to Meurthe River, (O) refers to Orne River and (F) refers to Fensch River.....77

Figure I-12 (a) Grain size distribution deciles (d_{10} , d_{50} , d_{90}) of suspended particles using low and high-range lenses ($0.45 - 87.5 \mu\text{m}$ and $4.5 - 875 \mu\text{m}$ respectively) versus regime flow (hydrometric station in Toul); (b) contribution of the different granulometric classes (clay, silt, sand) in the volumic concentration of SPM during different regime flow on Frouard station; (c) grain size distribution of SPM in the range $0.45 - 87.5 \mu\text{m}$ (lens 2) at different stations during one sampling campaign.....81

Figure I-13 **Variations of elemental composition of SPM, major elements.** Si, Al, Fe, Ca (a), and Mn, P, S (b) contents (%) for SPM samples from Madon, Moselle, Meurthe, Orne and Fensch rivers; Si contents (expressed in %) as a function of regime flow ($\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) (c) for Moselle River samples and (d) Fe contents (%) as a function of Al contents (%) for Moselle River samples; the different oxides were corrected from the Loss On Ignition (LOI).....84

Figure I-14 TOC contents (%) in SPM from Moselle, Madon, Meurthe, Orne and Fensch Rivers (a) and TOC contents (%) in SPM from Moselle River versus regime flow (b).....85

Figure I-15 FTIR spectra (a) obtained for different samples from Madon, Moselle, Orne and Fensch Rivers, XRD patterns (b) for SPM from Moselle river and two tributaries (Madon, Ma and Fensch, F). Cl Chlorite, I Illites, K Kaolinite, Phyl phyllosilicates, Q quartz, Felds feldspars, C calcite, D dolomite, H hematite, FeOx : iron oxides including wuestite.....87

Figure I-16 XRD patterns on oriented clay fractions ($> 2 \mu\text{m}$) for PSV, PAM, THI and FRO – 170713, FRO – 171212 SPM; room temperature (black curve), after ethylene glycol saturation (dotted line) and after heating at 550°C (grey curve).....88

Figure I-17 Electron micrographs and corresponding EDX spectra of particles from (a, b) FRO and (c, d) RIC station: 1, EDX spectrum of chlorite; 2, part of diatom skeleton; 3, EDX spectrum of illite with iron coating; 4, EDX spectrum of calcium phosphate with Zn; 5, EDX spectrum of colloidal quartz with Pb; 6, EDX spectrum of iron oxi-hydroxide with Zn.....90

Figure I-18 Mineral distribution expressed in percentage of apparition from TEM imaging combined with EDX analyses for Frouard station at different regime flow conditions; clay minerals refer to illite, smectite, chlorite, kaolinite and mixed layers illite/smectite – chlorite/smectite.....91

Table I-6 Trace elements concentrations in waters (filtered at $0.22 \mu\text{m}$, acidified with HNO_3 14 N); detection limits (SARM – CRPG, Vandoeuvre les Nancy, France): Ba $0.025 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, Cd $0.007 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$,

Co 0.013 $\mu\text{g.L}^{-1}$, Cr 0.09 $\mu\text{g.L}^{-1}$, Cu 0.03 $\mu\text{g.L}^{-1}$, Cs 0.002 $\mu\text{g.L}^{-1}$, Ni 0.9 $\mu\text{g.L}^{-1}$, Pb 0.01 $\mu\text{g.L}^{-1}$, V 0.04 $\mu\text{g.L}^{-1}$, Zn 1 $\mu\text{g.L}^{-1}$ from Moselle, Madon, Meurthe, Orne and Fensch Rivers; <L.D. : lower than detection limit ; REE's, sum of Rare Earth Elements Ce Dy Er Eu Gd Ho La Lu Nd Pr Sm Tb Tm Yb Y.....93

Table I-7 Trace elements contents in SPM from Moselle, Madon, Meurthe, Orne and Fensch Rivers; detection limits (SARM – CRPG, Vandoeuvre les Nancy, France): Ba 1.60 mg.Kg^{-1} , Cd 0.12 mg.Kg^{-1} , Co 0.4 mg.Kg^{-1} , Cr 4 mg.Kg^{-1} , Cs 0.1 mg.Kg^{-1} , Cu 5 mg.Kg^{-1} , Ni 5 mg.Kg^{-1} , Pb 0.7 mg.Kg^{-1} , V 0.7 mg.Kg^{-1} , Zn 11 mg.Kg^{-1} ; REE's, sum of Rare Earth Elements Ce Dy Er Eu Gd Ho La Lu Nd Pr Sm Tb Tm Yb Y.....95

Figure I-19 TMEs and REEs partition between the particulate and dissolved fractions expressed in $\mu\text{g.L}^{-1}$ for Zn, Pb, Cr, Co, Cd and REEs at Frouard station for four different regime flow conditions.....97

Figure I-20 REEs, Pb and Zn contents (in mg.Kg^{-1}) as a function of Al content (%) in Moselle River SPM. Frouard data are highlighted by grey squares102

Partie II

Figure II-1 Cycle du carbone terrestre avec les flux (en rouge, Pg C an^{-1}) et les puits (bleu, Pg C). Données tirées de Jex et al. 2014 (d'après des données de Denman (2007), Battin et al. (2009) et Bianchi (2011)).....112

Figure II-2 Transport du carbone organique annuel des continents vers les océans ($10^{12} \text{ gC an}^{-1}$) (d'après Schlünz & Schneider 2000).....113

Figure II-3 Corrélation entre le rapport COD/COP et le transport des sédiments (d'après Ran et al. 2013).....114

Figure II-4 Biosynthèse des stéroïdes végétaux et animaux à partir du squalène (d'après Hardwood & Russel 1984).....121

Figure II-5 Transfert des HAP vers le milieu aquatique dans le bassin versant (adapté d'Owens 2005).....124

Figure II-6 Structure de la lignine (d'après Nimz1974).....126

Figure II-7 Diagramme C/V versus S/V A_w : angiospermes ligneux, C_w gymnospermes ligneux A_{nw} angiospermes non ligneux, C_{nw} gymnospermes non ligneux, valeurs déduites à partir d'expériences d'oxydation de la lignine avec CuO (adapté de Hedges & Mann 1979 et Goñi et al. 1998). Les données pour trois genres Juncus (angiosperme non ligneux, triangle noir), Alder (angiosperme ligneux, rond noir) et Pinus (gymnosperme ligneux, rectangle noir) obtenues par Py-GCMS avec ajout de TMAH ont également été ajoutées (Clifford et al. 1995).128

Tableau II-1 Exemple d'utilisation de certains marqueurs organiques pour la caractérisation de la matière organique dissoute et particulaire.....135

Figure II-8 Moselle River catchment showing the main rivers (blue); urbanized areas (grey), cultivated areas (yellow), and forest (green) (Corine Land Cover, 2006). This figure also shows sampling stations (red points). On Moselle River, from upstream to downstream: Flavigny (FLA), Frouard (FRO), Millery (MIL), Pont à Mousson (PAM), Argancy (ARG), Thionville (THI), on Madon River, Pont-Saint-Vincent (PSV), on Meurthe River, Bouxières aux dames (BOU), on Orne River, Richemont (RIC), and on Fensch River, Florange (FLO).....157

Table II-2 Presentation of the different stations including the watershed surface area, the GPS coordinates, the urbanized area ratio $\frac{\text{Urbanized surface (\%)}}{\text{Catchment surface (\%)}}$, the cultivated area ratio, and the forest area ratio (CorineLandCover,2006).....158

Table II-3 Water discharge ($\text{m}^3.\text{s}^{-1}$), turbidity (NTU), and SPM concentration (mg.L^{-1}) in Moselle catchment (Hydro Eau France, 2015); * means that SPM concentration was extrapolated from turbidity values; River water discharge data were taken from the hydrometric station in Toul for FLA and FRO, in Pulligny for PSV, in Custine for MIL, PAM and ARG, in Rosselange for RIC, in Knutange for FLO, and in Hagondange for THI; Ma refers to Madon River, Me to Meurthe River, O to Orne River, and F to Fensch River160

Figure II-9 Evolution of organic matter content in Moselle SPM (estimated from DSC and TG curves (see supplementary material A2); Filled squares figure all the SPM samples, empty diamonds figure SPM samples from Frouard station.....163

Figure II-10 Composition of fatty acids in Moselle SPM for samples collected in November 2012 on four different stations Flavigny (FLA), Frouard (FRO), Pont-a-Mousson (PAM) and for Florange sample.....164

Figure II-11 $\Sigma(a\text{-C15:1}+i\text{-C15:0}+\text{C16:1}+\text{C18:1w7c}+\text{C18:1w9c})/(\Sigma \text{FA})$ versus water discharge ($\text{m}^3.\text{s}^{-1}$); filled squares figure all the SPM samples, empty diamonds figure SPM samples from Frouard station165

Figure II-12 $\Sigma\text{xylose}/\Sigma\text{carbo}$ versus water discharge ($\text{m}^3.\text{s}^{-1}$) for the Moselle catchment samples. Red square refers to Frouard samples and bleu diamonds refers to Moselle, Madon, Orne and Fensch samples; black triangle refers to FLA station, black square refers to FRO-nov12 sample, black diamond refers to PAM-nov12 sample and black circle refers to FLO sample167

Figure II-13 $\Sigma\text{fucose}/\Sigma\text{carbo}$ versus water discharge ($\text{m}^3.\text{s}^{-1}$) for the Moselle catchment samples. Red square refers to Frouard samples and bleu diamonds refers to Moselle, Madon, Orne and Fensch samples.....168

Figure II-14 C/V ratio versus water discharge ($\text{m}^3.\text{s}^{-1}$) for the Frouard samples169

Table II-4 Water discharge ($\text{m}^3.\text{s}^{-1}$), C16:1/C16:0 ratio, C/V, S/V and Ad/Al(v) ratios for the different samples from Moselle River watershed170

Table II-5 Ratio Coprostanol/Cholesterol calculated on the basis of the peak area of each product for the different Moselle catchment SPM172

Table II-6 PAHs in Moselle SPM. The European Union guideline for the evaluation of contamination in sediments (Directive No. 2000/60/CE – circular DCE 2005/12) takes into account 8 PAHs for which the regulatory content values are (in $\mu\text{g.g}^{-1}$): naphthalene (Na: 0.048), anthracene (A: 0.034), fluoranthene (Fl: 0.083), indeno(1.2.3-cd)perylene (IP: 0.560), benzo(b)fluoranthene (BbF: 0.170), benzo(k)fluoranthene (BkF: 0.140), benzo(a)pyrene (BaP: 7.600) and benzo(g,h,i)perylene (BgHi: 0.140)174

Figure II-15 SPM weight loss (%), C/V and Ad/Al ratio versus water discharge ($\text{m}^3.\text{s}^{-1}$)181

Figure II-16 Fatty acids displayed as the ratio $\text{SEW+} = \Sigma(a\text{-C15:0}+i\text{-C15:0}+\text{C16:1}+\text{C18:1w7}+\text{C18:1w9})/(\Sigma\text{FA})$ and Zn content (mg.Kg^{-1}) versus water discharge ($\text{m}^3.\text{s}^{-1}$) for Frouard samples.....182

Partie III

<i>Figure III-1 Cliché MET de MES provenant de Frouard (prélèvement du 08 nov 13) montrant la prédominance des phyllosilicates dans la composition des MES du bassin versant de la Moselle (s : smectite, c : chlorite, f : oxyde de fer).....</i>	<i>190</i>
<i>Figure III-2 effet du pH sur la charge de surface de quelques colloïdes (d'après Stumm & Morgan 1996).....</i>	<i>193</i>
<i>Figure III-3 Structure d'un feuillet TOT (ex. illite).....</i>	<i>197</i>
<i>Figure III-4 Représentation schématique des principaux processus de sorption de surface. (a) Complexe de sphère interne : 1. Monodentate mononucléaire, 2. Bidentate mononucléaire, 3. Bidentate binucléaire. (b) Complexe de sphère externe, (c) Diffusion cristalline (d'après Manceau et al. (1999)).....</i>	<i>201</i>
<i>Figure III-5 Adsorption des métaux sur les surfaces d'oxydes a) un métal remplace un proton de surface, b) un ligand remplace un groupement OH de surface c) un métal adsorbé peut se lier à un ligand supplémentaire d) un ligand peut se lier à un métal supplémentaire e,f) un complexe multidenté (plus d'un site de surface impliqué).....</i>	<i>202</i>
<i>Figure III-6 Différents mécanismes de fixations présents à la surface et à l'intérieur des particules (d'après Charlet et Manceau 1993). 1) adsorption ; a) physisorption ; 2) perte de la sphère d'hydratation ; b) chemisorption ; 3) diffusion dans le réseau cristallin ; c) substitution ; 4,5) diffusion latérale rapide d) polymère de surface ; e,e') adsorption sur un front de croissance du minéral ; f) formation de polymère et incorporation dans la matrice hôte 6,g) retour de l'ion en solution ; 7) complexation organo minérale.....</i>	<i>203</i>
<i>Figure III-7 Mécanismes de sorption du Zn sur des feuillets de smectite. Le Zn s'adsorbe en complexe de sphère externe dans l'espace interfoliaire puis peut diffuser et former des complexes de sphère interne sur les surfaces latérales (Schlegel et al. 1999).....</i>	<i>206</i>
<i>Figure III-8 Model structural d'un phyllosilicate de Zn (sorption de Zn sur montmorillonite en présence de Si aqueux $[Si]_{aq} \sim 500 \mu M$ pour 313 h de réaction (D'après Schlegel & Manceau 2006)).....</i>	<i>207</i>
<i>Tableau III-1 Exemple d'études concernant le mode d'association du zinc dans des sols contaminés, caractéristiques du sol, teneurs en Zn et mode d'association du Zn identifié par spectroscopie EXAFS en mode bulk.....</i>	<i>209</i>
<i>Figure III-9 Configuration possible de l'adsorption de Zn(II) et Cu(II) à la surface de la calcite, les octaèdres gris représentent CaO_6 et les triangles noirs les groupes CO_3 (adapté de Elzinga et al. (2002)).....</i>	<i>212</i>
<i>Figure III-10 Caractérisation de l'illite du Puy en Velay (A) DRX de l'illite brute (diffractogramme noir) et de l'illite purifiée taille 3(diffractogramme gris) ; (B) cliché MET de l'illite purifiée de taille 3 (~100 nm) ; (C) Analyses chimiques de l'illite purifiée taille 3, en pourcentage massique.....</i>	<i>215</i>
<i>Figure III – 11 Photo du dispositif expérimental permettant la synthèse du composé illite/FeH.....</i>	<i>217</i>

Figure III – 12 Mobilités électrophorétiques en fonction du pH mesurées pour : (a) les illites de taille 3(40 - 100 nm) et 3bis (20-30 nm), (b) la ferrihydrite et (c) l'illite modifiée par des oxyhydroxides de fer223

Figure III-13 Mobilités électrophorétiques en fonction du pH mesuré pour (a) les différentes MES du bassin versant de la Moselle (b) trois échantillonnages distincts sur la station de Frouard avec des débits de la Moselle différents (FRO dec12 397 m³.s⁻¹, FRO nov12 82 m³.s⁻¹, FRO jul13 15 m³.s⁻¹).....226

Tableau III – 2 Capacité d'Echange Cationique (CEC) pour les MES naturelles et l'illite ; données acquises par détermination de la quantité de cobaltihexamine absorbées par spectroscopie UV – visible (CEC_{ads}) en mEq.100g⁻¹228

Tableau III-3 Surface spécifique (m².g⁻¹) et Surface microporeuse (m².g⁻¹) pour les différents composés modèles utilisés dans l'étude.....229

Figure III-14 Isothermes d'adsorption – désorption à l'azote à 77 K des MES (a) de Flavigny, Florange et Richemont et (b) de Frouard.....229

Tableau III-4 Surface spécifique (m².g⁻¹), surface microporeuse (m².g⁻¹), débit (m³.s⁻¹), pourcentage en carbone organique total (%) et perte de masse (%) pour les différents échantillons du bassin versant de la Moselle.....230

Figure III-15 Surface spécifique (m².g⁻¹) en fonction du grain moyen (μm) pour les différents échantillons du BV de la Moselle.....231

Figure III-16 Surface spécifique (m².g⁻¹) en fonction de la perte de masse mesurée par DSC (%) pour les différents échantillons du BV de la Moselle (ronds noirs) et les échantillons de Frouard (carrés gris).....232

Figure III-17 (a) Isothermes d'adsorption du Zinc sur les différents composés modèles (pH 7, conductivité 300 μS.cm⁻¹, température 25°C) (b) isothermes d'adsorption du Zinc sur les différents composés modèles (pH 7, conductivité 3000 μS.cm⁻¹, température 25°C).....235

Figure III-18 (a) Isothermes d'adsorption du Zinc sur les différentes MES (b) isothermes d'adsorption du Zinc sur les différentes MES de Frouard et (c) Comparaison des adsorptions pour FLA et FLO pour des conductivités différentes (pH 7, conductivité 300 ou 3000 μS.cm⁻¹, température 25°C)...236

Figure III-19 Spectres XANES au seuil K du Zn, pour les composés de référence (A) et surfaces minérales modèles après adsorption de Zn, conductivité 300 μS.cm⁻¹ par NaNO₃, pH7 (B à F). A- solutions de citrate et d'oxalate de Zn, ZnO et ZnS amorphe ; B-Zn adsorbé sur goethite [Zn]_{ads}=6.16 mg.g⁻¹, et sur ferrihydrite [Zn]_{ads}=3.75 mg.g⁻¹ ; C-Zn adsorbé sur illite, [Zn]_{ads}=0.2 mg.g⁻¹ ou Zn1 et [Zn]_{ads}=5.0 mg.g⁻¹ ou Zn10; D- Zn adsorbé sur illite modifiée par hydrolyse du fer, FeH-illite, [Zn]_{ads}= 0.2 mg. g⁻¹ ou Zn1 et [Zn]_{ads}= 4.8 mg. g⁻¹ ou Zn10 ; E-Zn adsorbé sur apatite, [Zn]_{ads}= 0.25 mg. g⁻¹ ou Zn1 et [Zn]_{ads}= 23.3 mg. g⁻¹ ou Zn10 ; F-Zn adsorbé sur calcite, [Zn]_{ads}= 0.19 mg. g⁻¹ ou Zn1 et [Zn]_{ads}= 104.0 mg. g⁻¹ ou Zn10.....239

Figure III-20 Isothermes d'adsorption du zinc sur les MES collectées à Frouard en décembre 2012 et juillet 2013, pH 7, conductivité 300 et 3000 μS.cm⁻¹ (NaNO₃). Les flèches indiquent les échantillons sélectionnés pour les mesures en spectroscopie d'adsorption X.....243

Figure III-21 Spectres XANES sur les MES FROdec12 et FRO jul13 avant et après adsorption de zinc. Les spectres noirs ont été obtenus en mode fluorescence (ligne SAMBA-SOLEIL) et correspondent aux isothermes d'adsorption effectués avec une conductivité de 300 μS.cm⁻¹, les spectres de couleur ont été obtenus en transmission (XAFS-elletra) et correspondent aux isothermes d'adsorption effectués avec

une conductivité de 3000 $\mu\text{S.cm}^{-1}$ (Zn-3K), FROjul13, Zn1 à Zn10 quantités de zinc adsorbé de haut en bas, $[\text{Zn}]_{\text{ads}} = 0.2 - 4.86 - 7.79 - 9.00 - 14.05 \text{ mg.g}^{-1}$ 244

Figure III-22 Spectres EXAFS (A) et leurs transformées de Fourier (B) correspondantes pour Zn(II) adsorbé sur la ferrihydrite (FeH-Zn10 ; $[\text{Zn}]_{\text{ads}} = 3.75 \text{ mg.g}^{-1}$) et la goethite (Goethite-Zn9 ; $[\text{Zn}]_{\text{ads}} = 6.16 \text{ mg.g}^{-1}$) ; transformées de Fourier de la FeH-Zn10 (courbe noire) et modélisation (courbe rouge) (C) ; oscillations EXAFS filtrées par Transformée de fourier de FeH-Zn10 et modélisation.....246

Tableau III-5 résultats de modélisation EXAFS au seuil K du Zn pour la ferrihydrite (FeH-Zn10 ; $[\text{Zn}]_{\text{ads}} = 3.75 \text{ mg.g}^{-1}$).....247

Figure III-23 Spectres EXAFS (A) et leurs transformées de Fourier (B) correspondantes pour Zn(II) adsorbé sur la Calcite (Ca-Zn1 ; $[\text{Zn}]_{\text{ads}} =$ et Ca-Zn10 ; $[\text{Zn}]_{\text{ads}} =$) ; transformées de Fourier de la calcite (Ca-Zn1 et Ca-Zn10) et modélisation (C) ; oscillations EXAFS filtrées par Transformée de Fourier de la calcite (Ca-Zn1 et Ca-Zn10) et modélisation.....249

Tableau III-6 résultats de modélisation EXAFS au seuil K du Zn pour la calcite (Ca-Zn1).....249

Tableau III-7 résultats de modélisation EXAFS au seuil K du Zn pour la calcite (Ca-Zn10).....250

Figure III-24 Spectres EXAFS (A) et leurs transformées de Fourier (B) correspondantes pour Zn(II) adsorbé sur la l'illite (Il-Zn1 $[\text{Zn}]_{\text{ads}} = 0.2 \text{ mg.g}^{-1}$ et Il-Zn10 ; $[\text{Zn}]_{\text{ads}} = 5.0 \text{ mg.g}^{-1}$) et modélisation ; (C) oscillations EXAFS filtrées par Transformée de Fourier de l'illite (Il-Zn1 et Il-Zn10) et modélisation.....252

Tableau III-8 résultats de modélisation EXAFS au seuil K du Zn pour l'illite (Il-Zn1).....252

Tableau III-9 résultats de modélisation EXAFS au seuil K du Zn pour l'illite (Il-Zn10).....253

Tableau III-9b résultats de modélisation EXAFS au seuil K du Zn pour l'illite (Illite-FeH Zn10).....254

Figure III-25 (A) Oscillations EXAFS $k^3 \cdot \chi(k)$ des échantillons de FROjul13, Zn1 à Zn10 quantités de Zn adsorbé de bas en haut $[\text{Zn}]_{\text{ads}} = 0.2 - 1.4 - 1.46 - 8.94 - 16.56 \text{ mg.g}^{-1}$ (B) Amplitude et partie imaginaire de la transformée de Fourier des oscillations EXAFS obtenues pour la MES de départ de FROjul13 et différentes Amplitudes de la transformée de Fourier des oscillations EXAFS obtenues pour les différents échantillons FROjul13 Zn1 à Zn10.....256

Tableau III-10 résultats de modélisation EXAFS au seuil K du Zn pour FROjul13.....256

Figure III-26 (A) Amplitude et partie imaginaire de la transformée de Fourier des oscillations EXAFS obtenues pour FROjul13 Zn1 $[\text{Zn}]_{\text{ads}} = 0.2 \text{ mg.g}^{-1}$ et comparaison avec la modélisation FEFFIT (tracés rouges en pointillé) ; (B) Comparaison des oscillations EXAFS filtrées par Transformée de Fourier expérimentales (tracé noir) et théorique (tracé rouge) pour FRO jul13 Zn1 ; (C) Amplitude et partie imaginaire de la transformée de Fourier des oscillations EXAFS obtenues pour FROjul13 Zn10 $[\text{Zn}]_{\text{ads}} = 16.56 \text{ mg.g}^{-1}$ et comparaison avec la modélisation FEFFIT (tracés rouges en pointillé) ;(D) Comparaison des oscillations EXAFS filtrées par Transformée de Fourier expérimentales (tracé noir) et théorique (tracé rouge) pour FRO jul13 Zn10.....257

Tableau III-11 résultats de modélisation EXAFS au seuil K du Zn pour FRO-jul13 (FRO-Zn1).....257

Tableau III-12 résultats de modélisation EXAFS au seuil K du Zn pour FRO-jul13 (FRO-Zn10)....259

Figure III-27 (A) Oscillations EXAFS $k^3 \cdot \chi(k)$ des échantillons de FROdec12, Zn1 à Zn10 quantités de Zn adsorbé de bas en haut $[\text{Zn}]_{\text{ads}} = 0.2 - 1.4 - 9.00 - 14.05 \text{ mg.g}^{-1}$ (B) Amplitude et partie imaginaire de la transformée de Fourier des oscillations EXAFS obtenues pour la MES de départ de

FROdec12 et différentes Amplitudes de la transformée de Fourier des oscillations EXAFS obtenues pour les différents échantillons FROdec12 Zn1 à Zn10260

Tableau III-13 résultats de modélisation EXAFS au seuil K du Zn pour FRO dec12260

Figure III-28 (A) Transformées de Fourier (Amplitude (courbe noire épaisse) et partie imaginaire (courbe noire épaisse)) et comparaison avec la modélisation (Amplitude (courbe pointillée rouge) et partie imaginaire (courbe pointillée rouge)) (B) comparaison des oscillations EXAFS filtrées par Transformée de fourier expérimentales (courbe noire) et modélisation (courbe rouge) pour Zn(II) adsorbé sur FRO-dec13 (Zn10 ; [Zn]_{ads} = 14.05 mg.g⁻¹)261

Tableau III-14 résultats de modélisation EXAFS au seuil K du Zn pour FRO-dec13 (FRO-Zn10)....262

Introduction générale & problématique

Introduction générale & problématique

L'urbanisation rapide, l'augmentation de la population ainsi que les changements d'habitudes de consommation viennent augmenter la pression sur l'eau. Les cours d'eau sont devenus l'agent de transport de pollutions variées se déversant au final dans les océans. Les pollutions de l'eau peuvent être d'origine physique avec l'apport de matière en suspension (MES) qui peuvent changer notamment la température de l'eau, chimique par la présence de contaminants (nitrates, phosphates, micropolluants organiques ou minéraux) ou encore microbiologique (virus, bactéries).

L'ONU avait pour projet de «réduire de moitié», d'ici à 2015, la proportion de la population n'ayant pas accès de manière durable à un approvisionnement en eau potable et à un système d'assainissement de base ». De son côté, une directive cadre européenne d'octobre 2000 (2000/60/CE) avait prévu de parvenir d'ici à 2015 à un « bon état » ou bon potentiel des masses d'eau. Cependant, pour des raisons économiques, techniques ou encore naturelles un report a été demandé.

Une rivière peut se diviser en trois compartiments distincts : les sédiments agissant comme un puits potentiel pour de nombreuses substances toxiques, la fraction particulaire de la colonne d'eau agissant comme un vecteur de transport des contaminants et la fraction dissoute. La fraction particulaire encore nommée matières en suspension (MES) est définie par un ensemble bio organo minéral hétérogène et complexe. Cette hétérogénéité lui confère des propriétés lui permettant de capter les contaminants aussi bien organiques que métalliques et conférant une très forte réactivité vis-à-vis des contaminants. Il est donc nécessaire de décrire finement ces composés afin de prédire leur comportement vis-à-vis des contaminants. Des particules étant elles-mêmes des contaminants peuvent également être retrouvées directement dans la colonne d'eau (ZnS, ZnO, PbO ...).

Introduction générale & problématique

Les MES proviennent de plusieurs sources (i) de l'érosion des surfaces continentales, (ii) de la remobilisation des sédiments (iii) de l'activité biologique dans la colonne d'eau (iv) de l'activité anthropique introduisant directement des particules dans le milieu aquatique. Leur composition, leur distribution en taille va dépendre de l'ensemble des processus qui contrôlent l'érosion, l'activité biologique ainsi que l'ensemble des activités humaines dans le bassin versant.

Le site choisi pour ce travail est la partie française et aval du bassin versant de la Moselle. Cette partie du bassin versant est caractérisée par la présence de villes de grandes tailles comme Nancy (environ 100.000 habitants) ou Metz (120.000 habitants) et également d'un contraste géologique d'amont en aval. La partie aval de la zone d'étude est également caractérisée par deux affluents (l'Orne et la Fensch) qui se situent dans une zone historiquement très fortement industrialisée et qui conserve des caractéristiques d'urbanisation intense.

Il est à noter que cette thèse s'inscrit dans le cadre de la Zone Atelier Moselle qui vise à mieux caractériser le fonctionnement du bassin versant de la Moselle et notamment à œuvrer pour mieux comprendre l'impact des activités humaines sur la qualité du milieu aquatique en Lorraine. Une des premières questions posées dans la thèse concernait l'occupation des sols. Peut-on, à partir d'une caractérisation minérale et organique, différencier les MES des zones du bassin versant caractérisées par des occupations du sol différentes (zones urbaines, industrielles, agricoles) ? Cette caractérisation aussi bien minérale qu'organique des matières en suspension en prenant en compte le plus de paramètres a également permis de mieux comprendre la réactivité des particules en suspension vis-à-vis de polluants métalliques et ainsi mieux appréhender leur affinité envers certains contaminants. L'objectif de cette caractérisation globale de l'objet MES permet donc de mieux appréhender la réactivité des matières en suspension.

Introduction générale & problématique

Les trois années et demie de thèse ont été dédiées à deux principaux sujets de recherche :

1-En préliminaire, nous avons sélectionné un ensemble de stations de prélèvement le long de la Moselle représentatives des variations géologiques et d'occupation des sols du bassin de la Moselle et permettant de prélever des échantillons à différents régimes hydriques. Les matières en suspension prélevées ont ensuite été caractérisées, via leur composition minéralogique et organique pour mettre en évidence la variabilité spatio temporelle ainsi que des marqueurs de l'activité anthropique du bassin.

2-L'étude des propriétés de surface et la réactivité des matières en suspension vis-à-vis d'un contaminant métallique, sélectionné pour son caractère ubiquiste.

Le présent manuscrit s'articule autour de trois chapitres, incluant une publication parue dans un journal à comité de lecture et d'une publication soumise.

1. Le premier chapitre traite de la variabilité minérale des matières en suspension du bassin versant de la Moselle. L'objectif était de caractériser, en utilisant plusieurs techniques (granulométrie, analyse élémentaire, Diffraction des rayons X (DRX), Infra rouge (IR), Microscopie Electronique à Transmission (MET)) la fraction minérale des MES et ainsi étudier leur composition le long du bassin versant et également sonder leur variabilité vis-à-vis des variations de régime hydrique.
2. Le deuxième chapitre vient compléter le premier chapitre et s'intéresse à la fraction organique des MES. Le premier objectif était d'obtenir des informations sur les différentes familles de composés aussi bien dans la fraction extractible que dans la fraction réfractaire de la matière organique (MO). La deuxième partie du travail a

Introduction générale & problématique

consisté à choisir des biomarqueurs pertinents afin de sonder la variabilité spatiale et temporelle de la fraction organique des MES.

3. Le troisième chapitre concerne la réactivité des matières en suspension naturelles vis-à-vis du zinc, un métal couramment rencontré dans les eaux continentales des bassins urbanisés. La première partie du travail a consisté à s'intéresser aux propriétés de surface des MES en comparaison avec des composés modèles synthétisés en laboratoire. Ce travail a été complété par l'étude de la capacité des composés modèles et des MES à s'associer avec des métaux (Zn). Enfin, une étude utilisant le rayonnement synchrotron a permis d'accéder au mode d'association du Zn sur des particules naturelles dopées en Zn en comparaison avec des composés modèles également dopés en Zn et ainsi mieux comprendre la réactivité des différents composés.

Partie I – Variabilité spatiale et temporelle des matières en suspension dans le bassin versant de la Moselle

Partie I – Variabilité spatiale et temporelle des matières en suspension dans le bassin versant de la Moselle

Contexte et objectifs

Les rivières et les fleuves sont des systèmes dynamiques où plusieurs compartiments (atmosphère, eau, sols, sédiments) interagissent ensemble. Ils sont également les principaux vecteurs de transport des matières en suspension (MES ou sédiments en suspension) depuis les continents vers les océans (Owens 2005). Une des plus récentes estimations concernant la valeur du transfert des continents vers les océans est comprise entre 12,6 et 24 Gt an⁻¹ (Walling 2006 et références internes) avec une valeur commune rencontrée dans la littérature de 15 Gt an⁻¹ (Martin & Meybeck, 1979 ; Viers *et al.* 2009). Dans la rivière, mis à part certains éléments majeurs (Ca, Na, K, Mg) et quelques rares éléments traces Sb, Tl (Ayrault *et al.* 2010), la plupart des éléments sont majoritairement portés par la fraction particulaire (Viers *et al.* 2009).

Trois compartiments peuvent être distingués afin de caractériser les éléments et matières transportés et stockés par le cours d'eau : (i) le compartiment dissous, (ii) le compartiment particulaire et (iii) les sédiments. Les composants aquatiques solides peuvent être décrits selon un continuum de taille allant du nanomètre à plusieurs centaines de microns (Figure I-1).

Partie I – Variabilité spatiale et temporelle des matières en suspension dans le bassin versant de la Moselle

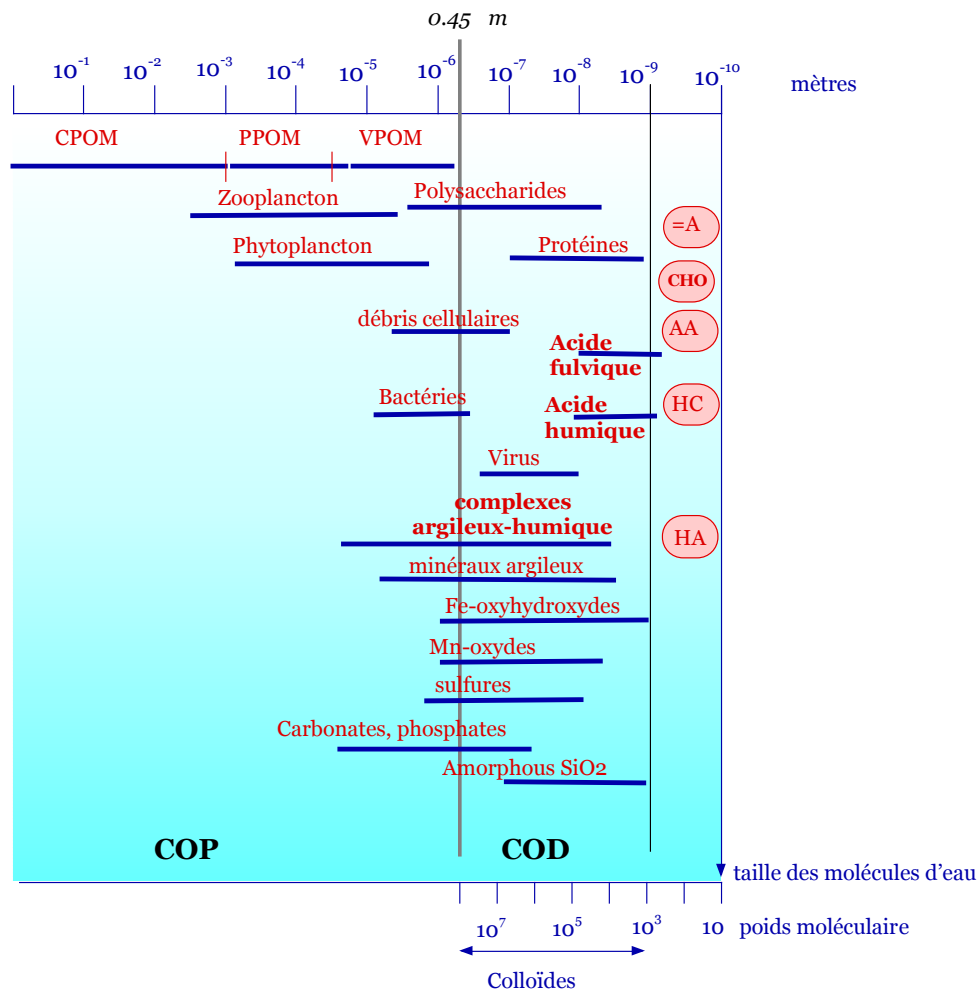


Figure I-1 Répartition en taille des colloïdes et particules organiques et inorganiques dans la colonne d'eau. (CPOM : Coarse Particulate Organic Matter) ; PPOM (Particulate Polycyclic Organic Matter ; VPOM : Very Fine Particulate Organic Matter). E. Montarges-Pelletier, d'après Stumm & Morgan (1996)

La fraction dissoute est définie techniquement par un seuil de coupure et traditionnellement, ce seuil est fixé à 0,45 μm . L'amélioration des systèmes de filtration a abaissé ce seuil à 0,22 μm (Stumm & Morgan 1996). La fraction particulaire (également nommée matières en suspension (MES)) est donc constituée par des particules dont la taille est supérieure à 0,22 ou 0,45 μm selon le seuil de coupure choisi pour l'étude. La plupart des études distinguent la fraction dissoute de la fraction particulaire. Etant donné le seuil de coupure à 0,22 μm , le compartiment dissout inclut non seulement les éléments chimiques réellement dissous (ou

Partie I – Variabilité spatiale et temporelle des matières en suspension dans le bassin versant de la Moselle

vrai dissous) mais aussi des entités organiques ou minérales qualifiées de colloïdales par leur taille. Les colloïdes sont généralement définis sur la base de leur taille et doivent avoir une dimension comprise entre 1 nm et 1 µm dans au moins une direction. Ces entités vont par conséquent influencer la partition des éléments par le processus nommé « effet de la taille des particules » (Benoit & Rozant 1999). Afin de limiter cet artéfact, certaines études ne se limitent pas aux deux fractions (particulaire, dissout) mais incluent également la fraction colloïdale afin d'avoir trois compartiments (Benoit & Rozant 1999 ; Allard *et al.* 2011).

Les MES peuvent être des produits de l'érosion des surfaces continentales, de l'érosion des berges et de la remise en suspension des sédiments, ou issues des activités urbaines et industrielles, des apports atmosphériques par retombée sèche et humide ou encore issues de la production biologique. Ces différentes origines vont influencer la composition des MES dans le cours d'eau.

Les prochains paragraphes vont s'intéresser à la variabilité temporelle et spatiale des MES dans différents bassins versants. La première section présente une synthèse bibliographique qui recense la variabilité de composition au niveau minéralogique des MES. La suite de cette première partie présente les matériels et méthodes utilisés dans le travail de thèse et enfin, la troisième section présente la variabilité de composition des MES du bassin versant de la Moselle en fonction de la position le long du bassin versant ainsi qu'à différents régimes hydriques dans un article rédigé en anglais et publié dans la revue *Journal of Soils and Sediments*.

1 Synthèse bibliographique

1.1 Effet des caractéristiques du bassin versant (climat, érosion, géologie) sur la composition des matières en suspension

1.1.1 Types d'érosion dans un bassin versant

La nature et la quantité de matière particulaire transportée par les rivières dépendent du processus d'érosion mécanique ou chimique. Dans le cas où l'altération mécanique est plus élevée que l'altération chimique, une grande proportion de particules peu ou pas modifiées chimiquement (immatures) est transportée par la rivière. Au contraire, dans le cas d'une altération chimique plus intense, des sols épais et profonds sont formés et sont caractérisés par un déficit en Ca et Na et un enrichissement en Si, Al et Fe. Les particules transportées par la rivière proviendront donc d'une altération élevée et formés de minéraux secondaires.

Les prochains paragraphes vont présenter l'influence du type d'érosion sur la composition des MES. Ces deux types d'érosion sont influencés par le relief et la surface du bassin versant ainsi que le climat (température, précipitation, ruissellement, régime hydrique) et la géologie.

1.1.2 Effet du type d'érosion sur la minéralogie et la composition élémentaire des matières en suspension

En lien direct avec la minéralogie, la variation des teneurs en éléments majeurs (Si, Al, Fe, Na, K, Mg, Ca, Mn) des MES dans différents bassins versants peut s'expliquer par le type d'altération en présence (Martin & Meybeck 1979). Dans les zones tropicales ou équatoriales où les précipitations sont soit abondantes soit intenses, l'érosion chimique prédomine. Dans le cas des rivières tropicales drainant la zone cratonique du sud Cameroun (Olivier-Lauquet *et al.* 2000), des matériaux matures sont présents dans les MES et les minéraux fréquemment rencontrés sont la kaolinite, les oxy-hydroxides de fer et le quartz (en faible proportion). Muller *et al.* (1995) ont étudié, en utilisant la diffraction des rayons X (DRX), la

Partie I – Variabilité spatiale et temporelle des matières en suspension dans le bassin versant de la Moselle

minéralogie des MES du bassin versant du Congo. Les auteurs ont montré que les MES étaient composées à 60 % de kaolinite associées à des oxyhydroxides de fer, d'illite (15 %), de smectite, de 20 % de phases amorphes et environ 5% de minéraux primaires plagioclase et quartz. De plus, les études réalisées sur les différents affluents du fleuve Congo ont montré une très grande similarité de composition minéralogique et élémentaire des MES. La très grande taille du bassin versant du Congo (3,8 millions de Km²) semble effacer les différences entre les sous-bassins (Dupré *et al.* 1996). Dans le cas de ces rivières tropicales, les teneurs des éléments Al et Fe sont élevées alors que les éléments K, Na et Ca présentent une anomalie négative (Dupré *et al.* 1996) par rapport aux valeurs de la croûte continentale (Taylor & McLennan 1985). Ce mécanisme provient de la mobilité élevée de ces éléments lors de l'érosion due à leur énergie d'hydratation importante (Cullers 1988).

Une étude conduite aux Philippines a montré que la prédominance de l'érosion chimique combinée à des roches de nature volcanique basaltique permettait d'expliquer la minéralogie argileuse des matières en suspension des cours d'eau de cette région. Les MES se sont révélées constituées à 86 % de smectites avec une contribution mineure de kaolinite (9%) (Liu *et al.* 2009). Comme le montre la figure I-2, cette signature argileuse est particulière à la région des Philippines par rapport aux autres rivières du sud-est asiatique. En effet, les rivières du sud de Taiwan présentent exclusivement de l'illite et de la chlorite (Liu *et al.* 2008), les rivières de Bornéo transportent de l'illite et de la chlorite à hauteur de 88 % et les rivières des Perles, la rivière Rouge et le Mékong transportent beaucoup moins de smectites.

L'élément Fe varie beaucoup d'une rivière à l'autre et certaines rivières montrent des teneurs en Fe élevées (Rivière Kalix en Suède, rivière Negro au Brésil, rivière Kola en Russie). Ces anomalies positives proviennent de la géologie du bassin versant. Dans le cas des rivières sibériennes, la présence de silicates ferromagnésiens induisent une anomalie positive en Fe

Partie I – Variabilité spatiale et temporelle des matières en suspension dans le bassin versant de la Moselle

(Pokrovsky et al. 2005). La géologie particulière d'un bassin versant va donc aussi induire une composition des MES particulière.

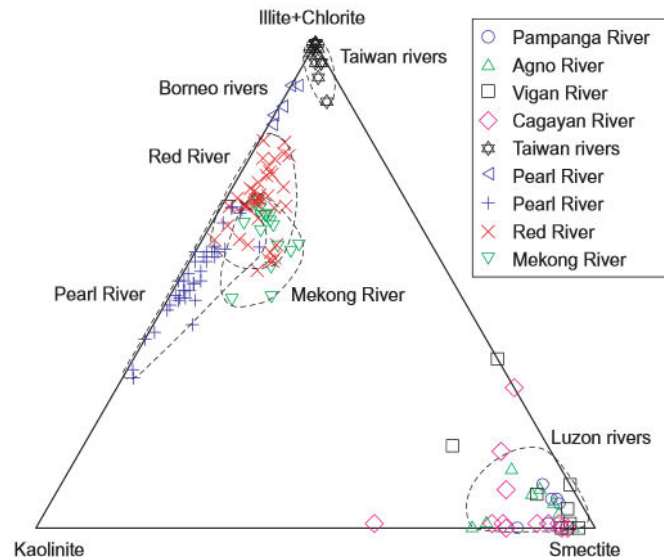


Figure I-2 Diagramme ternaire des assemblages argileux des sédiments de surface des Philippines, de la rivière des Perles, de la rivière rouge et du Mékong (Liu et al. 2009)

Dans le cas de rivières situées en zone tempérée et boréale (arctique), les teneurs en Al, Fe sont moins élevées et les teneurs en Ca plus élevées. Ces MES proviennent de débris de roches ou de particules faiblement altérées qui se rapprochent de la composition moyenne des roches de surface (Martin & Meybeck 1979). Dans les rivières situées en zone tempérée, les précipitations moins abondantes, donnent une plus grande place à l'altération mécanique et peut engendrer une minéralogie différente des particules transportées par les cours d'eau avec davantage de matériaux primaires. Négrel & Grobois (1999) ont montré que les MES dans la zone amont de la Loire, étaient principalement composées de quartz, feldspath, illite, calcite et kaolinite avec une plus forte proportion en minéraux quartz et feldspath. Le bassin versant de la Garonne montre également la prédominance de minéraux immatures dont le quartz (Audry et al. 2010). Canfield (1997) a étudié la composition des MES de 21 rivières des USA et a

Partie I – Variabilité spatiale et temporelle des matières en suspension dans le bassin versant de la Moselle

montré que les teneurs en Al, Fe et Mn présentent des valeurs proches de celle de la croûte continentale s'expliquant par le faible ruissellement.

Dans le cas de rivières situées en Sibérie (Pokrovsky *et al.* 2010, Skevchenko *et al.* 2010) les argiles sont les principaux minéraux rencontrés durant la débâcle, s'expliquant par l'hydrodynamisme plus intense et l'érosion des berges plus élevées.

Enfin, la nature des couches géologiques influence fortement la minéralogie et la composition des matières en suspension. Dans le cas de bassins versants où les roches sédimentaires prédominent, l'altération mécanique, chimique combinée au lessivage par les précipitations va alimenter en minéraux secondaires (minéraux argileux, carbonates) les cours d'eau.

Le processus d'altération, le climat ainsi que la géologie induisent donc la présence dans le bassin versant de MES de composition différentes et notamment une composition argileuse différente. Dans le cas où l'altération chimique est élevée, les kaolinites seront les minéraux argileux prédominants. Cependant, si la géologie du bassin varie (sols volcaniques), les smectites vont prédominer malgré l'altération chimique élevée. Dans le cas de zones tempérées, les minéraux primaires vont prédominer et les argiles tout de même présentent seront principalement de l'illite.

1.1.3 Effet sur les terres rares et les éléments traces

Les terres rares (REE : Rare Earth Elements) sont souvent utilisées comme des traceurs pour expliquer les processus d'altération dans les bassins versants (Braun *et al.* 1998). La plupart des rivières dans le monde présentent des teneurs en REE dans les MES proches de celles de la croûte continentale. Cependant, il existe tout de même certaines variations. Les MES du bassin versant de l'Amazone montrent un enrichissement en terres rares légères (Gérard *et al.* 2003). Au contraire le bassin versant de Cujuni au Venezuela montre des teneurs en terres

Partie I – Variabilité spatiale et temporelle des matières en suspension dans le bassin versant de la Moselle

rare faibles. Les rivières des Açores montrent également une forte anomalie négative en Eu (Louvat & Allègre 1997b) également retrouvée dans les MES du Gange et du Brahmapoutre (Garzanti *et al.* 2011). De ces résultats, on peut remarquer que le fractionnement des terres rares et leur relative décroissance est plus forte dans les bassins versants où l'érosion mécanique est prédominante (Azores, cordillère des Andes). Concernant les rivières de zones tempérées, les MES de la Loire sont quant à elles enrichies en terres rares médium provenant des « coatings » d'oxydes de fer et manganèse sur les MES (Négre *et al.* 2000).

Les éléments traces tout comme les éléments majeurs peuvent différer selon le bassin versant. Les variations de composition et de teneurs en éléments traces sont principalement dues à une géologie particulière dans le bassin versant. Les rivières du bassin de Cujuni au Venezuela montrent des MES avec des teneurs en Ni, Zn, V, Cd, Pb et Cr élevées (entre 80 et 250 ppm de Zn par exemple). Ceci provient de la géologie du bassin avec notamment la présence de granite riche en éléments traces (Tosoani *et al.* 2004). L'exemple des rivières de la Réunion peut également être cité avec des teneurs en Cu et Ni dans les MES comparables à celles des roches basaltiques du bassin versant (Louvat & Allègre, 1997a). Dans des rivières où les formations carbonatées sont présentes, comme le cas du Rhône, les teneurs en Sr et U dans les MES peuvent être plus élevées (Ollivier *et al.* 2011). La plupart des rivières d'Europe de l'ouest mais aussi le Danube et le Mississippi montrent des teneurs en certains éléments traces élevées (par exemple 130 ppm de Zn dans le Mississippi) qui sont principalement le résultat de l'industrie (Meybeck 2013). L'influence anthropique sur la composition des MES sera traitée plus loin.

Les paragraphes ci-dessus ont permis de montrer la variabilité de composition des MES dans la colonne d'eau durant une période donnée. Cependant, le transport des MES varie au cours du temps dans les rivières et augmente en période de crue. Les précipitations à l'origine d'une

Partie I – Variabilité spatiale et temporelle des matières en suspension dans le bassin versant de la Moselle

crue vont drainer des surfaces continentales variées (zones urbaines, agricoles, naturelles) pouvant apporter des composés différents. Il est donc nécessaire d'étudier la variabilité de composition des MES durant différents régimes hydriques.

1.2 Effet du régime hydrique sur les matières en suspension (teneur, composition)

1.2.1 Effet sur la concentration en MES

Une mesure importante à réaliser lorsque l'on s'intéresse aux flux d'éléments dans la colonne d'eau avec l'augmentation du débit est la concentration en matières en suspension à un instant donné exprimée le plus généralement en mg.L^{-1} . D'une manière générale, la plupart des études concernant la concentration en MES dans la colonne d'eau ont montré une augmentation de la concentration en MES avec l'augmentation du débit (Salomons & Forstner, 1984 ; Nagano *et al.* 2003 ; Bibby & Webster-Brown 2005; Matsunaga *et al.* 2014). Afin de mieux visualiser la relation entre concentration en MES dans la colonne d'eau et le débit de la rivière, on peut utiliser le rapport C/Q où C est la concentration en MES (mg.L^{-1}) et Q est le débit de la rivière ($\text{m}^3.\text{s}^{-1}$). On peut classer les rapports en différentes classes (Williams 1989).

Si les pics de MES et de crue arrivent simultanément, on obtient un rapport C/Q identique en montée de crue et en décrue. La figure représentant le rapport C/V est donc une ligne droite (Figure I-3A).

Si le pic de MES arrive avant le pic du débit, le rapport C/Q en période de crue est plus élevé qu'en période de décrue pour une même valeur de débit. On parle dans ce cas d'hystérèse horaire ou orthograde (Figure I-3B). Ce type de relation est très fréquemment rencontré dans les rivières (Walling 1974 ; Ollivier *et al.* 2011). On peut expliquer cette relation par la

Partie I – Variabilité spatiale et temporelle des matières en suspension dans le bassin versant de la Moselle

diminution de la quantité de MES disponible avant le pic de la crue. Au contraire, quand le pic de MES arrive après le pic du débit, le rapport C/Q est plus élevé en période de décrue qu'en période de crue pour une même valeur de débit. On parle dans ce cas d'hystérèse anti horaire ou rétrograde (Figure I-3C). Dans ce cas, le temps de voyage de l'onde crue est responsable de cette relation. La variabilité spatio-temporelle des précipitations peut également expliquer ce phénomène. Ce phénomène a déjà été observé en Islande (Lawler *et al.* 1992) mais également dans le Rhône (Olivier *et al.* 2011).

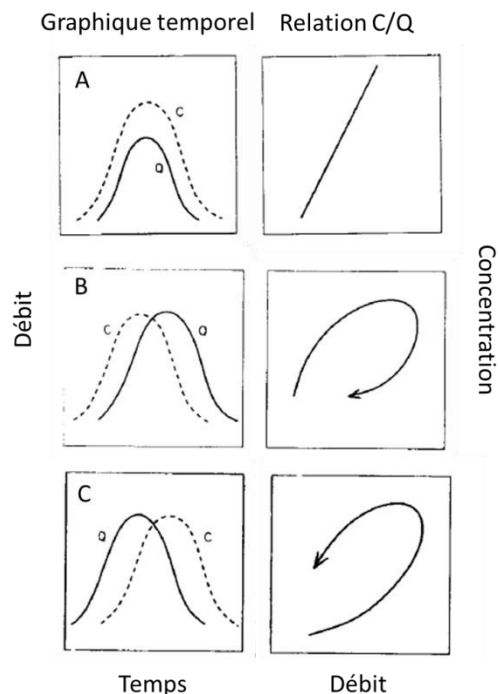


Figure I-3 Différentes classes de relation entre débit et concentration en MES (A) Relation linéaire du rapport C/Q (B) hystérèse horaire (orthograde) (C) hystérèse antihoraire (rétrograde) (Adapté de Williams 1989)

1.2.2 Effet sur la granulométrie

L'hypothèse générale concernant la relation débit – taille des particules montre que plus le débit augmente, plus le transport des grosses particules est facilité (Horowitz 1985) et la plupart des études rapportent une augmentation du pourcentage de particules dans le domaine

Partie I – Variabilité spatiale et temporelle des matières en suspension dans le bassin versant de la Moselle

de taille des sables (particules de taille $> 63 \mu\text{m}$) avec l'augmentation du débit (Forstner et Wittmann 1981). Cependant, plusieurs études ont montré qu'avec l'augmentation du débit, la concentration en matières fines augmentait au moins au début de la crue (Mossa 1989 ; Walling & Moorehead 1989 ; Horowitz *et al.* 1990). La complexité de la relation taille – débit peut s'illustrer à travers l'étude d'un petit bassin versant (6 Km^2) localisé dans l'Oxfordshire (UK) (Slattery & Burt 1997). Lors du premier épisode de crue (90 L.s^{-1} au pic de la crue) échantillonné, 48 % de la taille effective des particules (taille des particules mesurées sur le terrain, incluant des agrégats) est constituée de particules supérieures à $63 \mu\text{m}$ alors que la taille ultime (se réfère aux particules individuelles constituant les MES) indique que seulement 28 % des sédiments sont constitués réellement de sables. Ces données indiquent que les argiles et limons en présence sont majoritairement sous forme d'agrégats (Figure I-4).

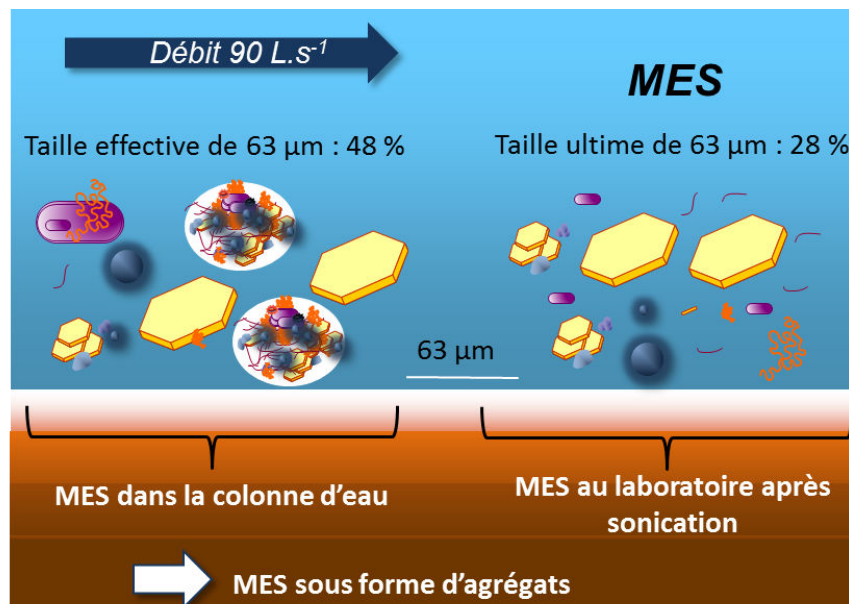


Figure I-4 Représentation schématique des agrégats dans la colonne d'eau de rivière et leur désagrégation au laboratoire par sonication (Adapté de Montargès-Pelletier)

En revanche, lors d'un échantillonnage d'une crue plus intense (350 L.s^{-1}), la relation taille des particules – débit s'est complexifiée. Au début de la crue, la proportion de sables a augmenté de 11 à 17 % puis s'est stabilisée autour de 10 % pendant la crue. Durant la décrue, la

Partie I – Variabilité spatiale et temporelle des matières en suspension dans le bassin versant de la Moselle

proportion de sables a de nouveau augmenté pour atteindre 28 %. De plus, la fraction argileuse, aussi bien dans la taille effective qu'ultime montre une augmentation au cours de la crue. L'augmentation des sables peut s'expliquer par l'inondation des berges et l'apport de particules plus grossières dans la rivière. L'augmentation continue de la fraction argileuse peut s'expliquer par l'apport de particules fines provenant soit des surfaces imperméabilisées (chaussées, routes) soit de la matière organique des berges. L'utilisation de la granulométrie in situ a également permis de montrer la complexité et l'extrême variabilité temporelle de la taille des particules durant une crue (Ongley *et al.* 1992 ; Phillips & Walling 1995a, b, 2005 ; Williams *et al.* 2007). L'augmentation des particules fines en haut débit a également été reportée par Matsunaga *et al.* (2014) pour un bassin versant de 40 km² au Japon. En effet, entre les stades A correspondant au bas débit et C (haut débit), la classe de taille inférieure à 0.1 mm est passée de 1.6 mg.L⁻¹ à 40.3 mg.L⁻¹.

1.2.3 Effet sur la composition (élémentaire) des MES

Éléments majeurs

Lors d'épisodes de crue, la composition (élémentaire) des MES peut varier également. En ce qui concerne les éléments majeurs, Nagano *et al.* (2003) ont observé une corrélation entre débit et teneur en éléments Na, K, Mg et Al et ont donc conclu à une association de ces quatre éléments. Une étude dans des bassins versants aux USA avec un faible taux de ruissellement a également montré une corrélation entre les teneurs en éléments majeurs tels qu'Al, Fe, Mn et le débit de la rivière (Canfield 1997). Au contraire, dans le cas d'apport d'eaux souterraines riches en fer dans les eaux de surface de la rivière, les épisodes de crue vont engendrer une dilution de cet élément (Bibby & Webster-Brown 2005).

Partie I – Variabilité spatiale et temporelle des matières en suspension dans le bassin versant de la Moselle

Éléments traces

En ce qui concerne les éléments traces, Davide *et al.* (2003) ont montré que l'augmentation du débit engendrait une diminution de la teneur en éléments traces (Zn, Pb). Ils expliquent ce phénomène par la dilution des particules concentrées en éléments traces par des particules ayant des teneurs en éléments traces plus faible. Des échantillonnages dans le bassin versant du Rhône ont, au contraire, montré une augmentation de la teneur en strontium dans les MES avec l'augmentation du débit. Cette augmentation peut s'expliquer par l'apport plus élevé de carbonates avec l'augmentation du débit (Olivier *et al.* 2011). Lors de l'étude de deux épisodes de crue (novembre 2003, avril 2008), dans un bassin versant montagneux de 40 Km² drainé par la rivière Oda (Japon), Matsunaga *et al.* (2014) ont également montré une variation de la teneur en certains éléments au cours de l'épisode de crue. Les teneurs en métaux (Ni, Cu, V, Pb, Cu, As, Sb) ont tout d'abord diminué avec l'augmentation du débit et ensuite ces teneurs ont augmenté avec la diminution du débit. Dans ce bassin versant, dominé par de la forêt, les métaux traces d'origine anthropique proviennent essentiellement de la pollution atmosphérique. Arrivés sur le sol, ces éléments peuvent interagir avec la matière organique du sol (Borg & Johansson 1989) ou encore avec les minéraux argileux (Itoh *et al.* 2005). Ces éléments restent donc dans le sol et ont la possibilité de se concentrer dans les horizons peu profonds du sol et peuvent se retrouver dans les cours d'eau. En ce qui concerne l'aluminium, l'augmentation du débit de 1 à 2,1 m³.s⁻¹ a engendré une augmentation graduelle de cet élément qui a par la suite diminué avec la baisse du débit. Cette tendance à l'augmentation de la teneur en Al avec le débit peut s'expliquer par la présence de particules de sol (Amundson 2003) dans la colonne d'eau provenant de l'érosion des berges.

Partie I – Variabilité spatiale et temporelle des matières en suspension dans le bassin versant de la Moselle

De Carlo *et al.* (2004) ont montré l'évolution de l'arsenic durant des épisodes de haut débit dans un bassin versant hétérogène avec une augmentation de l'urbanisation d'amont en aval. Les MES des stations d'échantillonnage situées en amont voyaient leur concentration en As plus élevée (84 mg.Kg^{-1}) que pour les stations situées en aval (28 mg.Kg^{-1}). De plus, les stations amont sont caractérisées par une augmentation de la teneur en MES lors de l'augmentation du débit ($130 - 155 \text{ mg.Kg}^{-1}$). Cette teneur importante dans la partie amont du bassin versant s'explique par la présence de zones agricoles dans ces zones.

Les différentes études ont montré un effet du régime hydrique sur la nature et la composition des MES. Quand le débit augmente, la concentration en MES dans la colonne d'eau augmente et peut suivre ou non le pic de crue. Ces variations dépendent principalement du relief du bassin et de l'intensité des précipitations. La granulométrie ainsi que la composition (éléments majeurs et traces) des MES varient également avec notamment l'apport de minéraux argileux en plus forte proportion induisant une diminution de la teneur en éléments traces. Cependant, les variations observées lors d'un épisode de crue ne sont pas identiques dans tous les bassins et peuvent varier selon la géologie du bassin ou encore l'occupation des sols.

Partie I – Variabilité spatiale et temporelle des matières en suspension dans le bassin versant de la Moselle

1.3 Effet de la pression anthropique sur la composition des matières en suspension

La plupart des cours d'eau dans le monde sont soumis aux activités humaines et l'impact de cette activité se répercute sur la composition des MES. Les intrants anthropiques viennent la plupart du temps, des pratiques culturelles, de l'industrie ou des zones urbanisées avec l'apport de nombreux composés toxiques.

Les pratiques agricoles engendrent l'augmentation des nutriments et de la matière organique par le biais de l'utilisation des engrais et pesticides et de l'épandage (Sweeney *et al.* 2004 ; Silva-Junior *et al.* 2014). Les eaux usées provenant des villages, des villes et de l'industrie apportent également des contaminants (Gobeil *et al.* 2005). Dans le cas de petites agglomérations ou parfois pour de grands centres urbains, les eaux usées ne sont pas prétraitées avant leur rejet dans le milieu aquatique du fait de l'absence de station d'épuration ou de réseau d'assainissement (Boëchat *et al.* 2014), elles apportent par conséquent des quantités importantes de contaminants (Dodds 2006).

L'augmentation des zones urbanisées contribue à l'augmentation des surfaces imperméables facilitant le transfert de contaminants vers les rivières (Walsh *et al.* 2005 ; Gromaire *et al.* 2002). Parmi les contaminants en présence, les métaux traces ont été beaucoup étudiés du fait de leur toxicité et de leur persistance dans l'environnement, de leur abondance et de leur possible bioaccumulation (Ahlf *et al.* 2009 ; Bourgeault *et al.* 2011). Les éléments métalliques sont potentiellement dangereux pour les êtres vivants (Meybeck 2013) et qui sont préférentiellement transportés par les particules dans le milieu aquatique (Horowitz 1995). Afin de répondre à la question "Cette rivière est-elle contaminée pour les MES ?" Plusieurs outils peuvent être utilisés. Parmi eux, le facteur d'enrichissement permet d'évaluer le niveau de contamination par rapport à un niveau de référence où

Partie I – Variabilité spatiale et temporelle des matières en suspension dans le bassin versant de la Moselle

$$\text{Facteur d'enrichissement} = \frac{\frac{[Metal]}{[Al]} \text{ échantillon}}{\frac{[Metal]}{[Al]} \text{ référence}}$$

[Metal] représente la teneur en élément et [Al] représente la teneur en Aluminium pour l'échantillon et pour un élément de référence

. Un rapport proche de 1 indique que la teneur en élément peut être expliquée par une origine naturelle alors qu'un rapport supérieur à 1 implique des intrants anthropiques. Les rivières dans le monde sont très largement enrichies en métaux en comparaison aux teneurs de la croûte continentale (Viers *et al.* 2009). Cette constatation révèle l'effet notoire de l'activité humaine sur le cycle géochimique des éléments et sur la qualité des cours d'eau. Cependant, dans certains cas, un facteur d'enrichissement peut être anormalement élevé du fait de la non représentativité de la référence de la croûte continentale employée. Les rivières du bassin de Cujuni (Venezuela) présentent des teneurs en Ni, Zn, V, Cd, Pb et Cr plus élevées que la croûte supérieure alors que ces rivières ne sont pas affectées par les activités humaines. Le bassin versant est principalement composé de granite et de roches métamorphiques riches en ces éléments (Tosiani *et al.* 2004). Au contraire pour la rivière Pô (Italie), l'enrichissement en Cu, Ni et V peut être attribué à l'activité humaine. En effet, Davide *et al.* (2003) ont montré que dans cette région l'industrie, l'agriculture et l'élevage représentaient respectivement 40%, 35% et 50% de la production nationale et la teneur en Cu pouvait s'expliquer par l'activité viticole. Dans le cas de la rivière Kola, un enrichissement en Co, Cu, Cr, Ni et Zn est observé et les teneurs en Ni et Cr dans les matières en suspension sont 50 fois plus élevées que la croûte supérieure. Dans ce cas précis, la pollution provient des émissions atmosphériques et des eaux usées des industries (Pekka *et al.* 2004).

Partie I – Variabilité spatiale et temporelle des matières en suspension dans le bassin versant de la Moselle

Le bassin versant de la rivière Vistula située en Pologne est caractérisé par une forte industrie provoquant une pollution importante (sels, métaux). L'apport de sels dans la rivière engendre une diminution de la concentration en colloïdes entre les stations non polluées (25 mg.L⁻¹) et celles polluées (4 mg.L⁻¹). De plus, la teneur en métaux dans la fraction colloïdale diminue également au niveau des stations avec une concentration en sels (principalement Na et Cl) élevée. Ceci est principalement le résultat de la coagulation des colloïdes avec l'augmentation de la salinité (Guéguen & Dominik 2003). Généralement, la formule utilisée pour calculer la répartition entre la fraction particulaire et dissoute est :

$$TME_{MES} = 100 \times \frac{[MES] * [TME]_{MES}}{[MES] * [TME]_{MES} + [TME]_{Dissol}}$$

Où [MES] est la concentration en MES dans la colonne d'eau (mg.L⁻¹), [TME]_{MES} est la teneur en métal dans la fraction particulaire (mg.Kg⁻¹) et [TME]_{dissol} est la concentration en métal dans la fraction dissoute (µg.L⁻¹).

La partition des éléments traces entre fraction dissoute et particulaire a été étudiée sur le Lac Michigan (USA). Ce lac est alimenté par plusieurs affluents qui ne possèdent pas la même utilisation des sols et certains de ces affluents sont plus sous influence anthropique que d'autres. La plupart des métaux en présence (Pb, Zn, Cd, Cu) se situaient dans la fraction particulaire pour les affluents dominés par les activités anthropiques (Hurley et al. 1996). Les paramètres qui influencent la partition entre la fraction dissoute et particulaire sont multiples comme la teneur en MES, la nature et la composition des MES, la physico-chimie de la rivière et la concentration en ligands organiques et inorganiques.

Partie I – Variabilité spatiale et temporelle des matières en suspension dans le bassin versant de la Moselle

Les paragraphes précédents ont montré l'extrême variabilité des MES aussi bien dans l'espace que dans le temps (Fig. I-5). Les caractéristiques du bassin versant (climat, relief, géologie) permettent de différencier la composition des MES entre différents bassins. De plus, l'hydrologie du bassin versant engendre une variabilité à l'intérieur d'un même bassin au niveau temporel. Enfin, l'occupation des sols et notamment l'influence anthropique ajoute à la diversité de composition des MES. Il est donc nécessaire d'étudier de manière approfondie la composition minérale de la matière particulaire dans les rivières afin de mieux comprendre leur réactivité.

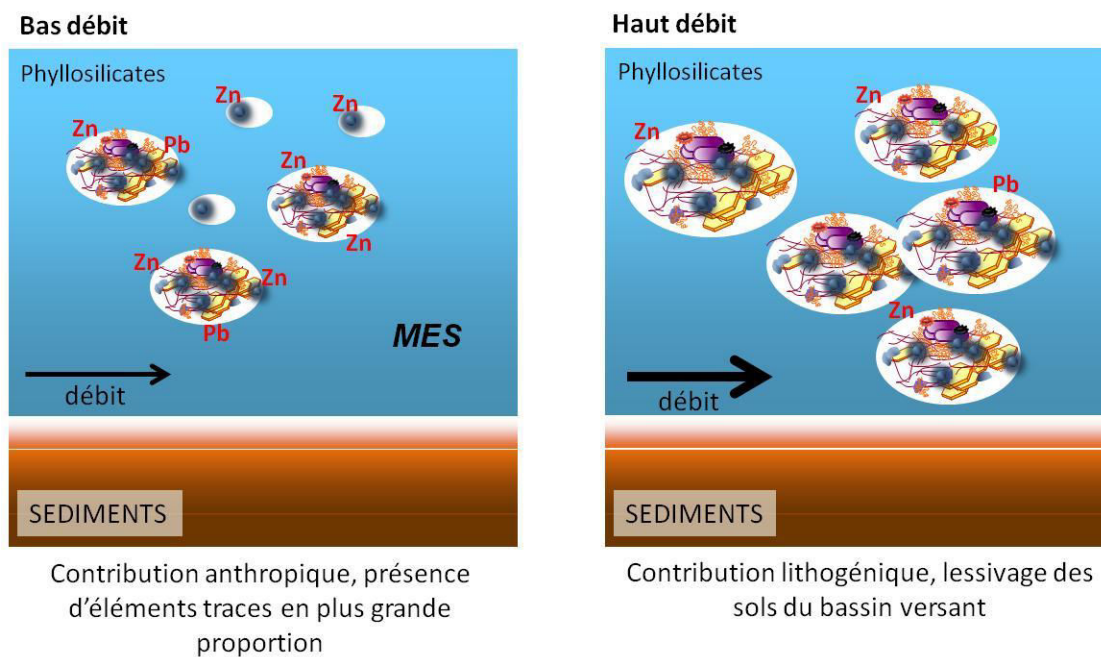


Figure I-5 Représentation schématique des MES dans la colonne d'eau de rivière avec l'augmentation du débit (Adapté de Montargès-Pelletier)

L'objectif principal de cette partie de la thèse a été d'étudier la composition spatiale et temporelle de la fraction minéralogique des matières en suspension. La partie aval du bassin versant de la Moselle a été retenue pour site d'étude du fait notamment de son hétérogénéité d'occupation des sols. La démarche scientifique de cette étude s'articule en deux temps : La

Partie I – Variabilité spatiale et temporelle des matières en suspension dans le bassin versant de la Moselle

première partie a consisté à choisir des stations pour un échantillonnage des matières en suspension. Le choix s'est fait selon (i) l'accessibilité pour la centrifugeuse de terrain et (ii) l'intérêt de ces sites sur la composition des MES. Quatre affluents de la Moselle ont également été retenus pour leur particularité soit géologique ou d'occupation des sols. Une station a été retenue afin d'être échantillonnée à plusieurs reprises lors de conditions hydrologiques différentes et ainsi accéder à la variabilité temporelle des MES.

La seconde étape a été de caractériser les matières en suspension en essayant d'englober le plus de paramètres possibles afin d'avoir une vision d'ensemble de la composition des MES. Pour ce faire, une approche multi –technique a été employée afin de caractériser la fraction minérale et organique à plusieurs échelles.

2 Méthodologie

2.1 Localisation de l'étude

2.1.1 Géographie et géologie du bassin versant de la Moselle

La figure I-6 présente la carte générale de la Lorraine. La Moselle est le principal affluent du Rhin et prend sa source à Bussang (Vosges, Lorraine) et se jette à Coblenche en Allemagne. Le bassin versant de la Moselle représente 11500 Km² sur le territoire français avec 300 Km de linéaire. Le bassin de la Moselle est caractérisé par son contraste géologique et d'occupation des sols. Le bassin de la Moselle française peut être divisé en trois grands ensembles. La zone située en amont d'Epinal est caractérisée par des reliefs élevés où les sols sont principalement occupés par de l'élevage et des ensembles forestiers. Dans cette zone, la Moselle s'écoule sur des formations cristallines constituées de gneiss et granites puis sur des terrains gréseux.

La seconde zone se situe entre Epinal et Nancy. Cette zone comprend les sous bassins du Madon et de la Meurthe (principal affluent de la Moselle). Dans cette partie, le relief est faible

Partie I – Variabilité spatiale et temporelle des matières en suspension dans le bassin versant de la Moselle

et la Moselle s'écoule sur des formations calcaires et marno-calcaires (marnes, calcaires, dolomies, marnes gypseuses) et cette zone est caractérisée par des surfaces boisées réduites, ainsi que par une prédominance de l'agriculture (cultures extensives et élevage) et un tissu industriel autour des grandes villes.

Enfin, une troisième zone s'étend au nord de Nancy à Thionville. Cette zone comprend les sous bassins de l'Orne et de la Seille, ainsi que le bassin ferrifère lorrain. Le réseau hydrographique est beaucoup plus élevé dans cette zone permettant une alimentation en eau élevée. L'industrialisation dans cette zone est élevée. De plus, les terrains sont très fissurés facilitant le transport des polluants dans les sous sols

Partie I – Variabilité spatiale et temporelle des matières en suspension dans le bassin versant de la Moselle

verre et le cristal. L'eau de la Moselle et de ses affluents a donc été et reste une ressource essentielle pour l'industrie. D'une part, en utilisant l'énergie de l'eau utile pour actionner les roues des différentes industries et d'autre part en utilisant l'eau comme moyen d'évacuer les déchets, de refroidissement des hauts fourneaux et également au nettoyage des pièces et équipements. Le réseau hydrologique a également été aménagé pour développer le transport fluvial, ou encore pour permettre le développement des installations industrielles et celui des zones urbaines associées à l'industrie.

2.1.3 Hydrologie du bassin versant

Les affluents français de la Moselle sont : la Moselotte, la Vologne, la Niche, le Durbion, l'Avière, l'Euron, le Madon, la Meurthe, les Bouvades, l'Ingressin, le Terrouin, l'Esch, le Trey, le Rupt de Mad, la Seille, l'Orne, la Fensch, la Bibiche, la Canner, la Boler, la Gander, la Manse et la Sée. La Meurthe est l'affluent principal et représente environ 20 % du débit de la Moselle. Chaque affluent présente des caractéristiques propres. Par exemple, le Madon présente un débit assez faible et traverse des terrains agricoles et urbains. Les crues répertoriées sur la Moselle sont des crues de saison froide à savoir les crues d'automne, les crues pluviales d'hiver, les crues de redoux et les crues de printemps. De novembre à mars, on observe une période de hautes eaux alors que de mai à octobre, on a un régime de basses eaux. Sur la Moselle, on observe une augmentation du débit d'amont en aval. Par exemple, en 2008, le débit est de 20,70 m³.s⁻¹ à Remiremont, 33, 90 à Epinal, 54 à Pont Saint Vincent, 131 à Uckange. Le débit moyen de la Moselle est 109, 107, 92, 75, 52,38, 25, 22, 24, 43, 70, 106 m³.s⁻¹ de janvier à décembre. Le débit maximal connu par la banque de l'eau est de 1250 m³.s⁻¹.

Partie I – Variabilité spatiale et temporelle des matières en suspension dans le bassin versant de la Moselle

2.1.4 Zone d'échantillonnage

Les sites d'échantillonnage se répartissent dans la zone médiane et aval du bassin versant (Fig. I-7). Le site le plus en amont se situe à Flavigny, le plus en aval se situe à Thionville. La figure I-7 indique également les zones urbanisées grâce à la base de données Corine Land Cover (2006). Le tissu urbain du bassin versant est diffus et plusieurs villes de plus de 15.000 habitants se répartissent le long du bassin (Toul, Nancy, Pont à Mousson, Thionville). Dix points d'échantillonnage ont été retenus et le choix de ces sites s'est fait selon l'accessibilité et selon les caractéristiques en amont de la station (sous – bassin agricole, géologie particulière, zones urbanisées, zones industrielles). D'amont en aval, Flavigny (FLA) est situé sur la Moselle en amont de la confluence Madon – Moselle, Pont Saint Vincent (PSV) est situé sur le Madon, à l'exutoire du bassin versant. Frouard (FRO) est situé sur la Moselle, en amont de la confluence Meurthe – Moselle et en aval de l'agglomération nancéenne. Millery (MIL), Pont à Mousson (PAM), Argancy (ARG) sont situés sur la Moselle après la confluence avec la Meurthe, les deux dernières stations sont respectivement en aval des agglomérations de Pont à Mousson et Metz. Le point situé à Richemont (RICH) se situe à l'exutoire du bassin versant de l'Orne, une vallée qui draine successivement des zones forestières, agricoles, urbanisées et industrielles. Un point est situé sur la Fensch à Florange (FLO), un affluent de la Moselle qui draine une vallée très industrialisée. Enfin, la dernière station se situe à Thionville (THI), le point le plus en aval sur la Moselle, après la confluence Fensch – Moselle. Le tableau I-4 récapitule les caractéristiques des différentes stations.

Partie I – Variabilité spatiale et temporelle des matières en suspension dans le bassin versant de la Moselle

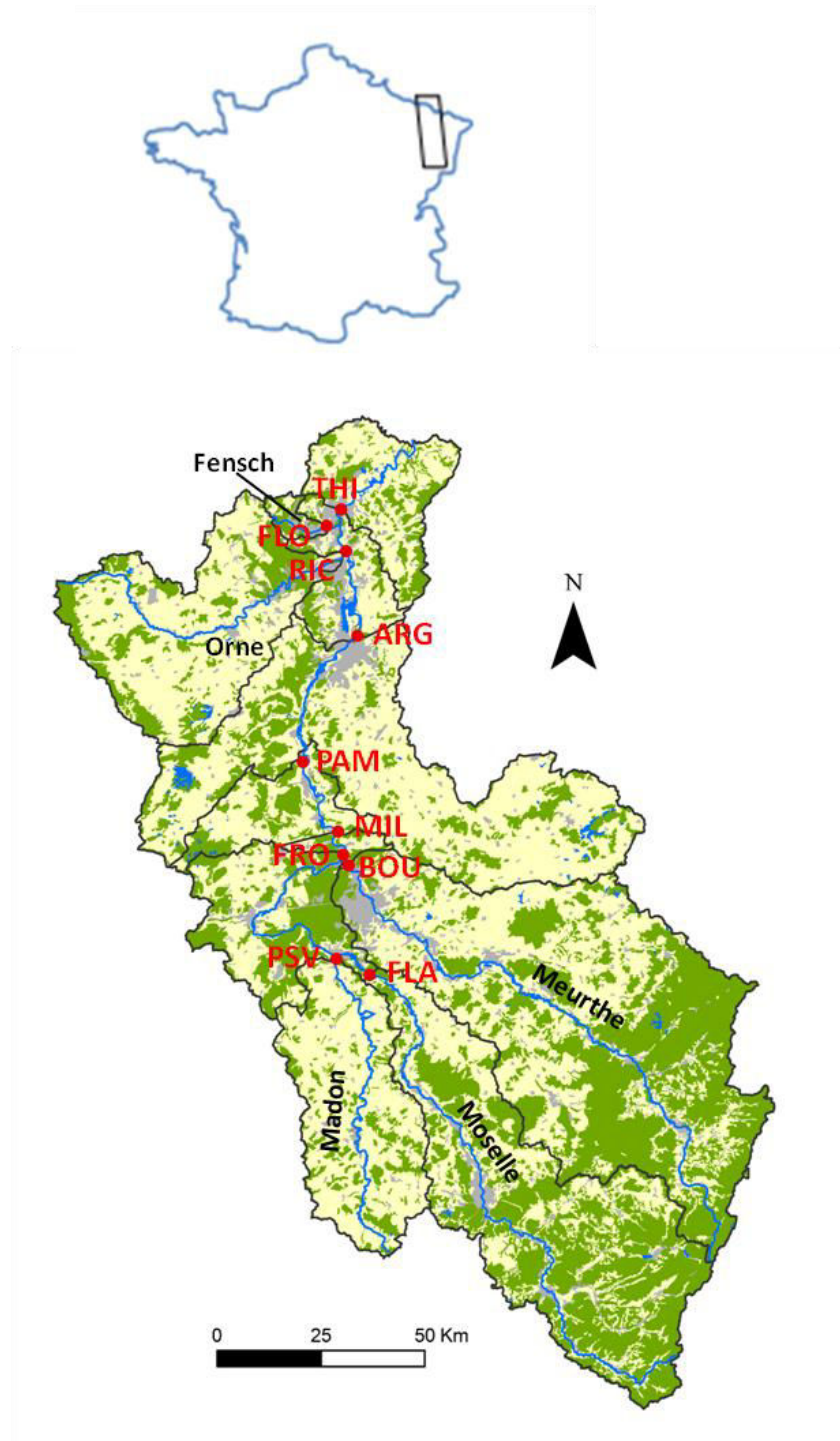


Figure I-7 Bassin versant de la Moselle montrant les principales rivières en bleu, les zones industrielles en gris, les zones cultivées en jaune, et les forêts en vert (corine Land Cover, 2006) et les stations d'échantillonnage (points rouges). Sur la Moselle d'amont en aval : Flavigny(FLA), Frouard (FRO), Millery (MIL), Pont à Mousson (PAM), Argancy (ARG), thionville (THI), sur le Madon, Pont Saint Vincent (PSV), sur la meurthe, Bouxières aux dames (BOU), sur l'Orne, Richemont (RIC) et sur la Fensch, Florange (FLO)

Partie I – Variabilité spatiale et temporelle des matières en suspension dans le bassin versant de la Moselle

2.2 Prélèvement des échantillons et préparation avant analyse

Les matières en suspension (MES) et les eaux ont été échantillonnées sur une période allant d'octobre 2012 à mars 2015. Deux échantillons ont également été collectés en décembre 2011 (MIL et THI) lors des premiers essais de centrifugation (stage de Julie Vereecke). Deux stations ont été échantillonnées à deux reprises (PSV et PAM) en haut et bas débit. La station de Frouard (FRO) a été choisie comme station pour le suivi de la composition des MES selon différentes conditions hydriques. Cette station a été sélectionnée du fait de sa localisation en aval des agglomérations de Nancy et de Toul, en amont de la confluence avec la Meurthe et également du fait de sa proximité avec le laboratoire. Pour ce faire, plusieurs campagnes d'échantillonnages ont été réalisées en haut et bas débits à différentes saisons.

2.2.1 Les matières en suspension

Afin de prélever un échantillon représentatif, la méthode de centrifugation continue a été retenue. Pour chaque prélèvement, l'eau de la rivière est prélevée à l'aide d'une pompe dont l'extrémité du tuyau est munie d'une crépine, à quelques mètres du bord, à une profondeur inférieure au mètre pendant 2 à 4 h ($500 \text{ à } 700 \text{ l.h}^{-1}$). L'eau prélevée vient alimenter une centrifugeuse de terrain (CEPA Z-41 20000 RPM, 17000 g). Pour l'ensemble des prélèvements à chaque station, entre 7 et 70 g de matière sèche ont été récupérés. Les MES qui sont retenues sur des plaques de téflon situées à l'intérieur du rotor de la centrifugeuse sont ensuite récupérés, congelés et lyophilisés.

Afin de déterminer la teneur en MES (mg.L^{-1}) dans la colonne d'eau au moment du prélèvement, entre 100 et 1000 ml sont filtrés par filtration frontale sur des membranes de filtration de $0.22 \mu\text{m}$ (Millipore ®) pesées avant utilisation. Ensuite, les membranes ont été séchées à 40°C durant une nuit et pesées de nouveau. La teneur en MES correspond à la différence de poids de la membrane avant et après filtration.

Partie I – Variabilité spatiale et temporelle des matières en suspension dans le bassin versant de la Moselle

2.2.2 Fraction dissoute et colloïdes

Pour l'analyse du compartiment dissous, plusieurs aliquotes ont été prélevées. Pour ce faire, les filtrations et acidifications si nécessaire ont été réalisées directement sur le terrain.

- Une aliquote d'eau filtrée à 0,22 µm et acidifiée (HNO₃ 1N) pour l'analyse des cations majeurs et traces
- Une aliquote d'eau filtrée à 0,22 µm non acidifiée pour la mesure des anions par chromatographie ionique (nitrates, sulfates, chlorures, phosphates)
- Une aliquote d'eau filtrée à 0,22 µm pour la mesure du carbone organique dissous

De plus, les mesures de pH, conductivité, température, oxygène dissous sont également effectués sur le terrain à l'aide d'un multiparamètre de terrain (Hach Lange).

Le compartiment colloïdal a également été étudié pour cela, un fractionnement des MES par ultrafiltration est effectué. L'eau prélevée à la sortie de la centrifugeuse vient alimenter un système de filtration en cascade en utilisant une cellule agitée Vivacell 250 ® avec 3 types de membranes. Les membranes (Polyethersulfone) ont les seuils de coupure suivants 0,22 µm, 100 et 5 KDa. Le gaz utilisé pour accélérer la filtration tangentielle est de l'azote et la pression appliquée varie de 1 à 4 bars selon les membranes. A chaque étape, une partie du perméat est récupéré et acidifié si besoin afin d'effectuer le dosage des cations majeurs, traces, anions et carbone organique dissous (voir parties 2.3.1 ; 2.3.2 ; 2.3.3). Les filtrats ont également été récupérés afin d'analyser la minéralogie au MET mais la présence de particules très coagulées a rendu les analyses très compliquées. Les quantités récupérées n'étaient pas suffisantes pour des analyses élémentaires.

Partie I – Variabilité spatiale et temporelle des matières en suspension dans le bassin versant de la Moselle

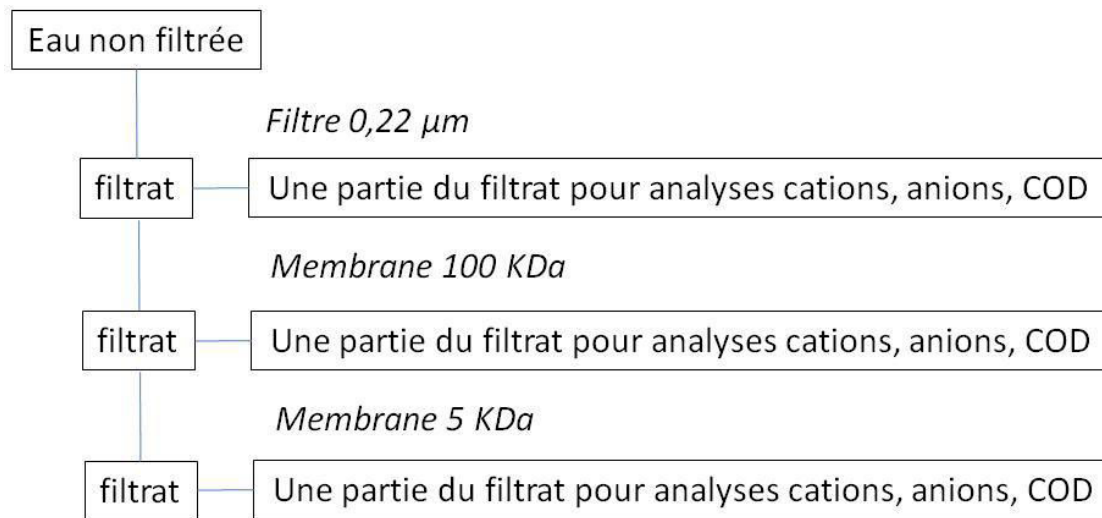


Figure I-8 Schéma du protocole d'ultrafiltration

2.3 Analyse des différents échantillons/ Méthodes d'analyses

2.3.1 Analyses des éléments majeurs et traces

Intérêt de l'analyse

La teneur dans les MES et la concentration dans les eaux permet d'obtenir des informations élément par élément et de déceler des variations entre les stations ou à différents régimes hydriques.

Conditions expérimentales

La détermination des teneurs (solides) et des concentrations (solutions) en éléments majeurs et traces dans les MES et dans les eaux filtrées à différents seuils de coupure a été effectuée au Service d'Analyse des Roches et des Minéraux (SARM) du Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques (CRPG, Vandoeuvre lès Nancy). L'échantillon solide (MES) subit une fusion alcaline en présence d'un fondant, le LiBO_3 . La perle obtenue est ensuite dissoute en utilisant HNO_3 (1N). La solution est ensuite analysée par ICP-AES

Partie I – Variabilité spatiale et temporelle des matières en suspension dans le bassin versant de la Moselle

éléments majeurs et mineurs) et par ICP-MS (éléments traces). Les eaux filtrées sont analysées de la même manière par ICP-AES et ICP-MS. Les eaux filtrées sont préalablement acidifiées avec HNO₃ 14N (quatre gouttes dans 20 mL de solution).

2.3.2 Analyse des anions

Les anions (Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, PO₄²⁻) ont été analysés dans les eaux filtrées à 0,22 µm au Laboratoire Interdisciplinaire des Environnements Continentaux (LIEC) au site Aiguillettes (Campus de la Faculté des Sciences de Vandœuvre Lès Nancy). Les concentrations ont été mesurées en utilisant la chromatographie ionique (Dionex ICS-3000) par David Billet. Cette technique est basée sur les propriétés des résines échangeuses d'ions qui permettent une fixation sélective des anions présents dans la solution. La limite de détection pour tous les ions est de 15 µg.L⁻¹.

2.3.3 Carbone Organique Dissous

Le Carbone Organique Dissous a été analysé pour les eaux filtrées à 0,22 µm au Laboratoire Interdisciplinaire des Environnements Continentaux (LIEC) au site Aiguillettes (Campus de la Faculté des Sciences de Vandœuvre Lès Nancy). Les concentrations ont été mesurées en utilisant le SHIMADZU Modèle TOC VCPH. L'analyse repose sur l'oxydation totale du carbone par combustion à 680°C sur catalyseur de platine. La gamme de mesure est de 4 ppb à 25000 ppm de carbone.

2.3.4 Granulométrie

Intérêt de l'analyse

La distribution granulométrique des particules permet d'étudier la variation en taille des particules entre les stations et à différents régimes hydriques. Ces analyses permettent

Partie I – Variabilité spatiale et temporelle des matières en suspension dans le bassin versant de la Moselle

notamment de faire un lien entre taille des particules, conditions physico-chimiques du milieu et lien entre taille et teneurs en éléments traces.

Conditions expérimentales

La distribution de la taille des particules a été déterminée par un granulomètre laser (Helos, Sympatec). Cet instrument utilise la théorie de Fraunhofer qui permet de décrire mathématiquement l'interaction de la lumière avec les particules. Cet appareil permet de mesurer des particules dans la gamme de taille 0,45 – 875 μm . Deux lentilles peuvent être utilisées sur cet appareil à savoir la lentille permettant de mesurer des particules dont la taille varie de 0,45 à 87,5 μm et la lentille permettant de mesurer des tailles de particules comprises entre 87,5 à 875 μm . Les échantillons d'eau prélevés dans la Moselle ont été directement analysés au laboratoire dans l'heure qui suit le prélèvement. L'eau est placée dans la cellule de mesure et une agitation permanente permet de garder les particules en suspension. Les mesures sont effectuées avec ou sans dispersion par ultrasons (20 secondes). Une pompe péristaltique a été utilisée pour faire passer la solution de la cellule vers le faisceau laser. Les résultats sont donnés en concentration volumique par classe de taille. Le logiciel permet également de récupérer les déciles (μm) D10, D16 D50, D84, D90.

2.3.4 Diffraction des rayons X

Intérêt de l'analyse

La diffraction des rayons X permet de caractériser les phases minérales cristallisées majeures. Dans cette étude, la DRX est la première caractérisation en mode global des MES et permet d'obtenir de manière rapide des informations concernant la composition minéralogique des MES. De plus, des analyses réalisées à partir de préparations orientées ont également été effectuées afin de mieux caractériser les phases argileuses présentes dans les échantillons.

Partie I – Variabilité spatiale et temporelle des matières en suspension dans le bassin versant de la Moselle

Principe

Les rayons X sont des ondes électromagnétiques comprises entre 0,1 et 10 Å. La méthode de diffraction des rayons X consiste à bombarder un échantillon avec des rayons X et à regarder l'intensité de rayons X qui est diffusée. Les rayons X interfèrent entre eux et l'intensité présente des maxima dans certaines directions où l'on parle alors de diffraction (interférence constructive). Ces interférences constructives suivent les conditions de la loi de Bragg :

$$d = \frac{2\sin\theta}{\lambda}$$

Où d est la distance inter-réticulaire, θ l'angle de réflexion entre le faisceau incident et le faisceau diffusé et λ la longueur d'onde des rayons X. Quand on fait varier l'angle θ sur un échantillon, et en mesurant l'intensité du faisceau diffracté, on peut remonter aux distances inter-réticulaires d des minéraux et ainsi en déduire la nature des minéraux en présence.

Conditions expérimentales

Les analyses ont été effectuées sur un diffractomètre Brucker D-8 Advance travaillant à 35 Kv et 45 mA. Les diffractogrammes ont été enregistrés sur des échantillons sous forme de poudre à l'air ambiante pour un angle de Bragg situé entre 3 et 64 ° avec un pas de 0,035° et un temps de comptage de 3s. Le traitement des données est ensuite réalisé grâce au logiciel EVA et les raies de diffraction sont attribuées par comparaison avec la base de données. De plus, afin d'étudier la fraction argileuse, des préparations orientées ont été réalisées. Environ 1g de MES sont dispersés dans 80 ml d'eau ultra pure. La suspension est agitée pendant 45 min. Les 3 premiers centimètres de la suspension sont récupérés après 32 minutes de décantation (loi de Stokes). La suspension est ensuite centrifugée à 46 200 g pendant 45 min.

Partie I – Variabilité spatiale et temporelle des matières en suspension dans le bassin versant de la Moselle

Le culot de centrifugation est étalé sur trois lames de verre différentes. Une première lame est laissée à sécher à l'air libre et permet d'identifier l'illite et la kaolinite. La deuxième lame est placée dans un dessiccateur et est saturée à l'éthylène glycol et permet d'identifier les minéraux gonflants. Enfin, la troisième lame est chauffée à 550 °C et permet notamment de détecter la présence de chlorite. Les diffractogrammes sur lames sont enregistrés dans le domaine de Bragg $2 - 40^\circ$ avec un pas de $0,035^\circ$ et un temps de comptage de 3s.

2.3.5 Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

Intérêt de l'analyse

La spectroscopie infrarouge est une méthode de spectroscopie vibrationnelle. Dans notre étude, cette technique a permis d'affiner les résultats obtenus par la DRX. L'IR a notamment permis de mieux caractériser les smectites présentes ainsi que d'avoir un premier aperçu de la structure chimique de la matière organique. Le mode transmission a également permis une semi quantification de certains éléments et donc d'étudier certaines variations le long du bassin versant ou selon différents débits.

Principe

L'analyse spectroscopique infrarouge est une technique sensible aux énergies de vibration des liaisons moléculaires. Cette technique consiste à mesurer l'absorption ou la réflexion du rayonnement dans le domaine infrarouge. Les liaisons d'un groupement chimique, vont vibrer en absorbant de l'énergie du rayonnement incident. Ces vibrations peuvent être de différentes natures : déformation (bending), étirements (stretching) symétriques et antisymétriques, cisaillement (scissoring), bascule (rocking), agitation hors du plan (wagging) et torsion (twisting). Chaque groupement chimique est caractérisé par plusieurs modes de vibrations et

Partie I – Variabilité spatiale et temporelle des matières en suspension dans le bassin versant de la Moselle

par conséquent par une famille de bandes d'adsorption dont la position en nombre d'onde, la largeur et l'intensité expriment la nature.

Conditions expérimentales

Les analyses IR ont été réalisées au laboratoire Géoressources (Université de Lorraine) en mode transmission et en mode réflexion diffuse par Odile Barrès. Les spectres ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre Bruker IFS-55 avec une résolution de 2 cm^{-1} pour les deux modes sur une gamme de 4000 à 600 cm^{-1} . Les pastilles ont été réalisées en utilisant 1 mg d'échantillon sous forme de poudre dilué dans 150 mg de bromure de potassium (KBr) pour le mode transmission. Pour le mode réflexion diffuse, 50 mg de MES sont mélangés avec 270 mg de KBr. Un spectre est le résultat de 200 mesures (scans). Les spectres sont ensuite soustraits de bandes relatives à la vapeur d'eau et du CO_2 atmosphérique.

L'attribution des bandes est réalisée à l'aide de données référencées dans des ouvrages de référence (Farmer 1974 ; Van der Marel & Beutelspacher 1976 ; Russel & Fraser 1994).

2.3.6 Microscopie électronique à transmission (MET)

Intérêt de l'analyse

Le MET est particulièrement adapté pour analyser de fines structures à haute résolution et également de combiner imagerie et analyse chimique quantitative. Il est très bien adapté pour la caractérisation minéralogique des MES. Dans notre cas, le MET a été utilisé afin de compléter les analyses DRX et FTIR afin de caractériser les MES au niveau particulaire, de mieux caractériser les phases mal cristallisées et amorphes, ainsi que des phases minérales minoritaires et dans certains cas, de déceler les porteurs de métaux.

Partie I – Variabilité spatiale et temporelle des matières en suspension dans le bassin versant de la Moselle

Principe

Un microscope électronique à transmission est constitué d'un canon à électrons et d'un ensemble de lentilles électromagnétiques et de diaphragmes. Les électrons sont générés par un filament de LaB₆ et envoyés dans la colonne. Les lentilles électromagnétiques permettent de dévier ou de focaliser les électrons sur l'échantillon. Le faisceau d'électrons est transmis au travers de l'échantillon. Enfin, le rayonnement ayant traversé l'échantillon est acheminé par un ensemble de diaphragmes et lentilles sur un écran fluorescent. L'utilisation combinée de la spectrométrie à dispersion d'énergie (EDS) permet d'analyser les photons X libérés par l'échantillon du fait de l'interaction avec le faisceau d'électrons. Cette analyse permet d'obtenir des informations sur les éléments constitutifs de la zone éclairée par le faisceau d'électrons.

Conditions expérimentales

Les analyses MET ont été réalisées au Service Commun de Microscopies Electroniques et Microanalyses de l'institut Jean Lamour de Nancy. Les observations ont été effectuées grâce à un appareil CM200 Philips avec une tension d'accélération de 200 KV couplé à un spectromètre EDX (EDAX). Les spectres EDX ont été enregistrés en mode nano-sonde (nanoprobe) avec un faisceau de taille 20 à 30 nm et un temps de comptage de 40 s. Le traitement du spectre a ensuite été réalisé grâce au logiciel IDFIX. Afin d'obtenir des valeurs quantitatives, des échantillons standards ont été analysés et les résultats ont été incorporés dans le logiciel. Pour les analyses et l'imagerie, quelques milligrammes de poudre de MES ont été mis en suspension dans de l'éthanol. La suspension a ensuite été passée aux ultrasons

Partie I – Variabilité spatiale et temporelle des matières en suspension dans le bassin versant de la Moselle

pendant 10 min. Une goutte de la suspension a ensuite été prélevée et déposée sur une grille en cuivre recouverte de carbone. La grille est laissée à sécher à l'air libre.

3 Etudes annexes/essais méthodologiques

Les paragraphes suivants vont présenter certaines études annexes qui ne sont pas présentées dans l'article présenté ci-après (p66). La première partie concerne le fonctionnement de la centrifugeuse de terrain. La seconde partie traite de l'ultrafiltration.

3.1 Fonctionnement de la centrifugeuse de terrain

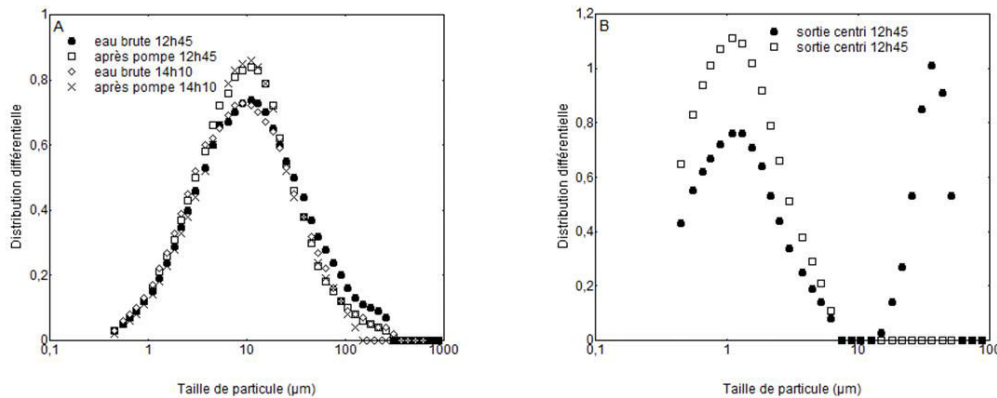
Lors des premières sorties sur le terrain, une étude du fonctionnement de la centrifugeuse a été effectuée. Pour ce faire, de l'eau a été échantillonnée à plusieurs niveaux du système de centrifugation.

- Eau passée dans la pompe mais avant entrée dans la centrifugeuse (effet de la pompe)
- Eau de sortie de centrifugeuse (seuil de coupure de la centrifugeuse)
- Eau directement prélevée dans la rivière pour comparaison.

Les prélèvements d'eau ont été couplés à des mesures de turbidité effectuées toutes les 30 minutes pendant la durée de la centrifugation afin de vérifier la constance du prélèvement. Ensuite, les échantillons d'eau ont été analysés par un granulomètre laser (Sympatec) pour déterminer la répartition en taille des particules.

Partie I – Variabilité spatiale et temporelle des matières en suspension dans le bassin versant de la Moselle

17 décembre 2012, Qjm 397 m³.s⁻¹



20 novembre 2012, Qjm 82 m³.s⁻¹

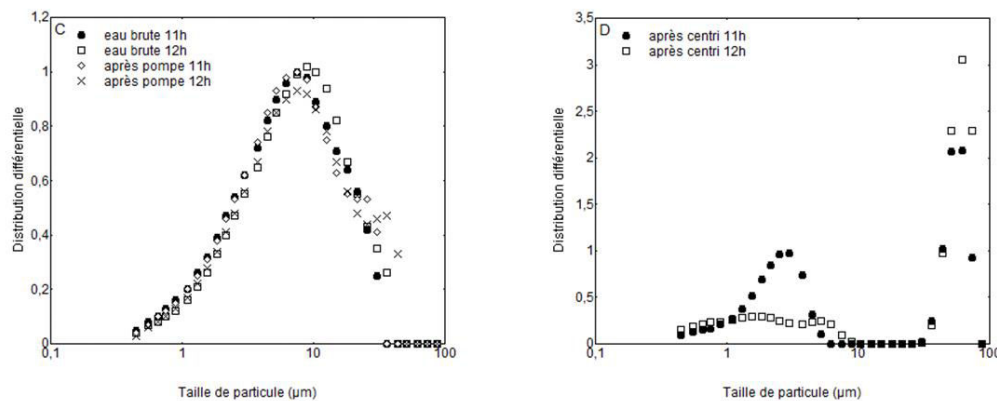


Figure I-9 Distribution granulométrique des MES pour les eaux brutes de la Moselle, les eaux après passage dans la centrifugeuse (après pompe) et les eaux de sortie de centrifugeuse (après centri) (A,B) prélèvement du 17 décembre 2012 (397 m³.s⁻¹) (C,D) prélèvement du 20 novembre 2012 (82 m³.s⁻¹); les heures correspondent aux prélèvements des différents échantillons

La figure I-5 présente les distributions granulométriques dans l'eau de la Moselle prélevée avec la canne télescopique (« eau brute »), après le passage dans la pompe (« après pompe ») et en sortie de la centrifugeuse de terrain (« après centri »). Les valeurs sont représentées en concentration volumique. La figure (I-5A) compare (i) la distribution granulométrique de l'eau de la Moselle et (ii) la distribution après passage dans la pompe lors du prélèvement du 17 décembre 2012. Ce prélèvement a été réalisé en période de crue (valeur moyenne de débit journalier de 397 m³.s⁻¹ où la turbidité était de 76,2 NTU à 12h45 et de 80,9 NTU à 14h10. La distribution granulométrique de l'eau brute ne montre pas de variation significative

Partie I – Variabilité spatiale et temporelle des matières en suspension dans le bassin versant de la Moselle

entre les deux prélèvements (12h45 et 14h10). Les deux distributions granulométriques après le passage dans la pompe sont également similaires. Lorsque l'on compare les différents déciles entre l'eau brute et l'eau après passage de la pompe pour ce même prélèvement (Tableau I-I), on peut voir que la distribution granulométrique est modifiée après passage dans le circuit de la pompe. Cela peut signifier deux choses, soit que les plus grosses particules ne sont pas aspirées par la pompe, soit que les plus gros agrégats ont été déstabilisés par les forces de cisaillement liées à l'aspiration de la pompe. La deuxième hypothèse expliquerait l'augmentation apparente des particules de plus petites tailles (5-20 microns). La turbidité mesurée en sortie de pompe est de 80,9 NTU et est de 73,6 NTU dans la Moselle à 14h10. On observe donc une augmentation de la turbidité en sortie de pompe qui peut s'expliquer par la déstabilisation des plus gros agrégats.

	Eau brute	Eau après pompe	Eau brute	Eau après pompe
Décile (μm)/ heure de prélèvement	12h45		14h10	
D10 (μm)	2,05	1,75	2,25	1,70
D50 (μm)	10,13	7,61	11,76	7,20
D90 (μm)	55,37	32,32	58,12	28,67

Tableau I-1 Déciles (D10, D50, D90 en μm) pour l'eau brute et l'eau après passage dans la pompe à deux horaires différents de pompage

La figure (I-5B) présente la granulométrie des particules dans les eaux en sortie de centrifugeuse. Ces résultats permettent de montrer que le seuil de coupure de la centrifugeuse se situe aux alentours de 7 μm . De plus, il semble y avoir également présence de grosses particules (environ 36 μm) mais ces grosses particules ne sont pas toujours présentes (graphe après centri 14h10 sans particules après 7 μm). Ces résultats montrent que certaines particules

Partie I – Variabilité spatiale et temporelle des matières en suspension dans le bassin versant de la Moselle

provenant de la plaque de téflon sont expulsées de manière erratique au cours de la centrifugation par arrachement. Le prélèvement effectué en novembre 2012 (Figure I-5 C,D) a été effectué en conditions de bas débit ($82 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$; turbidité de 3,2 NTU dans la Moselle). De la même manière, les deux distributions granulométriques pour l'eau brute et l'eau passée dans la pompe sont similaires et l'on peut également observer un décalage vers de plus faibles distributions dans le cas de l'eau passée dans la pompe. Le seuil de coupure est également situé vers $7 \mu\text{m}$ et de grosses particules ($40 \mu\text{m}$) sont retrouvées dans les eaux de sortie de centrifugeuse provenant de l'arrachement de particules sur les plaques de téflon.

3.2 Ultrafiltration

Les concentrations en éléments majeurs dans les eaux d'ultrafiltration aux différents seuils de coupure pour les échantillons de Frouard sont présentées dans le tableau I-2 et la figure 1-6A. Les concentrations en Si, Mg, Ca, Na et K ne sont pas modifiées par les filtrations successives et sont proches de celles obtenues avec la filtration à $0,22 \mu\text{m}$ en filtration frontale. Seul l'aluminium montre des concentrations plus élevées ($41 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ pour FRO-nov13) pour la filtration frontale par rapport à l'ultrafiltration ($23 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ pour FRO-nov13). Cette différence doit provenir du seuil de coupure différent entre les deux types de filtration ou à une interaction plus importante de l'aluminium avec les membranes d'ultrafiltration. Ces résultats montrent que les éléments majeurs sont principalement portés par la fraction dissoute vraie. D'autres études de fractionnement de colloïdes ont également montré que ces éléments étaient principalement portés par la phase dissoute (Viers *et al.* 1997). Les terres rares ne suivent pas les mêmes tendances que les éléments majeurs. En effet, les filtrations successives de l'eau de rivière engendrent une diminution de la concentration des terres rares légères (Tableau I-3 et figure I-6B). Les terres rares légères semblent être plus prédominantes dans la partie

Partie I – Variabilité spatiale et temporelle des matières en suspension dans le bassin versant de la Moselle

colloïdale que les terres rares lourdes. Sholkovitz (1995) a également observé cette diminution de concentration des terres rares légères lors des filtrations successives à 0,22 μm 300 Kda et 5 Kda pour les rivières Hudson et Connecticut.

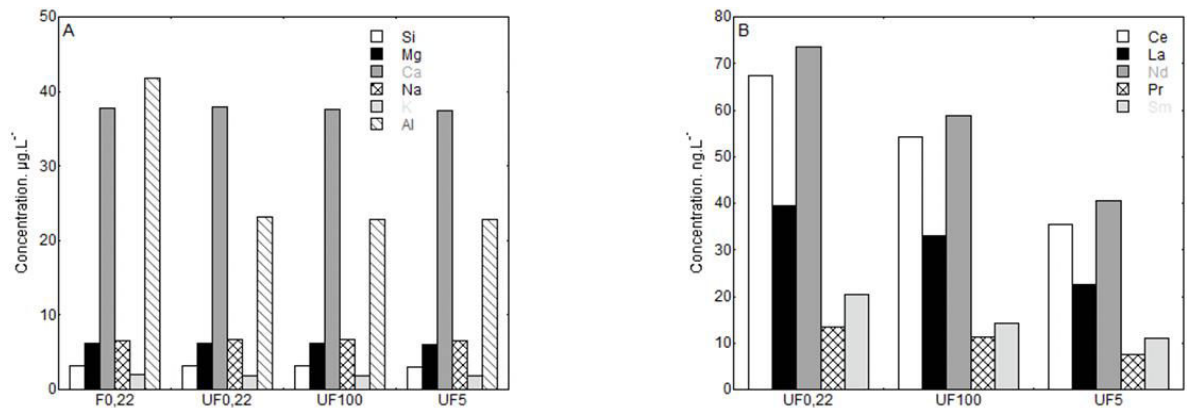


Figure I-10 Concentration en éléments majeurs (A) et en terres rares (B) pour l'échantillon de FRO-nov13 dans les différents filtrats d'ultrafiltration (F0,22 : filtration frontale à 0,22 μm ; UF0,22 : Ultra filtration à 0,22 μm , UF100 : Ultra filtration à 100 Kda ; UF5 : Ultra filtration à 5 Kda)

Partie I – Variabilité spatiale et temporelle des matières en suspension dans le bassin versant de la Moselle

	FRO-jul13			FRO-nov13			FRO-dec13			FRO-jan14			FRO-fev14			FRO-may14			FRO-jul14		
	UF0,22	UF100	UF5	UF0,22	UF100	UF5	UF0,22	UF100	UF5	UF0,22	UF100	UF5	UF0,22	UF100	UF5	UF0,22	UF100	UF5	UF0,22	UF100	UF5
Si (µg.L ⁻¹)	2,08	2,07	2,10	3,16	3,13	3,11	3,43	3,44	3,48	3,11	3,09	3,15	2,63	2,65	2,67	1,64	1,64	1,72	1,89	1,93	1,94
Mg (µg.L ⁻¹)	11,54	11,38	11,61	6,18	6,16	6,08	12,38	12,42	12,56	8,50	8,40	8,54	5,66	5,74	5,70	13,97	13,77	14,41	14,38	14,45	14,54
Ca (µg.L ⁻¹)	55,98	55,47	55,98	37,95	37,65	37,46	61,15	61,66	61,81	46,17	46,01	46,44	33,56	34,38	33,77	52,72	52,71	53,96	53,36	53,91	53,86
Na (µg.L ⁻¹)	15,22	14,70	15,46	6,67	6,66	6,58	14,57	14,54	14,87	10,22	10,05	10,41	7,40	7,41	7,55	19,04	18,62	20,17	20,80	20,86	20,83
K (µg.L ⁻¹)	2,53	2,48	2,59	1,87	1,87	1,84	2,37	2,40	2,44	1,85	1,85	1,92	1,61	1,91	1,67	2,79	2,76	3,10	3,00	3,01	3,15
Al (µg.L ⁻¹)	7,49	7,94	8,90	23,23	22,79	22,81	5,93	6,92	7,44	16,53	14,59	12,91	19,27	18,93	18,73	6,96	6,86	3,60	7,09	15,58	5,02

Tableau I-2 Concentrations en éléments majeurs (µg.L⁻¹) pour les différents seuils de coupure d'ultrafiltration (UF0,22 : ultra filtration à 0,22 µm ; UF100 : ultra filtration à 100 KDa et UF5 : ultra filtration à 5 KDa)

	FRO-jul13			FRO-nov13			FRO-dec13			FRO-jan14			FRO-fev14			FRO-may14			FRO-jul14		
	UF0,22	UF100	UF5	UF0,22	UF100	UF5	UF0,22	UF100	UF5	UF0,22	UF100	UF5	UF0,22	UF100	UF5	UF0,22	UF100	UF5	UF0,22	UF100	UF5
Ce (ng.L ⁻¹)	21,89	10,76	8,03	67,28	54,36	35,35	15,82	11,98	9,08	34,22	28,46	23,73	74,83	38,22	25,09	19,01	15,07	11,70	24,99	27,04	10,53
Dy (ng.L ⁻¹)	3,83	2,54	3,05	15,49	14,53	9,59	4,13	4,89	3,49	7,80	7,02	6,86	13,50	10,75	8,13	6,50	5,33	5,46	4,47	3,80	3,03
Er (ng.L ⁻¹)	3,17	< L.D.	< L.D.	9,70	9,39	5,46	3,52	3,69	3,94	6,17	5,45	5,87	8,32	7,15	5,40	5,27	4,80	4,56	4,05	4,62	3,89
Eu (ng.L ⁻¹)	3,17	2,55	2,38	5,75	5,39	3,65	2,89	3,25	2,74	3,62	4,13	3,50	5,15	4,27	3,36	2,45	2,82	2,86	2,68	3,35	2,93
Gd (ng.L ⁻¹)	10,44	10,13	8,25	22,33	17,16	11,18	12,51	8,69	7,64	12,72	11,05	11,15	17,19	13,30	11,62	11,06	10,29	10,83	12,90	12,91	11,45
Ho (ng.L ⁻¹)	< L.D.	< L.D.	< L.D.	3,30	2,96	2,59	< L.D.	1,44	< L.D.	2,17	1,82	1,51	2,81	1,99	1,50	1,43	1,43	1,38	1,27	1,25	< L.D.
La (ng.L ⁻¹)	15,21	6,13	4,97	39,47	33,11	22,61	7,76	5,19	3,60	17,57	13,67	11,46	40,15	21,43	13,59	11,65	8,46	7,09	13,84	14,92	6,96
Nd (ng.L ⁻¹)	14,52	8,39	5,76	73,48	58,74	40,43	15,82	13,59	8,93	34,39	28,40	26,69	64,78	41,27	26,86	13,99	11,19	9,56	15,33	16,55	7,87
Pr (ng.L ⁻¹)	3,83	< L.D.	< L.D.	13,43	11,28	7,63	3,38	2,48	2,05	7,43	5,50	5,14	13,38	8,09	5,40	3,32	2,68	< L.D.	3,06	3,77	< L.D.
Sm (ng.L ⁻¹)	5,39	< L.D.	< L.D.	20,49	14,26	10,89	4,64	5,11	< L.D.	9,50	9,10	7,33	18,03	13,63	8,80	4,06	4,70	4,58	< L.D.	5,42	< L.D.
Yb (ng.L ⁻¹)	4,34	3,97	3,31	8,04	9,00	6,04	5,30	6,10	5,58	7,05	6,35	5,85	8,32	6,74	6,31	6,52	7,31	6,36	6,16	6,42	6,08

Tableau I-3 Concentrations en terres rares (ng.L⁻¹) pour les différents seuils de coupure d'ultrafiltration (UF0,22 : ultra filtration à 0,22 µm ; UF100 : ultra filtration à 100 KDa et UF5 : ultra filtration à 5 KDa)

Partie I – Variabilité spatiale et temporelle des matières en suspension dans le bassin versant de la Moselle

4 Références

- Ahlf W, Drost W, Heise S (2009) Incorporation of metal bioavailability into regulatory frameworks – metal exposure in water and sediment. *Journal of Soils and Sediments* 9: 411 – 419
- Allard T, Weber T, Bellot C, Damblans C, Bardy M, Bueno G, Nascimento NR, Fritsch E, Benedetti MF (2011) Tracing source and evolution of suspended particles in the Rio Negro Basin (Brazil) using chemical species of iron. *Chemical Geology* 280: 79 – 88
- Amundson R (2003) Soil formation. In: Drever JI (ed) *Surface and ground water, weathering, and soils, vol 5 Treatise in geochemistry*. Elsevier-Pergamon, Oxford, 135 pp (Holland HD, Turekian KK executive eds).
- Audry S, Grosbois C, Bril H, Schäfer J, Kierczak J, Blanc G (2010) Post-depositional redistribution of trace metals in reservoir sediments of a mining/smelting-impacted watershed (the Lot River, SW France). *Applied Geochemistry* 25: 778 – 794
- Ayrault S, Priadi CR, Evrard O, Bonté P (2010) Silver and Thallium historical trends in the Seine River basin. *Journal of Environmental Monitoring* 12: 2177 – 2185
- Benoit G, Rozan TF (1999) The influence of size distribution on the particle concentration effect and trace metal partitioning in rivers. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 63: 113 – 127
- Boëchat IG, Krüger A, Chaves RC, Graeber D, Gücker B (2014) Land-use impacts on fatty acid profiles of suspended particulate organic matter along a larger tropical river. *Science of the Total Environment* 482: 62 – 70
- Bibby RL, Webster-Brown JG (2005) Characterization of urban catchment suspended particulate matter (Auckland region, New Zealand); a comparison with non-urban SPM. *Science of the Total Environment* 343: 177 – 197
- Borg H, Johansson K (1989) Metal fluxes to Swedish forest lakes. *Water Air Soil Pollution* 47: 427 – 440
- Bourgeault A, Gourlay-Francé C, Priadi C, Ayrault S, Tusseau-Vuillemin MH (2011) Bioavailability of particulate metal to zebra mussels: biodynamic modelling shows that assimilation efficiencies are site-specific. *Environmental Pollution* 159: 3381 – 3389
- Braun JJ, Viers J, Dupré B, Polvé M, Ndam Ngoupayou J, Muller JP (1998) Solid/liquid REE fractionation in the lateritic system of Goyoum, East Cameroon: the implication for the present dynamics of the soil covers of the humid tropical regions. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 62: 273 – 299
- Canfield DE (1997) The geochemistry of river particulates from the continental USA: major elements. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 61: 3349 – 3365
- Cullers R (1988) Mineralogical and chemical changes of soil and stream sediment formed by intense weathering of the Danburg granite, Georgia, USA. *Lithosphere*. 21: 301 – 314

Partie I – Variabilité spatiale et temporelle des matières en suspension dans le bassin versant de la Moselle

- Davide V, Pardos M, Diserens J, Ugaio G, Thomas R, Dominik J (2003) Characterization of bed sediments and suspension of the river Po (Italy) during normal and high flow conditions. *Water Research* 37: 2847 – 2864
- De Carlo EH, Beltran VL, Tomlinson MS (2004) Composition of water and suspended sediment in streams of urbanized subtropical watersheds in Hawaii. *Applied Geochemistry* 19: 1011 – 1037
- Dodds WK (2006) Eutrophication and trophic state in rivers and streams. *Limnology Oceanography* 51: 671 – 680
- Dupré B, Gaillardet J, Rousseau D, Allègre JC (1996) Major and trace elements of river borne material: The Congo basin. *Geochimica et Cosmochimica acta* 60: 1301 – 1321
- Farmer VC (1974) Layer silicates. In *Infrared Spectra of Minerals*, Farmer V.C. ed., Mineralogical Society, London, pp. 331 - 363
- Forstner U, Wittmann G (1981) Metal pollution in the aquatic environment 2nd revised edition. Springer-Verlag. 486 pp
- Garcier R (2005) La pollution industrielle de la Moselle française : naissance, développement et gestion d'un problème environnemental, 1850 – 2000
- Garzanti E, Ando S, France-Lanord C, Censi P, Vignola P, Galy V, Lupker M (2011) Mineralogical and chemical variability of fluvial sediments 2. Suspended-load silt (Ganga-Brahmaputra, Bangladesh). *Earth and Planetary Science Letters* 302: 107 – 120
- Gerard M, Seyler P, Benedetti MF, Alves VP, Boaventura GR, Sondag F (2003) Rare earth elements in the Amazon basin. *Hydrological Processes* 17: 1379 – 1392
- Gobeil C, Rondeau B, Beaudin L (2005) Contribution of municipal effluents to metal fluxes in the St. Lawrence River. *Environmental Science and Technology* 39:456 – 64
- Gromaire MC, Chebbo G, Constant A (2002) Incidence of zinc roofing on urban runoff pollutant loads, the case of Paris. *Water Science and Technology* 45:113 – 122
- Guéguen C, Dominik J (2003) Partitioning of trace metals between particulate, colloidal and truly dissolved fractions in a polluted river: the Upper Vistula River (Poland). *Applied Geochemistry* 18: 457 – 470
- Horowitz AJ (1985) A primer on trace metal-sediment chemistry. United States Geological Survey Water Supply Paper 2277, 67 pp
- Horowitz AJ (1995) The use of suspended sediment and associated trace elements in water quality studies. International Association of Hydrological Sciences, Special Publication 4. International Association of Hydrological Association Press
- Horowitz AJ, Rinella FA, Lamothe P, Miller TL, Edwards TK, Roche RL, Rickert DA (1990) Variations in suspended sediment and associated trace element concentrations in selected riverine cross sections. *Environmental Science and Technology* 24: 1313 – 1320

Partie I – Variabilité spatiale et temporelle des matières en suspension dans le bassin versant de la Moselle

- Hurley JP, Shafer MM, Cowell SE, Overdier JT, Hughes PE, Armstrong DE (1996) Trace metal assessment of lake Michigan tributaries using low-level techniques. *Environmental Science and Technology* 30: 2093 – 2098
- Itoh Y, Takahashi M, Akama A, Mizogushi T, Yoshinaga S, Tsuruta A, Abe T (2005) Lead and cadmium cycling in a small forest catchment in Japan. *Phyton-Annles Rei Botanicae, Phytion* (Horn, Austria) Special Issue: ‘‘APGC 2004’’, Vol. 45 Fasc 4: 437 – 442
- Lawler DM, Dolan M, Tomasson H, Zophoniasson S (1992) Temporal variability of suspended sediment flux from a subarctic glacial river, southern iceland. In *Erosion and sediment transport monitoring programmes in river basins* (Bogen J, Walling DE, Day TJ eds). *Proceedings of the Oslo Symposium, IAHS Publication 210*: 233 – 243
- Liu Z, Tuo S, Colin C, Liu JT, Huang CY, Selvaraj K, Chen CTA, Zhao Y, Siringan FP, Boulay S, Chen C (2008) Detrital fine grained sediment contribution from Taiwan to the northern South China Sea and its relation to regional ocean circulation. *Marine Geology* 255: 149 – 155
- Liu Z, Zhao Y, Colin C, Siringan FP, Wu Q (2009) Chemical weathering in Luzon, Philippines from clay mineralogy and major-element geochemistry of river sediments. *Applied Geochemistry* 24: 2195 – 2205
- Louvat P, Allègre CJ (1997a) Present denudation rates on the Island of Réunion determined by river geochemistry: basalt weathering and mass budget between chemical and mechanical erosions. *Geochemical et Cosmochemical Acta* 61: 3645 – 3669
- Louvat P, Allègre CJ (1997b) Riverine erosion rates on Sao Miguel volcanic island, Azores archipel. *Chemical Geology* 147: 177 – 200
- Marel HWvd, Beutelspacher H (1976) *Atlas of infrared spectroscopy of clay minerals and their admixtures*, Amsterdam
- Martin JM, Meybeck M (1979) Elemental mass balance of material carried by major world rivers. *Marine Chemistry* 7: 173 – 206
- Matsunaga T, Tsuduki K, Yanase N, Kritsanuwat R, Ueno T, Hanzawa Y, Naganawa H (2014) Temporal variations in metal enrichment in suspended particulate matter during rainfall events in a rural stream. *Limnology* 15: 13 – 25
- Meybeck M (2013) Heavy metal contamination in rivers across the globe: an indicator of complex interactions between societies and catchments. *Symposia H04 Understanding fresh-water quality problems in a changing world proceedings*. Sweden, july 2013
- Mossa J (1989) Hysteresis and non-linearity of discharge-sediment relationships in the Atchafalaya and lower Mississippi Rivers. In: Hadley RF, Ongley ED, editors. *Sediment and the Environment*. IAHS Publication No. 184. U.K.:IAHS Press; p. 105 – 112
- Muller JP, Manceau A, Calas G, Allart T, Ildefonse P, Hazemann JL (1995) Crystal chemistry of kaolinite and Fe-Mn oxides: Relations with formation conditions of low temperature systems. *American Journal of Science* 295: 1115 – 1155

Partie I – Variabilité spatiale et temporelle des matières en suspension dans le bassin versant de la Moselle

- Nagano T, Yanase N, Tsuduki K, Nagao S (2003) Particulate and dissolved elemental loads in the Kuji River related to discharge rate. *Environment International* 28: 649 – 658
- Négrel P, Grosbois C (1999) Changes in chemical and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ signature distribution patterns of suspended particulate matter and bed sediments in the upper Loire river basin (France). *Chemical Geology* 156: 231 – 249
- Négrel P, Grosbois C, Kloppmann W (2000) The liable fraction of suspended matter in the Loire River (France): Multi-element chemistry and isotopic (Rb-Sr and C-O) systematics. *Chemical Geology* 166: 271-285
- Olivié-Lauquet G, Allard T, Bertaux J, Muller JP (2000) Crystal chemistry on suspended matter in a tropical hydrosystem, Nyong basin (Cameroon, Africa). *Chemical Geology* 170: 113 – 131
- Ollivier P, Radakovitch O, Hamelin B (2011) Major and trace element partition and fluxes in the Rhône River 285: 15 – 31
- Ongley ED, Krishnappan BG, Droppo IG, Rao SS, Maguire RJ (1992) Cohesive sediment transport: emerging issues for toxic chemical management. *Hydrobiologia* 235/236: 177 – 187
- Owens PN (2005) Conceptual models and budgets for sediment management at the river basin scale. *Journal of Soils and Sediments* 5: 201 – 212
- Pekka L, Ingri J, Widerlund A, Mokrotovarova O, Riabt-seva M, Öhlander B (2004) Geochemistry of the Kola River, northwestern Russia. *Applied Geochemistry* 19: 1975 – 1995
- Phillips JM, Walling DE (1995a) Measurement in situ of the effective particle-size characteristics of fluvial suspended sediments by means of a field-portable laser backscatter probe: some preliminary results. *Marine freshwater research* 46: 349 – 357
- Phillips JM, Walling DE (1995b) An assessment of the effects of sample collection, storage and resuspension on the representativeness of measurements of the effective particle size distribution of fluvial suspended sediment. *Water Research* 29: 2498 – 2508
- Phillips JM, Walling DE (2005) Intra-storm and seasonal variations in the effective particle size characteristics and effective particle density of fluvial suspended sediment in the Exe Basin, Devon, United Kingdom. In: Droppo IG, Leppard GG, Liss SN, Milligan TG (eds) *Flocculation in natural and engineered environmental systems*. CRC Press, Boca Raton, Florida pp. 47 – 70
- Pokrovsky OS, Dupré B, Schott J (2005) Fe-Al-organic colloids control of trace elements in peat soil solutions. *Aquatic Geochemistry* 11: 241 – 278
- Pokrovsky OS, Viers J, Shirokova LS, Shevchenko VP, Filipov AS, Dupré B (2010) Dissolved, suspended, and colloidal fluxes of organic carbon, major and trace elements in the Severnaya Dvina River and its tributary. *Chemical Geology* 273: 136 – 149
- Russell JD, Fraser AR (1994) Infrared methods. In *Clay Mineralogy: Spectroscopic and Chemical Determinative Methods* (EDX. M.J. Wilson). Chapman & Hall, London
- Salomons W, Forstner U (1984) *Metals in the hydrocycle*. New York: Springer Verlag. 349 pp

Partie I – Variabilité spatiale et temporelle des matières en suspension dans le bassin versant de la Moselle

Silva-junior EF, Bochat IG, Moulton TP, Gucker B (2014) Leaf decomposition and ecosystem metabolism as functional indicators of land use impacts on tropical, agricultural streams. *Ecological Indicators* 36: 195 – 204

Shevchenko VP, Pokrovsky OS, Filippov AS, Lisitsyn AP, Bobrov VA, Bogunov AY, Zavernina NN, Zolotykh EO, Isaeva AB, Kokryatskaya NM, Korobov VB, Kravschichina MD, Novigatsky AN, Politova NV (2010) On the elemental composition of suspended matter of the Severnaya Dvina river (White Sea region); *Doklady Earth Sciences Russia Academy of Science* 430: 228 – 234

Sholkovitz ER (1995) The aquatic chemistry of rare earth elements in rivers and estuaries. *Aquatic Chemistry* 1: 1 – 34

Slattery MC, Burt TP (1997) Particle size characteristics of suspended sediment in hillslope runoff and stream flow. *Earth Surface Processes and Landforms* 22: 705 – 719

Stumm W, Morgan JJ (1996) *Aquatic chemistry: Chemical equilibria and rates in natural waters*. 3rd ed. New York: Wiley-inter-science. 1022 pp

Sweeney BW, Bott TL, Jackson JK, Kaplan LA, Newbold JD, Standley LJ (2004) Riparian deforestation, stream narrowing and loss of stream ecosystem services. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 101: 14132 – 14137

Taylor SR, McLennan SM (1985) *The continental crust: its composition and evolution*. Oxford: Blackwell 312 pp

Tosoani T, Loubet M, Viers J, Yanes C, Dupré B, Tapia J (2004) Major and trace elements in river borne materials from the Cuyuni basin (Southern Venezuela): evidence for organo-colloidal control on the dissolved load and element redistribution between the dissolved load and the suspended load. *Chemical Geology* 211: 305 – 334

Viers J, Dupré B, Gaillardet J (2009) Chemical composition of suspended sediments in World Rivers: new insights from a new database. *Science of the Total Environment* 407: 853 – 868

Viers J, Dupré B, Polvé M, Schott J, Dandurand JL, Braun JJ (1997) Chemical weathering in the drainage basin of a tropical watershed (Nsimi-Zoetele site, Cameroon): comparison between organic-poor and organic-rich waters. *Chemical Geology* 140: 181 – 206

Walling DE (1974) Suspended sediment and solute yields from a small catchment prior to urbanization. In: Gregory KJ, Walling DE (eds.) *Fluvial processes in instrumented watersheds*: Institute of British Geography Special Publication 6: 169 – 192

Walling DE (2006) Human impact on land-ocean sediment transfer by the world's rivers. *Geomorphology* 79: 192 – 216

Walling DE, Moorehead P (1989) The particle size characteristics of fluvial suspended sediment: an overview. *Hydrobiologia* 176/177: 125 – 149

Walsh CJ, Roy AH, Feminella JW, Cottingham PD, Groffman PM, Morgan II RP (2005) The urban stream syndrome: current knowledge and the search for a cure. *Journal of the North American Benthological Society* 24: 706 – 723

Williams GP (1989) Sediment concentration versus water discharge during single hydrologic events in rivers. *Journal of Hydrology* 111: 89 – 106

Partie I – Variabilité spatiale et temporelle des matières en suspension dans le bassin versant de la Moselle

Williams ND, Walling DE, Leeks GJL (2007) High temporal resolution in situ measurement of the effective particle size characteristics of fluvial suspended sediment. *Water research* 41: 1081 – 1093

5 Caractérisation des matières en suspension de la Moselle (Lorraine, France): evolution spatiale et temporelle

Un premier article, publié dans la revue Journal of Soils and Sediments, présente les résultats concernant la caractérisation minéralogique des matières en suspension de la Moselle. Pour se faire, les MES ont été récoltées à différentes stations dans la partie médiane et aval de la Moselle choisies pour leur occupation des sols. Quatre affluents ont également été échantillonnés. Une station, Frouard a été choisie pour être échantillonnée à plusieurs reprises afin d'étudier l'influence du régime hydrique sur la composition des MES. Les résultats ont montré qu'à part deux stations situées dans deux vallées fortement industrialisées, les MES montrent une certaine similarité de composition. La taille des particules dans le bassin versant de la Moselle est similaire et seulement Florange et Richemont présentent des plus grosses particules en résultat à la présence en plus forte teneur de matière organique. La composition élémentaire des particules est également homogène dans le bassin versant et est principalement contrôlée par la géologie. Les stations situées sur la Fensch et l'Orne ont de nouveau montré une variation de composition en résultat à la présence urbaine et industrielle forte. L'augmentation du débit à Frouard a montré l'augmentation de la taille des particules provenant de l'agrégation des matériaux primaires du bassin. Les ETMs et les REEs ont montré une dépendance au débit avec cependant des comportements contradictoires. Enfin, le rôle des MES dans le transport des ETMs et des REEs a été clairement identifié.

**Characterization of suspended particulate matter
in the Moselle River (Lorraine, France); evolution along the course of the river
and in different hydrologic regimes**

Mathieu Le Meur • Emmanuelle Montargès-Pelletier • Allan Bauer • Renaud Gley • Sylvie Migot • Odile Barres • Claire Delus • Frédéric Villiéras

M. Le Meur Mathieu (✉) • E. Montargès-Pelletier • A. Bauer • R. Gley • F. Villiéras
*Laboratoire Interdisciplinaire des Environnements Continentaux, UMR 7360 CNRS-
Université de Lorraine, 15 avenue du Charmois 54500 Vandœuvre-lès-Nancy, France*
e-mail: mathieu.le-meur@univ-lorraine.fr

S. Migot
*Institut Jean Lamour, UMR 7198 CNRS-Université de Lorraine, Parc de Saurupt 54011
Nancy cedex, France*

O. Barres
*GeoRessources, UMR 7359, CNRS-Université de Lorraine, BP 70239, F-54506 Vandœuvre-
lès-Nancy, France*

C. Delus
*Laboratoire d'Observation des Territoires EA7304 Université de Lorraine, Campus Lettres et
Sciences Humaines 23 boulevard Albert I 54015 Nancy Cedex, France*

(✉) **Corresponding author:**

Mathieu Le Meur
e-mail: mathieu.le-meur@univ-lorraine.fr

Abstract

Purpose: Suspended Particulate Matter (SPM) plays an important role in the transport and fate of contaminants in the environment. To better understand the relationships between contaminants and SPM, SPM properties and their variations with flow regime, river size, land

Partie I – Variabilité spatiale et temporelle des matières en suspension dans le bassin versant de la Moselle

use and season should be considered.

Materials and methods: The grain size distribution, elemental composition and mineralogy of SPM from different stations along the Moselle River (Lorraine, France) were investigated at the particle scale during different flow regimes. The resulting data were compared with the elemental composition of the dissolved compartment to understand the role of particles in element transport.

Results and discussion: The grain size distribution, elemental composition and mineralogy of SPM along the Moselle River and during different flow regimes showed only slight variations, except for the Fensch and Orne tributaries, two rivers that were impacted by inherited steel making industrialization and different land use. In the Moselle River, SPM mainly consisted of clay minerals, while in Fensch and Orne Rivers, SPM mainly consisted of multiple types of anthropogenic particles. The diffuse urbanization gradient was hardly recognized based on the Trace Metal Elements (TMEs) content in the river SPM, while the rivers impacted by the steel industries had greater TMEs contents. Finally, the TMEs content in the Moselle SPM was more strongly influenced by water flow than by the position of sampling on the linear reach of the Moselle River. The partitioning of TMEs in the particles and water at the main Moselle station (Frouard) revealed that SPM predominantly contributed to TMEs transport.

Conclusions: This study confirmed that catchment geology greatly contributed to the SPM composition in the mean sized rivers. In addition, the high anthropogenic pressure could be deciphered for small tributaries. Furthermore, this study allowed us to observe the high contribution of particles to TMEs and REEs transportation.

Keywords Suspended Particulate Matter • Flow Regime • Urbanization gradient • Clay particles • Trace Metal Elements • Moselle River

5.1 Introduction

The transport of Suspended Particulate Matter (SPM) by rivers plays a crucial role in element cycles because rivers facilitate the transfer of carbon and nutrients (Collins et al. 2005; Quinton et al. 2010). SPM is composed of colloids (size comprised between 1 nm and 1 μm) and particles ($\geq 1 \mu\text{m}$) and is commonly described as including heterogeneous aggregates of mineral, organic and biological phases (Stumm and Morgan 1996). Due to the grain size distribution and high surface reactivity of SPM, SPM constituents may scavenge various pollutants, such as metals, organic contaminants or micro-organisms, in groundwaters (McCarthy and Zachara 1989) and surface waters (Buffle and Leppard 1995; Leppard et al. 1998), which can be transported, chemically modified, and/or released in the water column (Montarges-Pelletier et al. 2007).

The transport, modification or release of metal pollutants in the water column can be influenced by several characteristics, including the nature of the metal, the physico-chemical conditions in the water column and the physico-chemical characteristics of the natural SPM, including the grain size, surface area, elemental composition, mineralogy and organic composition of the natural SPM (Horowitz and Elrick 1987; Dzombak and Morel 1990; Elzinga et al. 2001, 2002; Bibby and Webster-Brown 2006).

Several studies have indicated that the Grain Size Distribution (GSD) could evolve with the course of the river due to natural or anthropogenic tributaries with modified water chemistry or river hydrodynamics. For instance, Guéguen and Dominik (2003) observed that inputting salt into the Vistula River (Poland) decreased the colloid concentration (from 25 mg L^{-1} to 3 mg L^{-1}) due to the coagulation of colloids as the concentration of divalent cations increased. Another example could be the creation of a pond-like zone (dam for hydroelectric power

Partie I – Variabilité spatiale et temporelle des matières en suspension dans le bassin versant de la Moselle

production for instance), which results in a greater number of fine SPM particles (Davide et al. 2003).

Increasing flow regimes commonly enhance the contributions of coarser particles to SPM (Van Put et al. 1994). However, some studies have reported a decrease in the particle size with increasing flow regime (Nagano et al. 2003; Matsunaga et al. 2014), and in situ measurements performed in the Exe River (UK) at a high temporal resolution showed the extremely short temporal variability of the GSD (Williams et al. 2007). Because the specific surface area of SPM and its ability to sorb and scavenge contaminants is strongly linked to the particle and colloidal size, modifications in the grain size distribution of SPM from upstream to downstream and under different water discharge rates clearly influence the TMEs (Trace Metal Elements) state in the water column.

In the water column, SPM originates from different sources. The main source of SPM is assigned to soil leaching and particle run-off during rain events. However, with the increasing urbanized surface area, anthropogenic particles which display higher TMEs contents (Le Pape et al. 2012; Montarges-Pelletier et al. 2007) may contribute to the SPM flow, especially under low hydrological conditions. Furthermore, because the river is a living system, biological organisms contribute to SPM distributions from spring to summer. When considering the variability of land used in a given watershed, the nature and composition of SPM varies along the river and with flow regime. Thus, this variability must be considered to understand the transportation of elements and, particularly, the transportation mode of TMEs. For this consideration, it is important to study the nature and composition of SPM from the upstream to downstream areas of a river under different flow regimes while focusing on the identification of constituents.

Partie I – Variabilité spatiale et temporelle des matières en suspension dans le bassin versant de la Moselle

The composition of SPM can also vary along the river and with different hydrological conditions. Davide et al. (2003) reported variations in SPM compositions along the Pô River that reflected differences between the two parts of the basin and the presence of carbonates downstream. Another study conducted in New Zealand revealed that catchment size and background geology are the main factors influencing the composition of SPM (Bibby and Webster-Brown 2005). Furthermore, anthropogenic inputs can influence the composition of SPM, with observed variations due to pollution sources.

TMEs are mainly carried by SPM (Viers et al. 2009), and the composition of SPM influences the binding mode between SPM and TMEs. Indeed, several studies have reported that TMEs has a high affinity for Fe and Mn oxy-hydroxide surfaces (Warren and Zimmerman 1994a; Dong et al. 2000; Dong et al. 2003). Other studies have shown that organic matter exerts a stronger effect than Fe and Mn oxides (Salim 1983; Huang et al. 2000). Moreover, clay mineral surfaces can carry TMEs (Warren and Zimmermann 1994b; Le Pape et al. 2012; Panfili et al. 2005; Schlegel et al. 2006) as constituent of the crystalline sheets or as surface entities, directly or indirectly due to their ubiquitous character and because they are generally coated by amorphous oxi-hydroxides and/or organic matter (Warren and Zimmerman 1994b; Peng et al. 2003; Lartiges et al. 2001). Furthermore, in a context of urbanized and or industrialized watersheds, the origin of constituting particles might influence solid speciation of TMEs within SPM (Le Pape et al. 2014).

Large amounts of Fe-oxides and Mn-oxides have been documented in urban and industrial streams (Montarges-Pelletier et al. 2007, 2014) and have been reported as common carriers of TMEs (Hart 1982). In the Orge River, a tributary of the Seine River (France), le Pape et al. (2012) confirmed the influence of land-use on the concentration and partitioning of TMEs in

Partie I – Variabilité spatiale et temporelle des matières en suspension dans le bassin versant de la Moselle

river waters and showed that TMEs such as Zn in the suspended matter increased from 420 mg kg⁻¹ to 1080 mg kg⁻¹ (average values) as the urbanized surface area increased. In addition, Hurley et al. (1996) reported variations in TMEs partitioning due to land use and an increase in the particulate TMEs in urban and industrial areas. De Carlo et al. (2004) reported an increase in TMEs contents with urbanization in a small tropical catchment (50 km² in Hawaii).

In a small catchment (40 km²) located in a mountainous area (Japan) and covered by forest (86 %), Matsunaga et al. (2014) showed two typical trends regarding TMEs during high flow regimes. First, the authors observed a decrease in the TMEs content in SPM during the first increasing period of the high flow event. As the water discharge decreased, the TMEs content increased again. In a much larger catchment (1490 km²), Nagano et al. (2003) showed that the number of finer particles, the specific surface area and the aluminum content in SPM increased.

In the previous references, investigations of the properties of SPM and its role in TMEs transport were mainly performed in small- or medium-sized catchments (40 – 1500 km²). For larger basin studies (Bibby and Webster-Brown 2005), only one station was sampled in the catchment and compared with a station in another catchment. Finally when the study was performed in large rivers, such as the Amazon (Bouchez et al. 2011), Congo (Dupré et al. 1996), Pô (Davide et al. 2003) Seine (Meybeck et al. 2004), Rhône (Pont et al. 2002) and Garonne (Audry et al. 2010) Rivers, using different sampling stations, SPM characterization was not involving a multi-technique approach.

The main goal of this study was to determine any variation in SPM features, including grain size distribution or GSD, elemental composition and mineralogical characteristics, by considering several stations along the river and sampling for different flow regime conditions.

Partie I – Variabilité spatiale et temporelle des matières en suspension dans le bassin versant de la Moselle

This study aimed to compare the temporal and spatial variability of the SPM composition and TMEs partitioning. Moreover, the role of SPM in TMEs transport and the relationships between SPM features and TMEs transport should be investigated to counterbalance SPM properties. For this investigation, the most urbanized section of the Moselle River and four of its tributaries were selected for their contrast in terms of catchment surface area, land use and population density. Different stations on the Moselle River, from upstream to downstream, were sampled during different flow regimes. Particular attention was given to the mineralogical features (clay mineralogy). Furthermore, based on the evolution of the SPM composition, the role of SPM composition on TME partitioning between the water and solid fractions were studied.

5.2 Materials and methods

5.2.1 Study site

The Moselle River is located in northeastern France, originates in the Vosges Mountains at Bussang and flows into the Rhine River in Koblenz, Germany (Fig. 1-11). The Moselle river is 300 km long, and the total surface area of the Moselle watershed is 28 231 km², which includes 11 500 km² in France. The geological background of the Moselle catchment watershed can be divided into two sub-watersheds. The upstream portion of the watershed (from Bussang to Epinal) is mainly composed of granite, schist/shale, sandstone and gneiss, and the downstream portion (From Epinal to Thionville) is mainly composed of carbonates and marl. From upstream to downstream of the sampled section, the Moselle River digs into the Bajocien stratigraphy from Flavigny to Frouard. Next, the Moselle River digs into the Toarcien stratigraphy.

Partie I – Variabilité spatiale et temporelle des matières en suspension dans le bassin versant de la Moselle

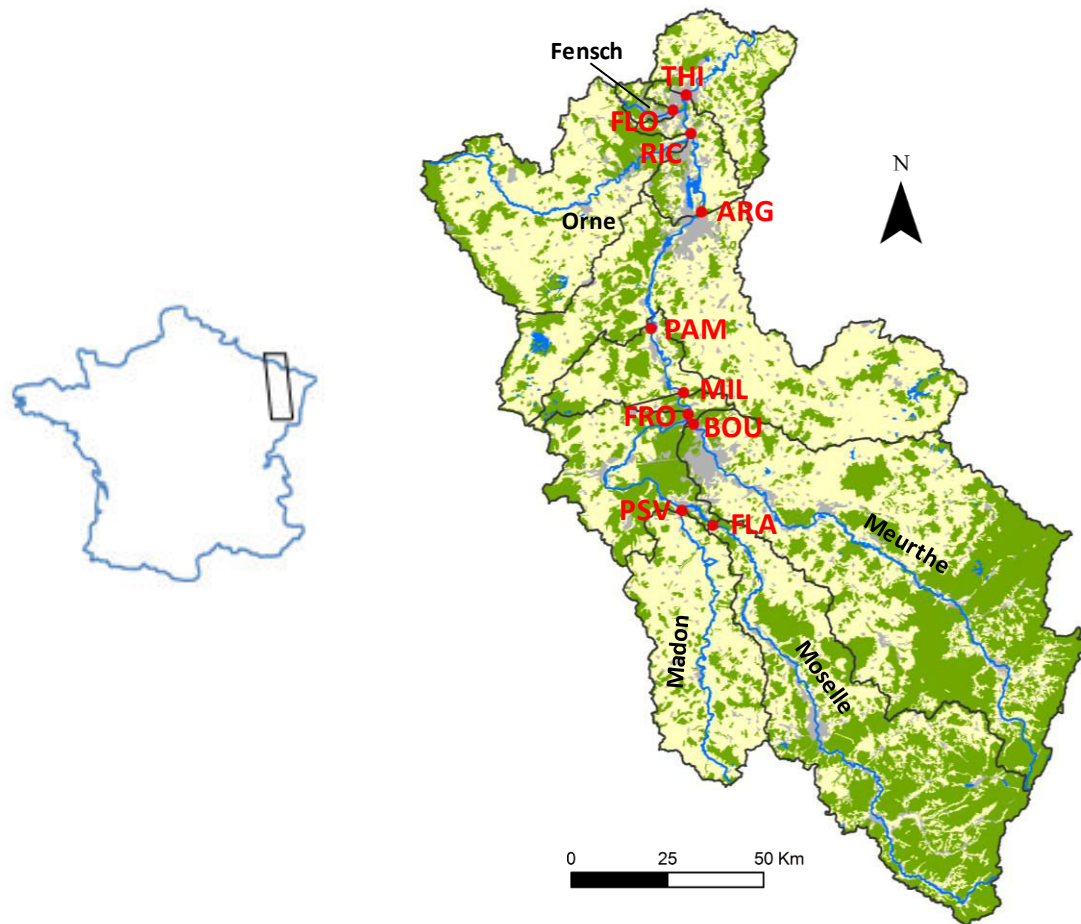


Figure 1-11 Moselle River catchment showing the main rivers in Blue, urbanized areas in grey, cultivated areas in yellow and forest in green (corine Land Cover, 2006), and localization of sampling stations (red points). On Moselle river, from upstream to downstream: Flavigny (FLA), Frouard (FRO), Millery (MIL), Pont à Mousson (PAM), Argancy (ARG), Thionville (THI), on Madon river, Pont-Saint-Vincent (PSV), on Meurthe river, Bouxières aux dames (BOU), on Orne river, Richemont (RIC) and on Fensch river, Florange (FLO)

Fig. I-11 shows the nine stations selected based on their positions relative to the main cities in the watershed. In addition, Fig. 1-11 shows the urban, cultivated and forest areas based on the Corine Landcover layer (European Union _ SOeS, Corine Land Cover, 2006). Six stations were selected on the Moselle River: Flavigny (FLA), the most upstream station; Frouard (FRO), where SPM properties were a function of water discharge and seasonal conditions;

Partie I – Variabilité spatiale et temporelle des matières en suspension dans le bassin versant de la Moselle

Millery (MIL) and Pont-a-Mousson (PAM), which were located downstream of the Moselle-Meurthe junction; and Argancy (ARG) and Thionville (THI), the most downstream stations. Four supplementary stations were selected on four tributaries of the Moselle River: Pont Saint Vincent (PSV) at the exit of the Madon catchment (1036 km²) and in the southern part of the Moselle Basin, in which the main types of land use are cropland and pastureland; Bouxières aux dames (BOU) on the Meurthe River (main tributary of the Moselle river, Meurthe waters represent approximately 20 % of Moselle flow); Richemont (RIC) on the Orne River; and Florange (FLO) on the Fensch River. The Orne River drains a large watershed (1276 km²) that is covered by forest (26.5 %), agriculture (67 %), and urban land (6 %). The Fensch River drains an area containing mining and steel industry activities. The geographic situation of this area was described by Montarges-Pelletier et al. (2007) and Jeanneau et al. (2006). The Orne and Fensch Rivers are both highly impacted by the previous development of the steel-making industries.

The Corine Land Cover (2006) database was used to calculate the corresponding drained surface area for each station, including the sub-catchments and relative contributions of the urban, cultivated and forest areas. Overall, the results revealed a relatively low increase in urban area contributions along the linear reach of the Moselle, which extends from 6 % in Flavigny to 6.7 % in Thionville. However, the PSV sub-catchment is characterized by a low ratio of urbanized surface areas (3 %). Only the Fensch sub-catchment displays a very high degree of urbanization, with urban areas representing 33 % of the entire catchment surface (Table 1-4).

Partie I – Variabilité spatiale et temporelle des matières en suspension dans le bassin versant de la Moselle

Code	Town	Description of sample site	Watershed surface area (km ²)	GPS coordinates	Urbanized area (%)	Cultivated area (%)	Forest (%)
FLA	Flavigny	Residential area	2013	6°11'19.5"E 48°34'11.7"N	6.0	38.3	55.3
PSV*	Pont Saint Vincent	Agricultural catchment	1036	6°06'21.6"E 48°36'02.1"N	3.0	77.2	19.8
FRO	Frouard	Upstream the junction with Moselle River	3768	6°08'11.8"E 48°46'30.4"N	6.1	49.1	43.6
BOU*	Bouxières aux dames	Downstream the Nancy city	3055	6°08'58.5"E 48°45'22.7"N	6.7	43.7	49.3
MIL	Millery	Residential area	6830	6°07'37.0"E 48°48'53.1"N	6.2	47.1	46.5
PAM	Pont à Mousson	Downstream the city limits	7209	6°02'39.0"E 48°56'06.1"N	6.1	47.6	45.9
ARG	Argancy	Downstream Metz city	9213	6°11'59.9"E 49°08'38.6"N	6.0	52.5	40.9
RIC*	Richemont	Downstream the city limits	1276	6°10'23.5"E 49°16'48.6"N	6.0	67.0	26.5
FLO*	Florange	Industrial catchment	59	6°08'05.4"E 49°19'55.2"N	33.0	22.2	44.9
THI	Thionville	In the Thionville city	10882	6°10'26.4"E 49°21'30.6"N	6.7	53.9	38.7

Table 1-4 Presentation of the different stations including the watershed surface area; the GPS coordinates; the urbanized area ratio $\frac{\text{Urbanized surface (\%)}}{\text{Catchment surface (\%)}}$, the cultivated area ratio, the forest area ratio (Corine Land Cover, 2006); * refers to stations on four Moselle tributaries, Madon (PSV), Meurthe (BOU), Orne (RIC) and Fensch (FLO)

Partie I – Variabilité spatiale et temporelle des matières en suspension dans le bassin versant de la Moselle

5.2.2 SPM collection and preparation before analysis

SPM samples were collected over 30 months between October 2012 and March 2015. In addition, two samples (MIL and THI) were collected in December 2011. Table I-5 shows the flow regime values for the different sampling campaigns. The PSV and PAM stations on the Madon and Moselle Rivers respectively were sampled twice during low flow and high flow conditions in the autumn and winter. The FRO station was sampled twelve times during different hydrological conditions (Supplementary information A1). The following samples were obtained during relatively high water flow: FRO-nov12, FRO-dec12, FRO-oct13, FRO-nov13, FRO-jan14, and FRO-feb14. The FRO-dec13, FRO-oct14, FRO-jun13, FRO-jul13, FRO-may14, and FRO-jul14 samples were obtained under low flow.

The SPM was sampled using a continuous-flow field centrifuge, which can be used to obtain a more representative sample because it has a capacity of a few thousand liters. Then, river water was pumped and sent to a continuous flow field centrifuge (CEPA Z-41 20000 RPM, equivalent 17000 g). The flow rate was set to 600 L h⁻¹ to optimize the attachment of solid particles onto the internal Teflon plates. The centrifugation performance was checked throughout sample operation by measuring the turbidity and grain size distribution in the raw waters entering and leaving the centrifuge bowl. The size cut-off of the centrifuge was approximately 1 µm. To collect relative large amounts of SPM (between 7 and 70 g of dried sample, depending on the turbidity of the water), the field centrifuge was run for 2 to 4 h for a given sampling campaign. The SPM was recovered from the Teflon plates covering the internal surface of the centrifuge bowl, immediately frozen and later freeze-dried.

During sampling, the conductivity, dissolved oxygen, pH, temperature and turbidity were measured in situ using a portable multiparameter (Hach®).

Partie I – Variabilité spatiale et temporelle des matières en suspension dans le bassin versant de la Moselle

Station	FLA	PSV (Ma)	PSV (Ma)	FRO	FRO	FRO	FRO	FRO	FRO	FRO	FRO	FRO
Date	16/10/12	29/11/12	20/12/12	27/11/12	17/12/12	19/06/13	17/07/13	16/10/13	08/11/13	18/12/13	15/01/14	19/02/14
Water discharge (m ³ .s ⁻¹)	71	7	28	82	397	35	15	394	198	36	104	124
Turb. (NTU)	3.5	7.7±0.2	43.5±1.0	2.8±0.2	85.0±3.6	5.2±0.8	3.7±0.6	27.5±1.3	20.9±0.2	3±0.3	6.2±0.1	32.9±1.8
SPM (mg.L ⁻¹)	-	8.8±1.7	46.4±5.0	-	90.2±6.4	6.2±0.3	3.1±0.7	-	-	5.6±1.7	3.7±0.8	16±3.9

Station	FRO	FRO	BOU (Me)	MIL	MIL	PAM	PAM	ARG	RIC (O)	FLO (F)	THI	THI
Date	20/05/14	03/07/14	15/05/15	12/12/11	16/10/12	20/11/12	06/02/13	13/11/12	30/04/13	09/10/12	13/12/11	06/12/12
Water discharge (m ³ .s ⁻¹)	16	12	35	291	136	81	475	171	8	1	339	200
Turb. (NTU)	2.6±0.2	4.1	6.0	42.3	4.6	3.8	37.2±1.2	19.2	1.4	4.7	75.6	7.1±0.6
SPM (mg.L ⁻¹)	3.6	5.0±1.6	5.9±1.7	54.3	-	-	36.2±6.0	-	3.0±0.7	-	93	7.5±0.1

Table I-5 Water discharge (m³.s⁻¹), Turbidity (NTU) and SPM concentration (mg.L⁻¹) in Moselle catchment. River water discharge data were taken from the hydrometric station in Toul for FLA and FRO, in Pulligny for PSV, in Custines for MIL, PAM and ARG, in Rosselange for RIC, in Knutange for FLO and in Hagondange for THI; (Ma) refers to Madon River, (Me) refers to Meurthe River, (O) refers to Orne River and (F) refers to Fensch River

Partie I – Variabilité spatiale et temporelle des matières en suspension dans le bassin versant de la Moselle

5.2.3 Analytical methods

SPM content

The SPM content in the water column (mg L^{-1}) was determined by filtering river water (from 100 to 1000 ml) through 0.22 μm Millipore © nitrocellulose membranes (weighed before use). Filters were oven-dried at low temperature (40 °C) over night in the laboratory. The SPM content was determined from the difference in weight. Three filter membranes were prepared for each water sample.

SPM grain size distribution

The grain size distribution of the SPM was determined using laser diffraction (Helos, Sympatec). Based on Fraunhofer diffraction, this method can be used to determine grain sizes from 0.45 to 875 μm . Two lenses were used for high flow samples, a 0.45–87.5 μm lens and a 4.5–875 μm lens. The latter was rarely needed for low and moderate flow conditions because the particle size was rarely greater than 50 microns. Particle size determination was performed using (i) raw water sampled directly on site, which was analyzed between 1 to 3 h after sampling, and (ii) SPM samples from the continuous flow centrifuge. During measurement, the SPMs were maintained in suspension by stirring, and a peristaltic pump was used to pass the suspended material through the analyzer beam. The size curves are represented as particle volume vs. the sphere diameter of equivalent volume. The data retained in this study include d10, d50, and d90, which are the 10, 50, 90 percentages (volumic concentration) of the particles displaying a smaller equivalent given size.

Partie I – Variabilité spatiale et temporelle des matières en suspension dans le bassin versant de la Moselle

Mineralogical investigations

The bulk mineralogy of the SPM was determined by X-ray diffraction using a D8 Brucker diffractometer with an X-ray tube emitting Co- $K_{\alpha 1}$ radiation ($\lambda = 1.7902 \text{ \AA}$). X-ray diffraction patterns were recorded on powder samples under ambient conditions and within a range of 2θ (3, 65°), a step size of 0.036° and a 3 sec collection time. The clay mineralogy of the SPM samples was investigated through oriented preparations. The fraction inferior to $2 \mu\text{m}$ was separated from the SPM samples by centrifuging for 45 min at 7500 g using a Sorvall Evolution RC lab centrifuge. The resulting clay suspensions were deposited onto a glass slide and the oriented clay samples were scanned after air drying at room temperature, solvation with ethylene glycol and heating at 550°C to determine the presence of 7, 10 or $14 \text{ \AA}$ clay minerals, swelling clay minerals, illite, and chlorite clay minerals.

Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR) was performed in transmission and diffuse reflectance mode using a Bruker IFS 55 Fourier transform IR spectrometer at a resolution of 2 cm^{-1} for both modes (Georessources, Vandœuvre lès Nancy, France). Pellets were made using 1 mg of powdered sample with 150 mg of pure potassium bromide (KBr) for transmission mode. For diffuse reflectance mode, 50 mg SPM was mixed with 270 mg KBr.

Electron microscopy analyses were performed to investigate the mineral composition of natural SPM at the submicrometric scale. Electron microscopy observations were carried out using a Philips CM200 Transmission Electron Microscopy (TEM) operated at 200 kV and coupled with an EDAX energy-dispersive X-ray spectrometer (EDX) at Institut Jean Lamour (Common department of Microscopy, Nancy, France). EDX spectra were obtained in nanoprobe mode (20-30 nm). Approximately 500 mineral particles from Moselle and four affluent rivers were observed during the study. For TEM imaging and microanalysis, a few

Partie I – Variabilité spatiale et temporelle des matières en suspension dans le bassin versant de la Moselle

milligrams of sample were re-suspended in ethanol using ultrasonication (10 min) and a drop of suspension was evaporated on a carbon – coated copper grid. EDX spectra were recorded using a counting time of 40-60s. Standard samples were observed first to obtain quantitative analyses.

Elemental content

Total Organic Carbon (TOC) was determined on the carbonate free samples (1 M HCl; left to stand 1 h; shaken 0.5h) and measured using a CS Leco SC144 DRPC analyser and/or a CS Horiba EMIA320V2 analyser at SARM CRPG. Concentration of total C was determined after high temperature combustion. Major, minor and trace element analyses were performed by dissolving 200 mg of powdered SPM melted with 600 mg LiBO₃ in HNO₃ (1N). The resulting solution was analyzed using ICP-AES for major and minor elements and ICP-MS for trace elements (SARM CRPG Vandœuvre lès Nancy, France). Loss on ignition (LOI) was calculated from the weight loss after 1000°C ignition. The percentage oxides were corrected from LOI using the following equation (ex for SiO₂):

$$SiO_2 \text{ (corrected from LOI)} = (100 * SiO_2) / (100 - LOI)$$

5.3 Results

5.3.1 Grain size distribution (GSD) of particles

Grain size distribution versus flow regime: samples from the FRO station

The Grain Size Distributions GSD (expressed with the deciles d10, d50 and d90) of the raw waters at Frouard station are presented according to flow regime on Fig. I-12a. The d10 of the

Partie I – Variabilité spatiale et temporelle des matières en suspension dans le bassin versant de la Moselle

particles was shown to be rather constant and ranges between 1.2 and 3.9 μm , and it is particularly true for FRO station. While the d50 varies between 5.1 and 11.0 μm , the d90 values display the highest variability with flow regime. Indeed, for flow regimes ranging from 12 to 124 $\text{m}^3\cdot\text{s}^{-1}$, the d90 varies between 19.1 and 34.9 μm , and reaches 58 μm for the highest flow (397 $\text{m}^3\cdot\text{s}^{-1}$).

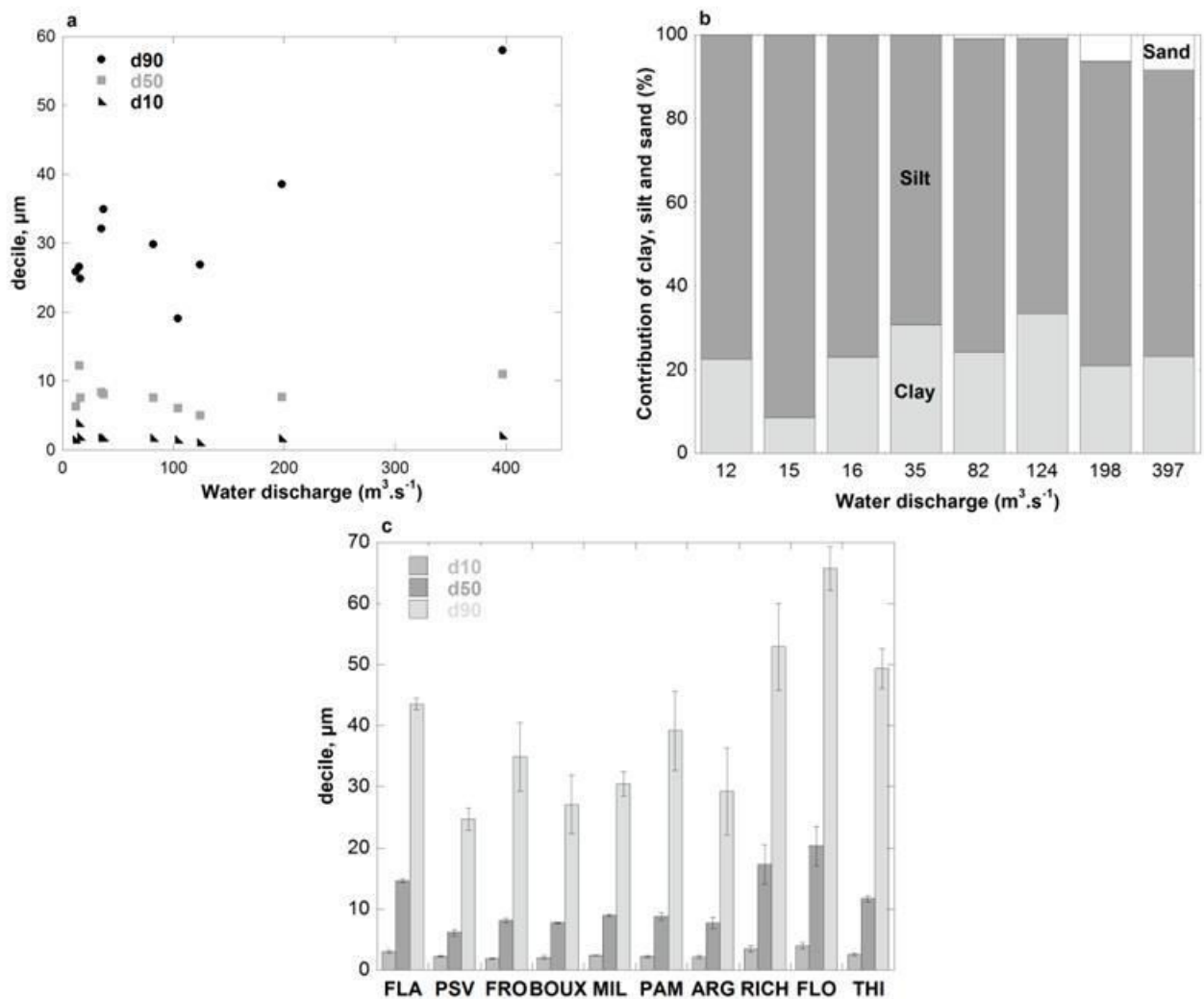


Figure I-12 (a) Grain size distribution deciles (d10, d50, d90) of suspended particles using low and high-range lenses (0.45 – 87.5 μm and 4.5 – 875 μm respectively) versus regime flow (hydrometric station in Toul); (b) contribution of the different granulometric classes (clay, silt, sand) in the volumic concentration of SPM during different regime flow on Frouard station; (c) grain size distribution of SPM in the range 0.45 – 87.5 μm (lens 2) at different stations during one sampling campaign

Partie I – Variabilité spatiale et temporelle des matières en suspension dans le bassin versant de la Moselle

The contributions of different size fractions (clay, silt, sand) as a function of flow regime are shown in Fig. I-12b. The separation of the size fractions is as follows: clay [0.45 – 4 μm], silt [4 – 63 μm], sand [63 – 875 μm]. The three different classes are only based on size and not on the actual composition or density. During the lowest flow regime (15 $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, FRO-JUL13), the SPM concentration and turbidity were low (3.1 $\pm$ 0.7 mg L^{-1} and 3.7 NTU $\pm$ 0.6, respectively, Table I-5) and the GSD was mainly composed of silt (91.5 %). When the flow regime increased (35 $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$), the SPM concentration and the turbidity increased (6.2 $\pm$ 0.3 mg L^{-1} and 5.2 $\pm$ 0.8 NTU, respectively, Table I-5). Particularly, the GSD composition changed as the clay content increased (from 8.5 % to 27.2 %). During high flow regime (397 $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$), the SPM concentration and turbidity were higher (90.2 $\pm$ 6.4 mg L^{-1} and 85.0 $\pm$ 3.60 NTU, respectively, Table I – 5). The GSD was composed of clay (23.2 %), silt (68.3 %) and sand (8.6 %). Next, high flow regime was characterized by the presence of a higher proportion of sand (from 0 % during extremely low flow of 12 and 15 $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ to 8.6 % during high flow of 397 $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$).

Because the GSD can be affected by variations in the global parameters of river waters, such as conductivity and DOC, GSD measurements were performed at the other selected stations on the Moselle River and its tributaries by using water samples collected on the same day and within a few hour time interval under low water flow conditions (37 $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ at Frouard). The subsequent results show that the GSD was rather homogeneous along Moselle river (Fig. I-12c). However, the particle size was greater for Orne and Fensch Rivers as well as for THI, the most downstream station.

5.3.2 Elemental composition of SPM

Partie I – Variabilité spatiale et temporelle des matières en suspension dans le bassin versant de la Moselle

The contents of Si, Al Fe, and Ca in the SPM are in Fig. I-13a. From FLA to THI (Moselle River) and at PSV (Madon River), the concentrations of those four major elements show slight variations. The SPM from the Moselle River appears to be siliceous, with Si contents varying from 25 % to 29 % (weight %, corrected from the loss on ignition). From upstream to downstream the Moselle, increase of Ca content traduced the geological variations in the watershed with carbonaceous formations in the downstream part. For the two “steel-rivers” (RIC and FLO stations on the Orne and Fensch Rivers, respectively), the elemental compositions were strikingly different. The Fe and Ca contents were higher at these stations than at the other stations, reaching 15 % and 24% respectively at the FLO station (see also Table 1 in SI). By contrast, the Si and Al contents in the SPM were lower in these two rivers than in the Moselle River. The Mn, P and S contents were also high in FLO and RIC (Fig. I-13b). Indeed, although these three elements are present with mean contents of 0.2 ± 0.04 % (Mn), 0.2 ± 0.02 1 % (P), and 0.2 ± 0.07 % (S) in the Moselle, Meurthe and Madon SPM, they reached 0.3 % (Mn), 0.6 % (P), and 0.4 % (S) at the RICH station and 0.7 % (Mn), 0.4 % (P), and 0.7 % at the FLO station. For FLO station, these high contents reflect the high degree of urbanization of this small watershed (33%). Again, the high Ca content traduces the digging of the Fensch River into carbonate formations. Previous studies on the Fensch River had already evidenced this particular elemental composition for FLO station (Montarges-Pelletier et al. 2007, 2014).

Partie I – Variabilité spatiale et temporelle des matières en suspension dans le bassin versant de la Moselle

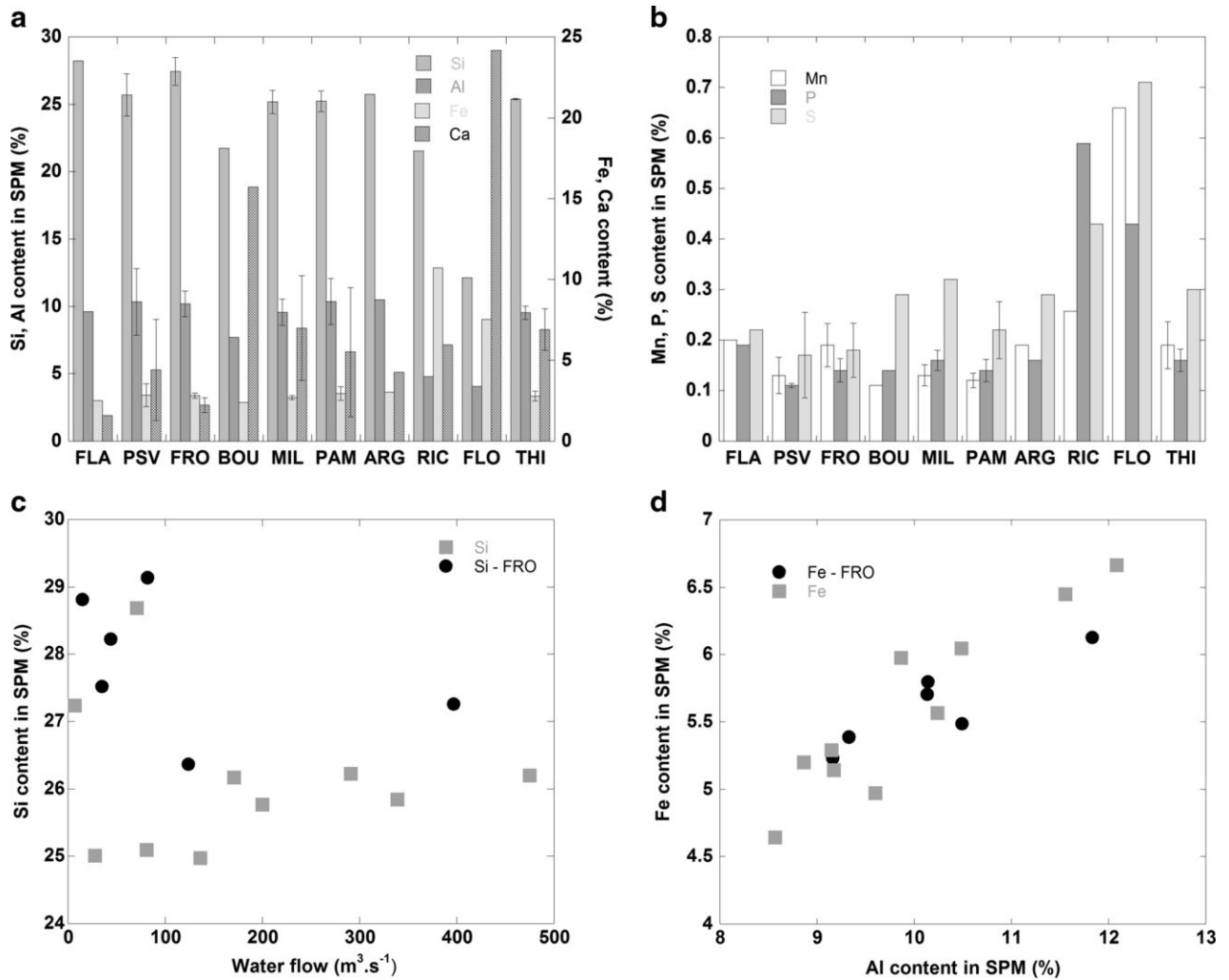


Figure I-13 Variations of elemental composition of SPM, major elements. Si, Al, Fe, Ca (a), and Mn, P, S (b) contents (%) for SPM samples from Madon, Moselle, Meurthe, Orne and Fensch rivers; Si contents (expressed in %) as a function of regime flow ($\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) (c) for Moselle River samples and (d) Fe contents (%) as a function of Al contents (%) for Moselle River samples; the different oxides were corrected from the Loss On Ignition (LOI)

The elemental composition of SPM is presented as a function of water flow, for all stations excepted FLO and RIC in Fig. I-13 (see also Table 1 in SI). Considering all those stations, the dispersal of Si content values appears higher for low and mean water flow conditions (less than $100 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$). Most of the SPM were collected in this range of water flow. At the FRO station (Fig. I-13c and Table 1 SI), Si content is higher for SPM collected in July and June at low water flow, suggesting the contribution of diatoms and their silica skeletons to SPM. For FRO samples, flow regime fluctuations change slightly the major and minor constituents. Al

Partie I – Variabilité spatiale et temporelle des matières en suspension dans le bassin versant de la Moselle

and Fe contents in SPM follow a similar trend (Fig. I-13d), with an increase in the range 0-200 m³.s⁻¹. The organic carbon content (TOC) in the SPM collected along the Moselle River is presented in Fig. 14. While the Madon, Moselle, Meurthe stations display TOC between 2.5 and 6%, the FLO and RIC stations on the Fensch River and the Orne River provide SPM with TOC at 16% and 13% respectively (Fig. I-14a). TOC contents in the SPM collected from the Moselle River as a function of flow regime is presented in Fig. I-14b. For water discharge ranging from 0 to 100 m³ s⁻¹, the TOC content decreased as the discharge increased. However, for water discharge above 100 m³ s⁻¹, the TOC content was no longer correlated with water discharge.

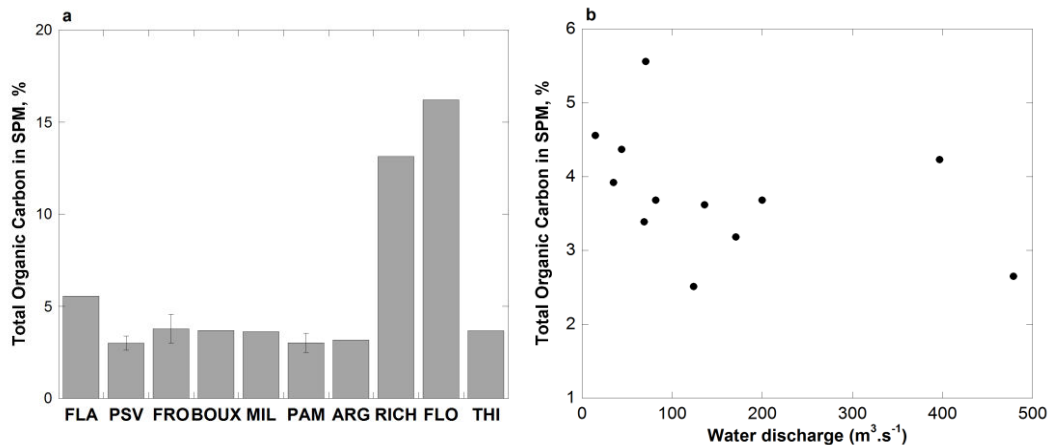


Figure I-14 TOC contents (%) in SPM from Moselle, Madon, Meurthe, Orne and Fensch Rivers (a) and TOC contents (%) in SPM from Moselle River versus regime flow (b)

5.3.3 Mineralogy of the suspended particulate matter

Bulk mineralogy

Besides the elemental composition, supplementary analyses were performed to determine the mineralogy of the particles. XRD and FTIR data are presented in Fig. I-15. When several samples were available for one station, one XRD pattern and one FTIR spectrum were

Partie I – Variabilité spatiale et temporelle des matières en suspension dans le bassin versant de la Moselle

selected as representative data. Additional data are shown in the supplementary material-A2 A3. The FTIR spectra obtained using transmission mode (Fig. I-15a) allowed us to evidence kaolinite presence by using the characteristic anti-symmetrical stretching bands of external and internal OH at 3697 and 3620 cm^{-1} , with slight intensity variations from one station to another. Similarly, the calcite signal was evidenced by the CO_3^{2-} stretching vibration bands (1429, 876, 716 cm^{-1}), which increased from upstream to downstream. This feature confirms the results obtained by XRD (Fig. I-15b). From both FTIR and XRD data, FLO SPM appears to have the highest calcite content, which is in agreement with the higher Ca and CO_2 contents of this sample (see also table 1 in SI). In addition, the FTIR spectra indicate the presence of organic matter, mainly through the stretching vibrations bands of the CH_3 , CH_2 , and CH alkyl groups in the 3000-2800 cm^{-1} range. Qualitatively, from the intensity of these vibration bands, SPM from the FLO station display the highest organic matter content (Fig. I-15a, Supplementary material A2). Moreover, the FTIR spectra in diffuse reflectance mode (this mode highlights the IR signal of the surface species of the investigated matter, Fuller and Griffiths, 1978) enhanced the organic matter fingerprint (Supplementary material A2).

XRD (Fig. I-15b) revealed the presence of major minerals from silicate rocks (quartz and feldspars) and detritic minerals, such as carbonates (calcite, dolomite) and phyllosilicates (illite, mica, chlorite, kaolinite). In addition, crystallized iron oxides were present, especially at the FLO station. The mineralogy at the different stations was relatively homogeneous, as previously suggested by elemental analyses. The intensity of the calcite peak increased from upstream to downstream, which revealed that the Moselle River cut through carbonates.

Partie I – Variabilité spatiale et temporelle des matières en suspension dans le bassin versant de la Moselle

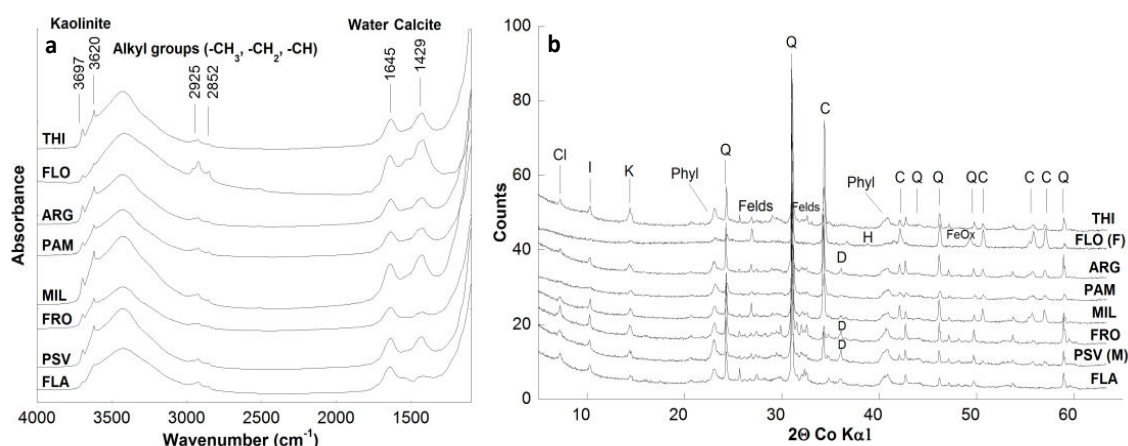


Figure I-15 FTIR spectra (a) obtained for different samples from Madon, Moselle, Orne and Fensch Rivers, XRD patterns (b) for SPM from Moselle river and two tributaries (Madon, Ma and Fensch, F). Cl Chlorite, I Illites, K Kaolinite, Phyl phyllosilicates, Q quartz, Felds feldspars, C calcite, D dolomite, H hematite, FeOx : iron oxides including wuestite

Clay mineralogy and particle scale mineralogy

To rise up eventual variations in the clay mineralogy of the SPM according to station position and/or hydrologic conditions, the clay fractions of the SPM were analyzed using XRD. XRD patterns obtained from the clay fractions in the SPM obtained from the PSV, FRO (high flow and low flow), PAM and THI stations are presented on Fig. I-16. At room temperature (black curve), the XRD patterns of all samples indicated the presence of smectite (swelling clays) or chlorites (14.2 Å), kaolinite (7.2 Å) and illite (10 and 5 Å). After EG saturation, the first peak in the XRD patterns $d(001)$ was shifted towards a longer distance (15.3 Å more or less, which indicates the presence of swelling clays). However, this peak was very broad and not well defined, demonstrating the presence of both swelling and non-swelling clays, such as illite/smectite or chlorite/smectite. The relatively low intensity of the high distance contribution at 15.3 Å also suggests that illite ($d(001)$ at 10 Å) predominates the clay mineralogy of the SPM. After heating (grey pattern), the 14.2 Å peak is replaced by two

Partie I – Variabilité spatiale et temporelle des matières en suspension dans le bassin versant de la Moselle

peaks at 13.7 and 11.9 Å, particularly for the sample from FRO–jul13 (Fig. I-16). The 13.7 Å peak reveals the presence of chlorite layers. The peak at 11.9 (PSV) in the heated pattern suggests the presence of interlayered clays. At all of the stations on the Moselle, Madon and Meurthe Rivers, the same trends were observed, which indicated the presence of illite, kaolinite, swelling clays and chlorite. The FLO and RIC patterns showed low intensity peaks that indicated lower clay contents (data not shown). In addition, the absence of any change after EG saturation revealed that these samples did not contain swelling clay.

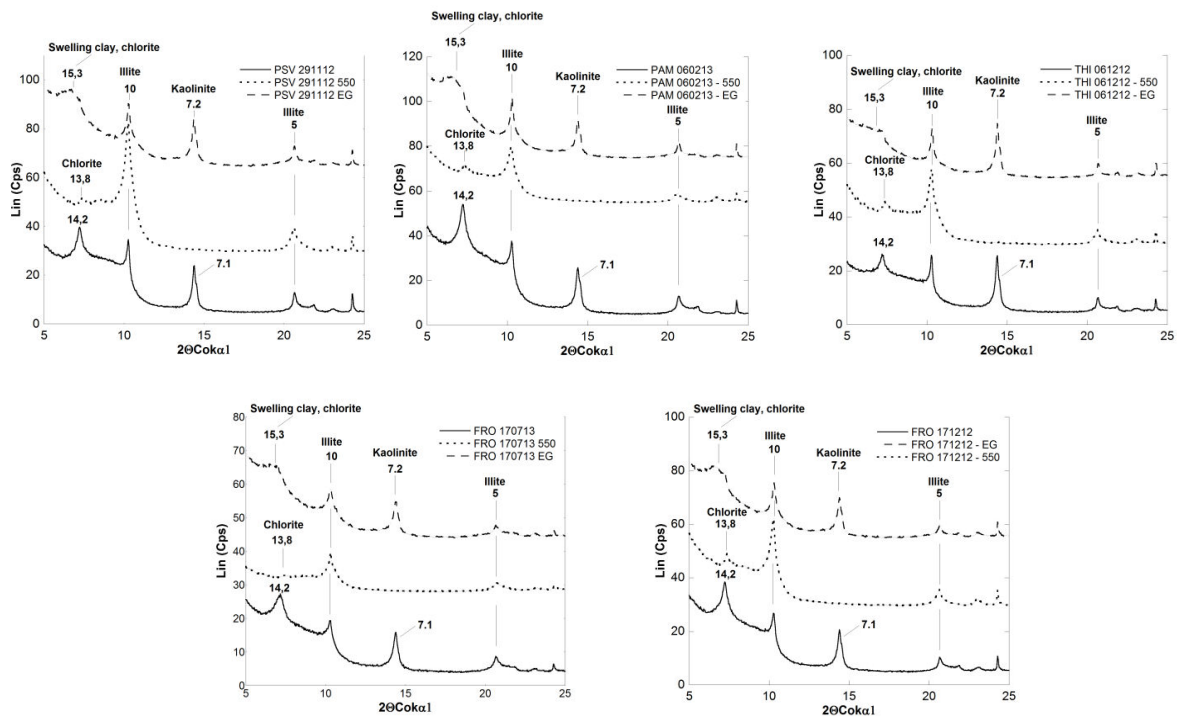


Figure I-16 XRD patterns on oriented clay fractions (> 2 μm) for PSV, PAM, THI and FRO – 170713, FRO –171212 SPM; room temperature (black curve), after ethylene glycol saturation (dotted line) and after heating at 550 °C (grey curve)

Microscopic analyses (TEM) of SPM were performed for the different SPM samples collected along the Moselle River and its tributaries. Typical electron micrographs, and the

Partie I – Variabilité spatiale et temporelle des matières en suspension dans le bassin versant de la Moselle

corresponding EDX spectra are reported in Fig. I-17. The distributions of the mineralogical phases were estimated by analyzing several dozen particles. Clay minerals such as illite, chlorite, smectite, kaolinite and interlayered clays were gathered in one single group (Fig. I-14). The predominance of clay minerals at the particle scale was confirmed for the Moselle, Madon and Meurthe Rivers (Fig. I-17a and I-14). However, it was not possible to identify the clear evolution of any clay minerals, and all of the different clay minerals were consistently present in all of the samples from these three rivers. These results correspond with other previously reported results (elemental major analyses, XRD spectra and FTIR analyses) and show the classical composition of the SPM encountered in continental temperate rivers. For these three rivers, particle-bound TMEs were not detected (detection limit 0.1 %). In addition, sub-micrometric amorphous iron oxyhydroxides were identified as well as portions of diatom skeletons (Fig. I-17a). The mineralogical phase distribution revealed a higher contribution of iron oxy-hydroxides with increasing water flow (Fig. I-18). Furthermore, iron oxy-hydroxides were evidenced as clay coatings in several cases (see Fig. I-17 and Fig. A4 in supplementary information).

Partie I – Variabilité spatiale et temporelle des matières en suspension dans le bassin versant de la Moselle

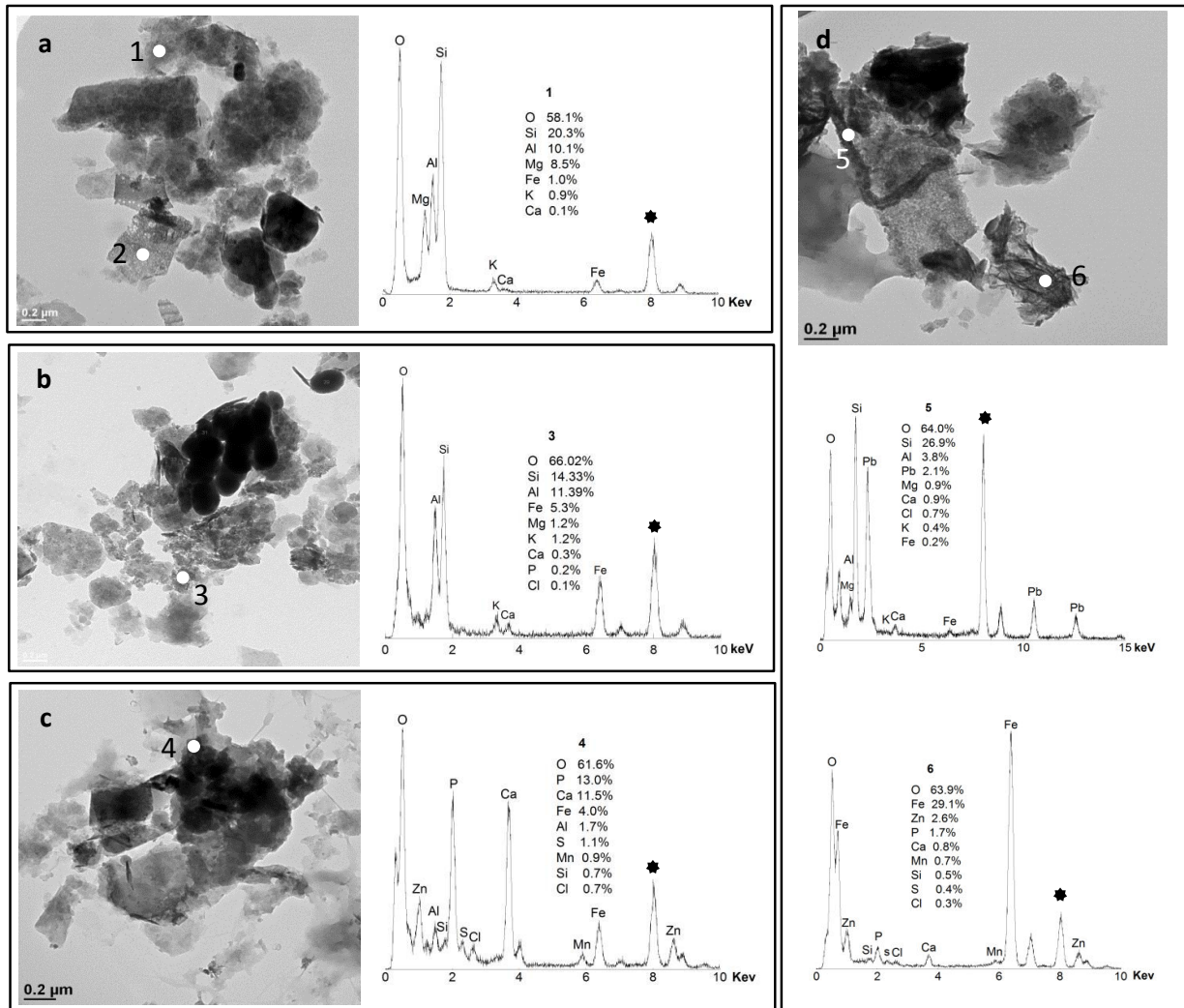


Figure I-17 Electron micrographs and corresponding EDX spectra of particles from (a, b) FRO and (c, d) RIC station: 1, EDX spectrum of chlorite; 2, part of diatom skeleton; 3, EDX spectrum of illite with iron coating; 4, EDX spectrum of calcium phosphate with Zn; 5, EDX spectrum of colloidal quartz with Pb; 6, EDX spectrum of iron oxi-hydroxide with Zn

As expected, the Fensch and Orne Rivers showed highly contrasting particle compositions. The predominance of anthropogenic particles was obvious, and several trace element carriers were identified despite the high detection level of EDXS (0.1 % at the scale of few dozens of nanometers). Typical particles encountered in the Orne and Fensch Rivers are shown on Fig. I-17 (b,c). A high proportion of particles appeared as multiphasic aggregates containing iron

Partie I – Variabilité spatiale et temporelle des matières en suspension dans le bassin versant de la Moselle

oxyhydroxides, phosphates, carbonates, aluminosilicates and sulfides. Hair-like iron rich particles were frequently observed. The Fe:O atomic ratio varied between 0.3 and 0.5, suggesting that the hairy particles are composed of oxyhydroxides (pseudo-ferrihydrite, goethite). In addition, calcium phosphates, which are common in urban waters, were identified (Fig. I-17b) (Houhou et al. 2009). The collection of EDX spectra for Orne SPM revealed that 55 % of the analyzed particles carried Zn. These particles mainly consisted of iron oxyhydroxides and phosphates. Pb was occasionally detected in 8 % of the analyzed particles. The particles carrying Pb were composed of amorphous silica (Fig. I - 17c).

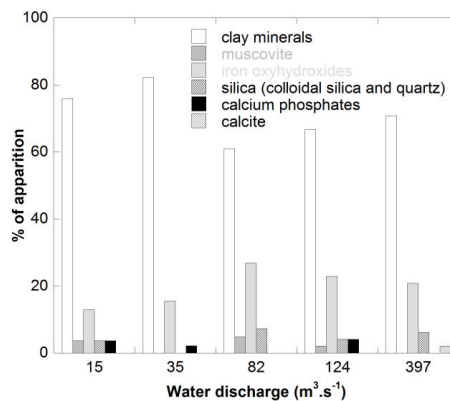


Figure I-18 Mineral distribution expressed in percentage of apparition from TEM imaging combined with EDX analyses for Frouard station at different regime flow conditions; clay minerals refer to illite, smectite, chlorite, kaolinite and mixed layers illite/smectite – chlorite/smectite

5.3.4 Trace Metal Elements (TMEs) and Rare Earth Elements (REEs) in water and SPM samples

TMEs in the dissolved compartment

Partie I – Variabilité spatiale et temporelle des matières en suspension dans le bassin versant de la Moselle

The TMEs concentrations in the dissolved compartment ($<0.22\ \mu\text{m}$) are reported in Table I-6. The data are sorted as a function of the station location along the river and as a function of water flow. For the 11 samples collected at FRO station, with different hydrologic conditions, TMEs and REEs concentrations present variations, but the concentrations for a given element remain in the same range of order. It can be noticed that all TMEs do not behave in the same way, suggesting different origins and/or different partitioning between liquid and solid phases in the water column. Indeed, some elements show a decrease of their concentration with water flow, as in the case of Ba and Cs, and this behavior can be assigned to a dilution effect. Other elements show a first decrease of their concentration in the $0\text{-}200\ \text{m}^3.\text{s}^{-1}$ flow range, followed by a slight increase for higher flow conditions (water flow close to $400\ \text{m}^3.\text{s}^{-1}$). This is the case of Co, Cu, V and while the first decreasing step can be assigned to a dilution effect, the increase of the concentrations at high water flow can be due to the release of elements with the leaching of surfaces. Cd and Zn follow apparently a third trend with an increase of their concentration in the $0\text{-}200\ \text{m}^3.\text{s}^{-1}$ range. REEs and Pb apparently increase with water flow, following the SPM concentration in waters.

When taking into account the data obtained for all the Moselle stations, no specific trend can be evidenced along the Moselle River. There is no drastic increase in the TMEs concentrations from upstream to downstream. However, for the two steel rivers, at the RIC and FLO stations on the Orne and Fensch Rivers, respectively, the highest concentrations of Cd, Co, Cr, Cs, Ni, V and Zn were observed combined with low concentrations of REEs (30.3

Partie I – Variabilité spatiale et temporelle des matières en suspension dans le bassin versant de la Moselle

ng.L⁻¹ at FLO). These contrasting TMEs concentrations were already pointed out for the Fensch River (Montarges-Pelletier et al 2007, 2014).

	River	Q	Ba	Cd	Co	Cr	Cs	Cu	Ni	Pb	V	Zn
		m ³ .s ⁻¹	µg.L ⁻¹	ng.L ⁻¹	ng.L ⁻¹	µg.L ⁻¹	µg.L ⁻¹	µg.L ⁻¹	µg.L ⁻¹	µg.L ⁻¹	µg.L ⁻¹	µg.L ⁻¹
FLA-nov12	M	71	50.43	18	79	0.39	0.41	1.50	0.67	0.12	0.46	6.09
PSV-nov12	Ma	7	96.66	21	127	0.54	0.01	1.30	1.65	0.08	1.16	4.46
PSV-dec12	Ma	28	43.10	14	191	0.36	0.01	2.48	1.28	0.13	0.82	10.69
FRO-jul14	M	12	66.74	18	137	0.15	0.09	1.84	1.14	0.41	1.53	5.97
FRO-jul13	M	15	61.32	9	108	0.18	0.09	1.45	< D.L.	0.08	1.55	2.28
FRO-may14	M	16	118.37	11	114	0.64	0.16	1.73	< D.L.	0.17	1.36	2.67
FRO-jun13	M	35	53.56	9	92	0.34	0.09	1.14	< D.L.	0.11	1.23	2.55
FRO-dec13	M	36	62.61	26	79	0.31	0.13	1.25	< D.L.	0.10	0.90	5.75
FRO-nov12	M	82	55.83	19	96	0.38	0.13	1.16	0.80	0.16	0.82	6.73
FRO-jan14	M	104	48.10	18	74	0.46	0.09	0.90	< D.L.	0.07	0.75	3.57
FRO-feb14	M	124	34.25	29	79	0.30	0.03	1.50	< D.L.	0.12	0.62	6.37
FRO-nov13	M	198	34.88	8	95	0.42	0.05	1.34	< D.L.	0.09	0.77	1.84
FRO-dec12	M	397	30.34	14	141	0.37	0.05	1.78	1.05	0.22	0.80	13.27
BOUX-mar15	Me	35	71.9	15	135	0.46	0.29	1.04	< D.L.	0.14	0.63	2.08
MIL-oct12	M	136	63.38	17	120	0.42	0.22	1.99	2.19	0.20	1.06	4.96
MIL-dec12	M	291	40.16	293	1569	16.54	0.11	1.86	14.94	0.15	5.48	6.28
PAM-nov12	M	69	60.05	20	111	0.46	0.20	1.75	1.70	0.14	0.71	6.15
PAM-fev13	M	479	39.16	10	107	0.37	0.03	1.74	0.77	0.14	0.68	4.87
ARG-nov12	M	171	63.97	18	165	0.46	0.06	1.67	1.92	0.12	1.46	6.26
RICH-apr13	O	8	16.20	9	117	1.03	0.36	1.21	1.34	0.03	1.45	4.09
FLO-oct12	F	1	30.17	33	484	0.34	0.95	1.46	5.74	0.06	5.85	14.95
THI-dec12	M	200	60.23	23	118	0.39	0.15	2.21	1.74	0.15	0.86	6.97
THI-dec11	M	339	40.76	271	1232	14.57	0.10	1.77	14.89	0.13	5.00	6.41

Table I-6 Trace elements concentrations in waters (filtered at 0.22 µm, acidified with HNO₃ 14 N); detection limits (SARM – CRPG, Vandoeuvre les Nancy, France): Ba 0.025 µg.L⁻¹, Cd 0.007 µg.L⁻¹, Co 0.013 µg.L⁻¹, Cr 0.09 µg.L⁻¹, Cu 0.03 µg.L⁻¹, Cs 0.002 µg.L⁻¹, Ni 0.9 µg.L⁻¹, Pb 0.01 µg.L⁻¹, V 0.04 µg.L⁻¹, Zn 1 µg.L⁻¹ from Moselle, Madon, Meurthe, Orne and Fensch Rivers; <L.D. : lower than detection limit ; REE's, sum of Rare Earth Elements Ce Dy Er Eu Gd Ho La Lu Nd Pr Sm Tb Tm Yb Y

TMEs in the SPM

Similarities can be observed between TMEs contents in SPM and TMEs in dissolved fraction.

Indeed, TMEs contents vary along the Moselle River and with flow regimes, but there is not a unique and clear trend for those elements (Table I-7). SPM from the PSV station on the Madon River, display lower Cd, Zn and Pb contents than the other stations on Moselle and Meurthe rivers. Zn, Pb and Cu contents vary along the Moselle River but do not show a clear

Partie I – Variabilité spatiale et temporelle des matières en suspension dans le bassin versant de la Moselle

trend. Some elements such as Co, Cr, Cs and Ni, show a relatively constant content along the linear reaches of the studied rivers. For instance, the Cs contents along the Moselle and Madon Rivers are stable and ranged between 14 and 38 mg.kg⁻¹. FLO and RIC stations were previously distinguished for the TMEs concentrations in waters and the corresponding SPM are also characterized by higher trace metal contents (Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn). By contrast, lower Ba and Cs contents (5.5 and 5.2 mg kg⁻¹ of Cs, respectively) were observed for these stations. In addition, low REE's are observed (88 mg.Kg⁻¹ for RIC and 100 mg.Kg⁻¹ for FLO).

For one given TME, its concentration in waters and content in SPM do not vary in the same way with water flow. This can be due to different sources of dissolved elements and particles, and/or can be due to element chemical properties and its affinity towards mineral surfaces, and/or can be the result of the speciation of TMEs within SPM. To evaluate the contribution of particles to TMEs transportation, the partitioning of TMEs in the dissolved and particulate fractions was recalculated.

Partie I – Variabilité spatiale et temporelle des matières en suspension dans le bassin versant de la Moselle

	Q	Ba	Cd	Co	Cr	Cs	Cu	Ni	Pb	V	Zn	REE's
	m ³ .s ⁻¹ ₁	mg.Kg ⁻¹	mg.Kg ⁻¹	mg.Kg ⁻¹	mg.Kg ⁻¹	mg.Kg ⁻¹	mg.Kg ⁻¹	mg.Kg ⁻¹	mg.Kg ⁻¹	mg.Kg ⁻¹	mg.Kg ⁻¹	mg.Kg ⁻¹
FLA-nov12	71	586.1	1.2	15.2	132.1	38.1	201.7	51.3	76.1	81.1	363.6	145.8
PSV-nov12	7	355.4	0.3	15.5	94.7	13.5	42.9	44.3	29.6	98.9	166.5	150.3
PSV-dec12	28	423.7	0.4	17.6	121.3	26.7	105.7	66.0	33.9	141.5	177.5	253.2
FRO-jul13	15	438.4	0.8	14.0	96.8	20.5	110.0	48.5	74.3	91.7	298.5	200.1
FRO-jun13	35	460.2	0.8	15.7	125.0	22.6	120.5	58.9	73.9	115.1	361.4	223.2
FRO oct14	44	478.8	0.6	15.8	131.9	28.4	285.4	56.9	64.7	104.2	336.6	218.2
FRO-nov12	82	586.2	0.8	15.7	115.8	24.1	80.0	47.3	80.9	99.7	412.5	227.0
FRO-feb14	124	502.4	0.6	15.8	115.5	32.6	61.4	58.1	45.3	127.7	394.4	251.7
FRO-dec12	397	448.5	0.9	16.2	114.0	25.6	42.9	51.0	55.5	106.7	262.7	222.8
BOU-mar15	35	302.3	2.7	10.6	85.4	24.7	91.9	37.5	81.7	65.8	265.7	143.7
MIL-oct12	136	344.6	1.8	12.8	124.0	23.7	521.3	54.1	97.0	94.4	440.6	190.0
MIL-dec11	291	396.7	1.1	15.2	105.8	29.3	157.2	51.6	85.8	101.3	293.3	213.7
PAM-nov12	81	352.2	1.5	13.1	121.0	22.4	215.6	52.2	85.5	96.3	408.8	192.9
PAM-feb13	475	405.9	0.8	15.7	125.1	25.3	59.9	56.4	63.9	124.5	293.1	225.6
ARG-nov12	171	423.1	0.9	18.4	117.8	16.5	69.9	55.9	61.6	132.2	317.1	230.3
RIC-apr13	8	136.0	1.2	12.6	137.8	5.2	651.2	117.0	421.7	63.0	3659.0	88.6
FLO-oct12	1	245.0	1.4	16.5	269.0	5.5	296.3	67.5	148.5	110.6	1847.0	100.5
THI-dec12	200	345.7	1.0	16.2	120.3	18.6	127.3	55.3	87.8	115.3	506.2	198.8
THI-dec11	339	364.7	1.3	14.2	107.7	21.9	308.4	50.5	81.4	93.5	383.5	193.8

Table I-7 Trace elements contents in SPM from Moselle, Madon, Meurthe, Orne and Fensch Rivers; detection limits (SARM – CRPG, Vandoeuvre les Nancy, France): Ba 1.60 mg.Kg⁻¹, Cd 0.12 mg.Kg⁻¹, Co 0.4 mg.Kg⁻¹, Cr 4 mg.Kg⁻¹, Cs 0.1 mg.Kg⁻¹, Cu 5 mg.Kg⁻¹, Ni 5 mg.Kg⁻¹, Pb 0.7 mg.Kg⁻¹, V 0.7 mg.Kg⁻¹, Zn 11 mg.Kg⁻¹; REE's, sum of Rare Earth Elements Ce Dy Er Eu Gd Ho La Lu Nd Pr Sm Tb Tm Yb Y

Partie I – Variabilité spatiale et temporelle des matières en suspension dans le bassin versant de la Moselle

Partitioning between the dissolved and particulate compartments

The partitioning of TMEs between the dissolved and particulate fractions was calculated as follows:

$$TME_{SPM} = 100 \times \frac{[SPM] * [TME]_{SPM}}{[SPM] * [TME]_{SPM} + [TME]_{Dissol}}$$

Where [SPM] is the SPM concentration in water (mg.L⁻¹), [TME]_{SPM} is the TME content in SPM (mg.Kg⁻¹), and [TME]_{dissol} is the TME concentration in the dissolved compartment (µg.L⁻¹). The partitioning of TMEs between the dissolved and particulate fractions was investigated taking into account the TMEs concentrations (µg.L⁻¹) measured in the dissolved compartment (0.22 µm) by ICP-MS measurements and the TMEs contents (mg.Kg⁻¹) in SPM also measured by ICP-MS directly on SPM. The SPM concentration (mg.L⁻¹) was measured following the procedure explained in earlier paragraphs. The SPM content was then corrected from the SPM concentration in the river waters.

The total metal loads in µg per liter of water showed temporal variations due to the different SPM concentration and water flow (Fig. I-19). During high flow level, the TMEs are mainly carried by SPM and the partition trend can be described as follows: REE's>Pb>Cr>Co>Cd>Cu>Zn (TMEs scavenged by SPM). During low flow regime, TMEs were carried by SPM as follows: REE's>Pb>Cr>Co>Zn>Cd>Cu. When the flow regime increases (124 m³ s⁻¹ in February and 397 m³ s⁻¹ in December), the contributions of the particulate phase increases relative to the low flow regime, and all of the studied TMEs were associated to SPM with greater proportions. The proportions of Zn, Pb, Cr, Co and Cd in the

Partie I – Variabilité spatiale et temporelle des matières en suspension dans le bassin versant de la Moselle

SPM increased between the two high flow regimes (124 and 397 $\text{m}^3 \text{s}^{-1}$). This observation is consistent with the higher SPM concentration itself.

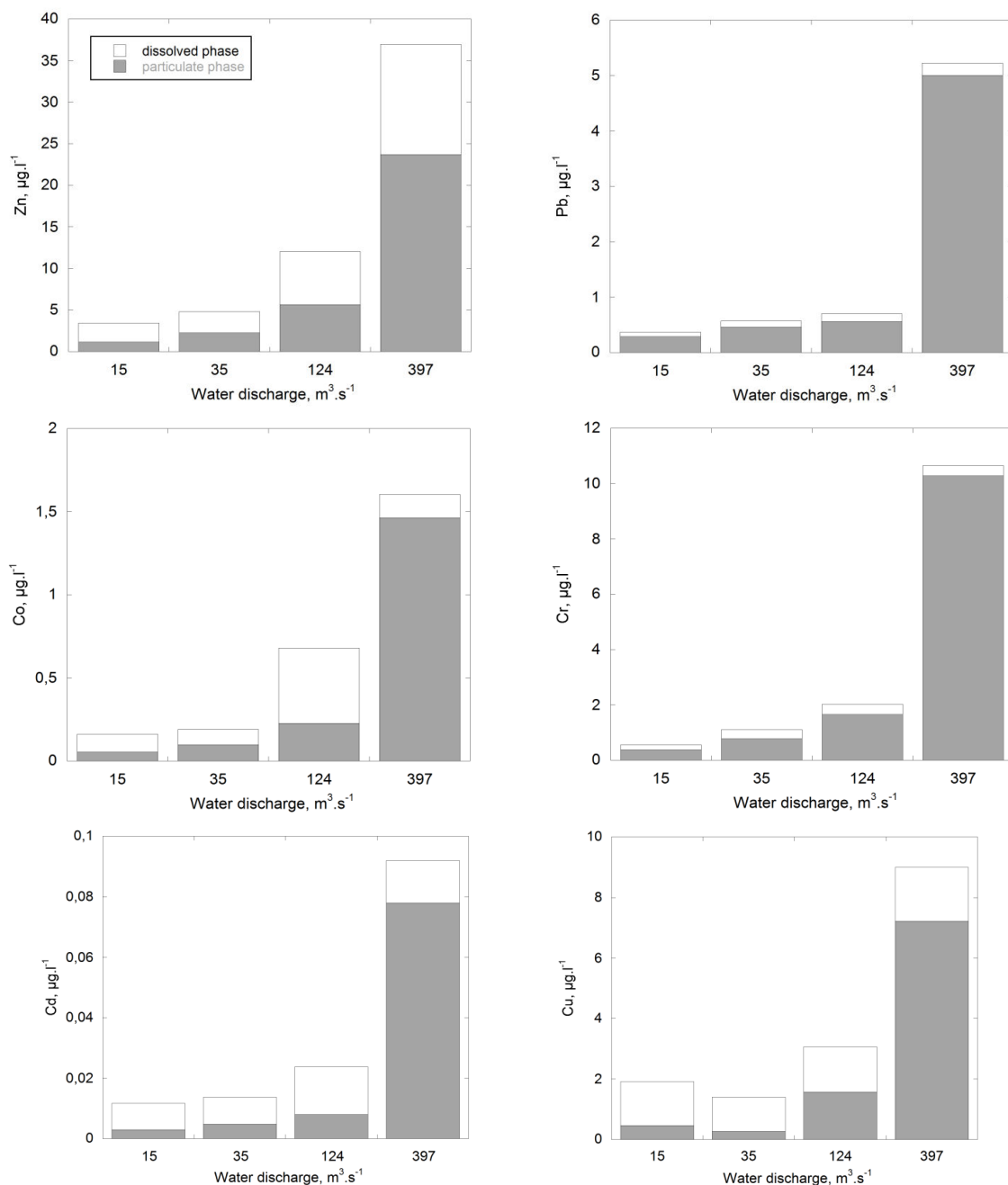


Figure I-19 TMEs and REEs partition between the particulate and dissolved fractions expressed in $\mu\text{g.L}^{-1}$ for Zn, Pb, Cr, Co, Cd and REEs at Frouard station for four different regime flow conditions.

5.4. Discussion

SPM composition

The results obtained at Frouard station for different flow regimes revealed variations of GSD, essentially on the upper end of the size spectrum. Similar results showing a constant particle size for the smallest size classes, regardless of the water flow, was reported by Williams et al. (2007) based on in situ measurements of GSD during storm events in Exe River, UK. During high flow regime, the GSD was characterized by a higher contribution of sand (effective particle size distribution). The presence of the sand class size in a higher proportion can be explained either by the occurrence of a new kind of particles, coarser and displaying different composition, different origin, or by the presence of coarser aggregates, involving similar mineral and organic constituents than smaller particles. The grain size distribution is rather similar for all the stations except for the FLA, FLO and RIC stations, which display coarser particles. SPM from these stations are also characterized by high TOC level (Fig. I-14a). The nature of SPM in FLO and RIC strongly suggests the influence of urban inputs and the predominance of anthropogenic particles.

Looking at the major element contents, the elemental composition of Moselle SPM is showing only slight variations with flow regime and within the catchment. The variations with flow regime were not expected to be so low and can be explained by the watershed features and the position of the FRO station. On one hand the geological background in the Moselle watershed is rather homogeneous at a kilometer scale, and there is no rough or abrupt modification of landscape. On the other hand, the position of FRO station (at this point, the Moselle River drains 3730 km²) supposes the integrated character of the Moselle waters at this point. In addition, the relative homogeneity of the elemental composition over flow

Partie I – Variabilité spatiale et temporelle des matières en suspension dans le bassin versant de la Moselle

indicates that the primary components in low flow regime are similar to those constituting coarser particles collected at high flow regime. Due to the sedimentary character of geological layers, the run-off of Moselle watershed mobilizes mainly secondary minerals, such as phyllosilicates smectite, illite and interlayered clays illite/smectite. In the literature, the studies following SPM composition over flow display various concluding results, apparently linked to the case studies. Indeed, Bortoluzzi et al. (2013) studied the SPM mineralogy in a small rural catchment (0.48 Km²) and showed that during a storm event, SPM were enriched in fine particles mainly composed by smectite phases. Lartiges et al.(2001) studied the Rhine River SPM and concluded that SPM mineralogy was remaining constant over flow regime. On the Seine River, Chen et al. (2014) reported a modification of SPM composition with increase of flow, due to carbonates dilution.

Calcium depletion and increasing concentrations of Fe, Al and K with water discharge were reported for large rivers, such as the Colorado and Illinois Rivers (Canfield 1997). For Al, other authors reported an increase of this element during high flow in a rural catchment (Nagano et al. 2003, Matsunaga et al. 2014) that was correlated with increasing K, Na and Mg, which suggested that these four elements occurred together during high flow in Kuji water (Nagano et al. 2003). This last trend was assigned to the large contribution of aluminosilicate particles (or clay minerals) to the SPM composition (Amundson 2003). In our case study, the SPM from the Moselle River show a slight increase of Fe and Al with water flow (Table 1 SI), for the range 0-100 m³.s⁻¹ essentially. Supplementary data are needed at higher flow regimes to confirm first conclusions about the behavior of those elements with regime flow. However, the increase of Fe during high flow regime was consistent with the presence in higher proportion of iron oxy-hydroxides as revealed by TEM-EDX. Also, those TEM-DXS data demonstrated that iron was mainly carried by clay minerals and Fe oxy-hydroxides,

Partie I – Variabilité spatiale et temporelle des matières en suspension dans le bassin versant de la Moselle

and that those latter mineral phases were commonly encountered on the basal surfaces of clay minerals (fig. A4). Thus, the apparent correlation of Al and Fe content in SPM (fig. I-13d) is not only due to the co-occurrence of iron oxy-hydroxides and clay particles which are the predominant Al carriers in SPM, but demonstrates a real link between those elements.

The relative constancy of mineral components was not verified for organic matter (Le Meur et al. in preparation). Indeed, organic carbon content (TOC) decreases with flow regime as it was already reported for other streams (Bibby and Webster Brown 2005; Matsunaga et al. 2014). This decrease could be explained in different possible ways, (i) the high water flow implies intense rain event which provokes the leaching from deeper soils, which are characterized by lower organic matter contents, (2) the high water flow can also provoke the resuspension of river sediments containing lower amount of organic carbon, (3) in some cases, low flow conditions and high TOC correspond to spring or summer sampling time, and thus the apparent increase of TOC can be due to the presence of autochthonous organic matter and (4) the low flow conditions might also indirectly increase the contribution of anthropogenic particulate matter, with a higher TOC.

SPM samples FRO-February 2014 and FRO-December 2012 both correspond to high flow conditions, but SPM sampled in December 2012 display relatively higher TOC value (4.2%) close to that of SPM collected during summer time in June 2013 and in July 2013 (3.92 and 4.56 % respectively). This value does not fit with the general trend of TOC decreasing with increasing flow regime and complementary data are really needed for a better understanding of the effect of hydrological conditions on the composition of SPM. However, one can assume that the first winter flood, usually occurring during the month of December, might be responsible of the run-off of a higher amount of organic material than succeeding floods. This

Partie I – Variabilité spatiale et temporelle des matières en suspension dans le bassin versant de la Moselle

assumption is partially supported by the TOC content of SPM collected in Thionville in December 2012 and 2011. However, while TOC was revealed as a sensitive parameter to follow, it remains a bulk parameter that does not provide any information about the nature or source of organic carbon and even less about the organic matter it is related to. Supplementary analyses based on the molecular characterization of organic matter extracted from SPM should give clearer explanations to TOC variations in SPM (Le Meur et al. in preparation).

TMEs and REE's

The TMEs concentrations and contents in the dissolved fraction and SPM do not reflect a specific trend in the watershed excepted for RIC and FLO stations which were characterized by high TMEs concentrations directly linked to the inherited influence of historical steel-making activities. Concerning the Moselle River stations, no drastic increase was detected from upstream to downstream as reported for other catchments (Le Pape et al. 2012; De Carlo et al. 2004; Montarges-Pelletier et al. 2014). The diffuse urbanized areas in the Moselle watershed might explain the TMEs distribution in SPM along the Moselle River. For Moselle River samples, TMEs concentrations in waters during high flow regime differed from those observed during low flow stages, but the same elements in SPM do not present similar variations with flow regime. The partitioning of REEs is quite clear, showing that those elements are mainly transported in the solid fraction. There is also a quite good correlation of REEs contents with Al contents in SPM (Fig. 20a), but the REEs carriers were not identified to demonstrate a real link between REEs and phyllosilicates. For TMEs, the variations of partitioning suggest the difference between anthropogenic and lithogenic sources. Plotting Pb and Zn contents in SPM as a function of Al content in the same samples reveal that those both TMEs are not related to phyllosilicates. Those two TMEs appear to present an opposite

Partie I – Variabilité spatiale et temporelle des matières en suspension dans le bassin versant de la Moselle

behavior towards clay minerals (Fig. 20b, c), strongly demonstrating that their source is more anthropogenic than lithogenic.

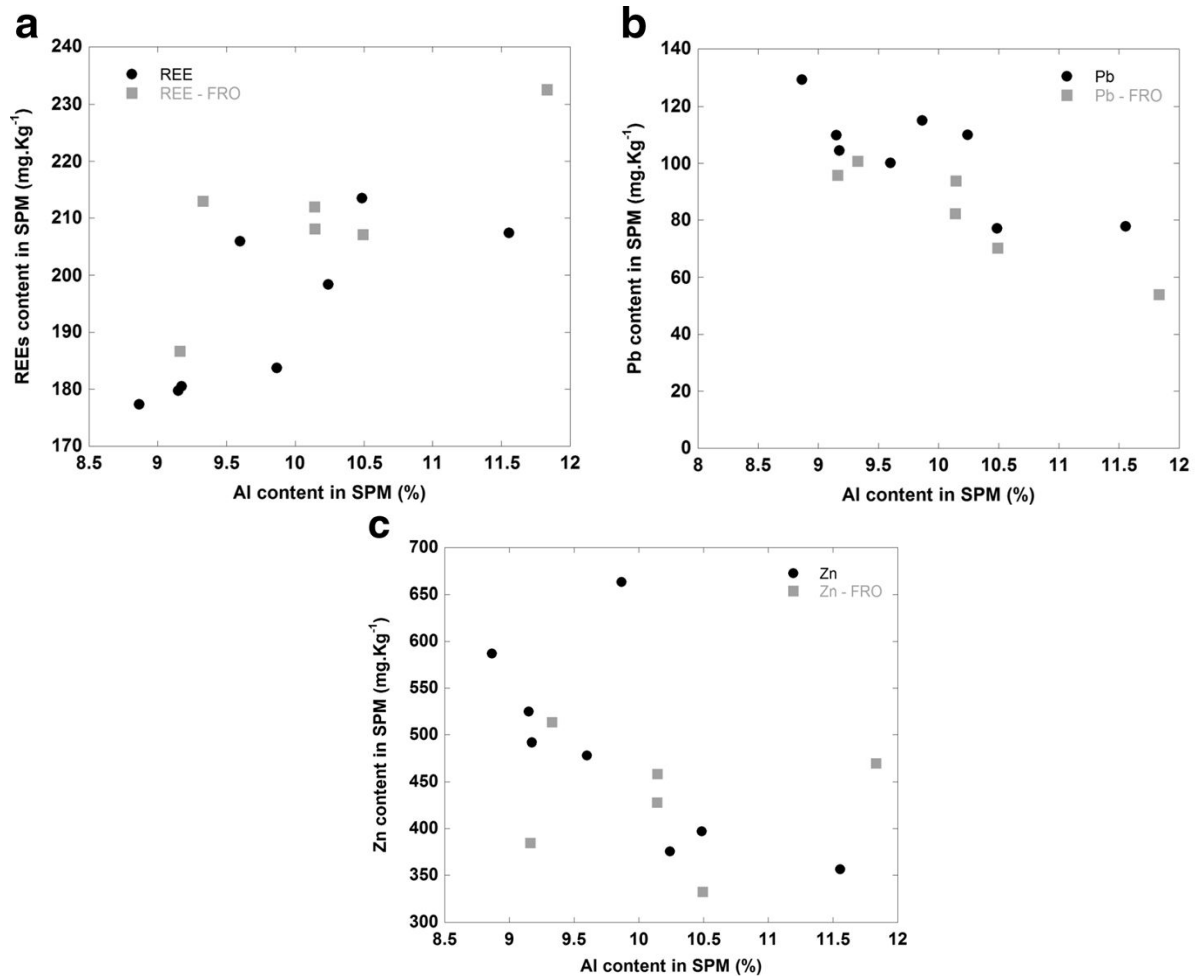


Figure I-20 REEs, Pb and Zn contents (in mg.Kg⁻¹) as a function of Al content (%) in Moselle River SPM. Frouard data are highlighted by grey squares

Because the TMEs content in SPM decreases with increasing flow (Table I-6) the higher proportion of particulate TMEs as shown on Fig.9, can be explained by the change in the TMEs sources from anthropogenic to more natural sources (lithogenic). During high flow level, REEs are essentially carried by SPM and due to the relative good correlation between

Partie I – Variabilité spatiale et temporelle des matières en suspension dans le bassin versant de la Moselle

REEs and Al (Fig.13), the REEs distribution reflects the lithogenic contribution of SPM as those elements appear to be depleted from SPM at FRO and RIC stations. When the regime flow increases, particles coming from the leaching of non-urbanized areas (soils) are the main constituent of SPM in the water column.

5.5 Conclusions

This study, using the multi parameters approach, was performed at different stations along the Moselle River and four of its tributaries to examine the spatial and temporal evolution of the SPM composition. Due to the evolution of the land use along the Moselle River, SPM composition was expected to rise up the increase of urbanization from upstream to downstream. However, the qualitative compositions of the water and suspended solids were rather stable, at the Moselle, Madon and Meurthe stations. The GSD was similar along Moselle catchment and only the two steel rivers (Fensch and Orne) displayed coarser particles mainly due to the presence of organic matter binding inorganic particles together. The elemental composition was rather homogeneous in the watershed revealing the integrative character of this large catchment (10 000 Km²). The SPM composition was mainly controlled by geological background and the land use only slightly influenced the nature of SPM. Again, the industrial inheritance of the Orne and Fensch rivers involved drastic variations of SPM composition strongly affected by anthropogenic contributions. Complementary research could be conducted on small tributaries in the Moselle Basin to confirm the influence of urbanization rate on the SPM composition.

SPM composition was followed as a function of flow regime. Increase of the limb of the hydrograph resulted in the increase of SPM concentration in the water column and the presence of coarser particles. The aggregation of primary material of the catchment (clay minerals) during high flow levels was revealed by the rather homogeneous elemental

Partie I – Variabilité spatiale et temporelle des matières en suspension dans le bassin versant de la Moselle

composition in low flow and high flow. However, lithogenic particles such as phyllosilicates were shown to increase with regime flow, evidencing the increase of watershed run-off contribution. TMEs and REEs contents were shown to be dependent on flow regime, at different degrees, and with contradictory behavior. However, the influence of flow regime on TMEs content in SPM should be further studied including complementary data at high water levels.

The role of SPM on TMEs and REEs transportation was obvious, even for low flow regimes. Assuming that the constituents of SPM remain constant along the linear reach of the Moselle River and for a given range of flow rates, we aim to continue this study by determining the particle surface properties and particle metal speciation and use isotopic fingerprinting (Zn, Pb) to confirm the nature and origins of the TMEs carriers.

5.6 Acknowledgments

This study was performed in the context of the Zone Atelier Moselle (ZAM), which belongs to the French LTER network, and was financially supported by CNRS-INEE and Region Lorraine (CPER). The authors greatly acknowledge Julie Vereecke, Clarisse Balland, Manel Khedri, Elise Rotureau and Fabrice Fraysse for their contributions to this work (field sampling essentially, and publication reading). In addition, the authors would like to thanks SARM-CRPG for chemical analyses.

5.7 References

- Amundson R (2003) Soil formation. In: Drever JI (ed) Surface and ground water, weathering, and soils, vol 5 Treatise in geochemistry, (Holland HD, Turekian KK, executive eds). Elsevier-Pergamon, Oxford, 135 pp
- Audry S, Blanc G, Schäfer (2006) Solid state partitioning of trace metals in suspended particulate matter from a river system affected by smelting-waste drainage. *Sci Total Environ* 363:216–236

Partie I – Variabilité spatiale et temporelle des matières en suspension dans le bassin versant de la Moselle

- Bibby RL, Webster-Brown JG (2005) Characterization of urban catchment suspended particulate matter (Auckland region, New Zealand); a comparison with non urban SPM. *Sci Total Environ* 343:177–197
- Bibby RL, Webster-Brown JG (2006) Trace metal adsorption onto urban stream suspended particulate matter (Auckland region, New Zealand). *Appl Geochem* 21:1135–1151
- Bortoluzzi EC, Dos Santos ER, Santanna MA, Caner L (2013) Mineralogy and nutrient desorption of suspended sediments during a storm event. *J Soils Sediments* 13:1093–1105
- Bouchez J, Lupker M, Gaillardet J, France-Lanord C, Maurice L (2011) How important is to integrate riverine suspended sediment chemical composition with depth? Clues from Amazon River depth-profile. *Geochim Cosmochim Acta* 75:6955–6970
- Buffle J, Leppard GG (1995) Characterization of aquatic colloids and macromolecules. 1. Structure and behavior of colloidal material. *Environ Sci Technol* 29:2169–2175
- Canfield DE (1997) The geochemistry of river particulates from the continental USA: Major elements. *Geochim Cosmochim Acta* 61:3349–3365
- Chen J, Bouchez J, Gaillardet J, Louvat P (2014) Behaviors of major and trace elements during single flood event in the Seine River, France. *Procedia Earth and Planetary Science* 10: 343 – 348
- Collins AL, Walling DE, Leeks GJL (2005) Storage of fine-grained sediment and associated contaminants within the channels of lowland permeable catchments in the UK. In: Walling DE, Horowitz A (eds) *Sediment budgets*. IAHS, Wallingford, pp 259–268 IAHS Publication No. 291
- Davide V, Pardos M, Diserens J, Ugaio G, Thomas R, Dominik J (2003) Characterization of bed sediments and suspension of the river Po (Italy) during normal and high flow conditions. *Water Res* 37(12):2847–2864
- De Carlo H, Beltran VL, Tomlinson MS (2004) Composition of water and suspended sediment in streams of urbanized subtropical watersheds in Hawaii. *Appl Geochem* 19: 1011–1037
- Dong D, Nelson YM, Lion LW, Shuller ML, Ghiorse WC (2000) Adsorption of Pb and Cd onto metal oxides and organic material in natural surface coatings as determined by selective extractions: new evidence for the importance of Mn and Fe oxides. *Water Res* 34:427–436
- Dong D, Hua X, Li Y, Zhang J, Yan D (2003) Cd adsorption properties of components in different freshwater surface coatings: the important role of ferromanganese oxides. *Environ Sci Technol* 37:4106–4112
- Dzombak DA, Morel FMM (1990) *Surface complexation modeling: hydrous ferric oxide*. Wiley, New York, 393 pp
- Dupré B, Gaillardet J, Rousseau D, Allègre CJ (1996) Major and trace elements of river-borne material: The Congo basin. *Geochim Cosmochim Acta* 60:1301–1321
- Eau France (2005) Accessed on : August 01, 2005
- Elzinga EJ, Sparks DL (2001) Reaction condition effects on nickel sorption mechanisms in illite-water suspensions. *Soil Sci Soc of Am J* 65(1):94–101

Partie I – Variabilité spatiale et temporelle des matières en suspension dans le bassin versant de la Moselle

- Elzinga EJ, Sparks DL (2002) X-ray absorption spectroscopy study of the effects of pH and ionic strength on Pb(II) sorption to amorphous silica. *Environ Sci Technol* 36(20):4352–4357
- Fuller MP, Griffiths PR (1978) Diffuse reflectance measurements by infrared fourier transform spectrometry. *Anal Chem* 50:1906–1910
- Gueguen C, Dominik J (2003) Partitioning of trace metals between particulate ,colloidal and truly dissolved fractions in a polluted river: the upper Vistula river (Poland). *Appl Geochem* 18:457–470
- Hart T (1982) Uptake of trace metals by sediments and suspended particulates: a review. *Hydrol* 91:299–313
- Horowitz AJ, Elrick KA (1987) The relation of stream sediment surface area, grain size and composition to trace element chemistry. *Appl Geochem* 2:437–451
- Houhou J, Lartiges BS, Hofmann A, Frappier G, Ghanbaja J, Tengoua A (2009) Phosphate dynamics in an urban sewer: a case study of Nancy, France. *Water Res* 43:1088–1100
- Huang YB, Wang WH, Peng A (2000) Accumulation of Cu(II) and Pb(II) by biofilms grown on particulate in aquatic systems. *Environ Sci Health* 35:575–592
- Hurley JP, Shafer MM, Cowell Se, Overdier JT, Hughes PE, Armstrong DE (1996) Trace metal assessment of lake Michigan tributaries using low level techniques. *Environ Sci Technol* 30:2093–2098
- Hydro Eau France (2015) <http://www.hydro.eaufrance.fr>. Accessed on: March 20, 2015
- Jeanneau L, Faure P, Montarges-Pelletier E, Ramelli M (2006) Impact of a highly contaminated river on a more important hydrologic system: changes in organic markers. *Sci Total Environ* 372:183–192
- Lartiges BS, Deneux-Mustin S, Villemin G, Mustin C, Barrès O, Chamerois M, Gerard B, Babut M (2001) Composition, structure and size distribution of suspended particulates from the Rhine River. *Wat Res* 35:808–816
- Le Pape P, Ayrault S, Quantin C (2012) Trace element behavior and partition versus urbanization gradient in an urban river (Orge River, France). *J Hydrol* 472:99–110
- Le Pape P, Quantin C, Morin G, Jouvin D, Kieffer I, Proux O, Ghanbaja J, Ayrault S (2014) Zinc Speciation in the Suspended Particulate Matter of an Urban River (Orge, France): Influence of Seasonality and Urbanization Gradient. *Environ Sci Technol*
- Leppard GG, Flannigan DT, Mavrocordatos D, Marvin CH, Bryant DW, McCarry BE (1998) Binding of polycyclic aromatic hydrocarbons by sie classes of particulate in Hamilton harbor water. *Environ Sci Technol* 32:3633–3639
- McCarthy JF, Zachara JM (1989) Subsurface transport of contaminants. *Environ Sci Technol* 23:496–502
- Matsunaga T, Tsuduki K, Yanase N, Kritsanawanat R, Ueno T, Hansawa Y, Naganawa H (2014) Temporal variations in metal enrichment in suspended particulate matter during rainfall events in a rural stream. *Limno* 15:13–25
- Meybeck M, Horowitz AJ, Grosbois C (2004) The geochemistry of Seine River basin particulate matter: distribution of an integrated metal pollution index. *Sci Total Environ* 328:219–236

Partie I – Variabilité spatiale et temporelle des matières en suspension dans le bassin versant de la Moselle

- Montarges-pelletier E, Jeanneau L, Faure P, Bihannic I, Barres O, Lartiges B.S. (2007) The junction of Fensch and Moselle rivers, France. Mineralogy and composition of river materials. *Environ Geol* 53:85–102
- Montarges-pelletier E, Durie C, Ghanbaja J, Jeanneau L, Falkenberg G, Michot LJ (2014) Microscale investigation of the fate of heavy metals associated to iron bearing particles in a highly polluted stream. *Environ Sci Pollut Res* 21:2744–2760
- Nagano T, Yanase N, Tsuduki K, Nagao S (2003) Particulate and dissolved elemental loads in the Kuji river related to discharge rate. *Environ Int* 28:649–658
- Panfili F, Manceau A, Sarret G, Spadini L, Kirpichtchikova T, Bert V, Laboudigue A, Marcus MA, Ahamdach N, Libert MF (2005) The effect of phytostabilisation on Zn speciation in a dredged contaminated sediment using scanning electron microscopy, X-ray fluorescence, EXAFS spectroscopy and principal component analysis. *Geochim Cosmochim Acta* 69:2265–2284
- Peng SH, Wang WX, Chen JS (2003) Partitioning of trace metals in suspended sediments from Huanghe and Changjiang Rivers in Eastern China. *Water Air Soil Pollut* 148:243–258
- Pont D, Simmonet JP, Walter AV (2002) Medium-term changes in suspended sediment delivery to the ocean: consequences of catchment heterogeneity and river management (Rhône River, France). *Estua Coast Shelf Sci* 54:1–18
- Quinton J, Govers G, Van Oost K, Bardgett RD (2010) The impact of agricultural soil erosion on biogeochemical cycling. *Nat. Geos.* 3:311–314
- Salim R (1983) Adsorption of lead on the suspended particles of river water. *Water Res* 17:423–429
- Schlegel ML, Manceau A (2006) Evidence for the nucleation and epitaxial growth of Zn phyllosilicate on montmorillonite. *Geochim Cosmochim Acta* 70:901–917
- Stumm W, Morgan JJ (1996) *Aquatic chemistry: Chemical equilibria and rates in natural waters*. 3rd ed. New York: Wiley-inter-science, 1022 pp
- Union Européenne_Soes Corine Land Cover (2006)
- Van Put A, Van Grieken R, Wilken R, Hudec B (1994) Geochemical characterization of suspended matter and sediment samples from the Elbe River by EPXMA. *Water Res* 28:643–655
- Viers J, Dupré B, Gaillardet J (2009) Chemical composition of suspended sediments in world rivers: new insights from a new database. *Sci Total Environ* 407:853–868
- Warren LA, Zimmerman AP (1994a) Suspended particulate oxides and organic matter interactions in trace metal sorption reactions in a small urban river. *Biogeochemistry* 23:21–34
- Warren LA, Zimmerman AP (1994b) The importance of surface area in metal sorption of oxides and organic matter in a heterogeneous natural sediment. *Appl Geochem* 9:245–254
- Williams ND, Walling DE, Leeks GJL (2007) High temporal resolution in situ measurement of the effective particle size characteristics of fluvial suspended sediment. *Water Res* 41:1081–109

Partie II - Variabilité spatiale et temporelle de la composition de la matière organique dans les matières en suspension de la Moselle

Partie II – Variabilité spatiale et temporelle de la composition de la matière organique dans les matières en suspension de la Moselle

Contexte et Objectifs

La partie précédente a permis de caractériser la composition de la fraction minérale des matières en suspension et d'étudier sa variabilité en fonction de la position amont aval sur le cours d'eau et selon différentes conditions hydrologiques. Les résultats ont montré que la fraction minérale des MES du bassin versant de la Moselle possède une composition minéralogique relativement homogène avec une large prédominance des argiles. Seules des variations ont été observées pour les affluents Orne et Fensch avec notamment une plus forte contribution des oxy-hydroxydes de fer. La matière organique particulaire (MOP) fait partie intégrante des matières en suspension. Cette matière organique (MO) associée aux MES joue un rôle majeur dans le transport des contaminants. Il est donc nécessaire de la caractériser.

Les objectifs de cette étude sont : (i) D'étudier la composition organique des matières en suspension en fonction de la position le long de la Moselle (amont – aval) ainsi que sur quatre affluents choisis pour leur contraste d'utilisation des sols et de gradient d'urbanisation (ii) D'évaluer l'influence du régime hydrique sur la composition de la matière organique associée aux MES

Parmi les méthodes utilisées afin de caractériser la matière organique aquatique, il a été choisi de travailler à l'échelle moléculaire. En effet, cette méthode, déjà utilisée dans des études environnementales, permet notamment d'étudier la variation de composition en fonction du régime hydrique et de détecter différentes sources de MO.

Partie II – Variabilité spatiale et temporelle de la composition de la matière organique dans les matières en suspension de la Moselle

La première partie du travail a consisté à extraire la fraction lipidique de la matière organique. Cette fraction, bien que minoritaire (quelques pourcents de la matière organique totale), comporte des molécules organiques qui peuvent être utilisées comme traceurs car spécifiques d'un apport organique particulier. Cette fraction a été analysée par chromatographie en phase gazeuse (GC-MS) afin (i) de quantifier les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques et (ii) d'étudier qualitativement la distribution des stéroïdes des MES. La partie réfractaire de la matière organique qui est insoluble aux solvants organiques et correspond à la MO macromoléculaire a été étudiée par la pyrolyse flash couplée à la chromatographie en phase gazeuse et à la spectrométrie de masse (Py-GC-MS).

Les premiers paragraphes de ce chapitre présentent une synthèse bibliographique sur la matière organique contenue dans les matières en suspension. Dans cette partie bibliographique sont présentés (i) l'ensemble des stocks et flux de carbone au sein du système aquatique (ii) le rôle de la matière organique (iii) la composition de la matière organique aquatique (iii) le rôle de la matière organique aquatique ainsi que sa dégradation/préservation au sein de la colonne d'eau (iv) une revue bibliographique présentant l'utilisation de certains marqueurs afin de caractériser l'évolution de la composition de la fraction organique des matières en suspension selon la position le long du cours d'eau ou selon différents régimes hydriques.

La suite de ce chapitre est consacrée aux méthodes utilisées dans ce travail de thèse afin de caractériser la fraction organique des MES du bassin versant de la Moselle et enfin la dernière partie présente les résultats et interprétations des travaux sur les MES du bassin versant de la Moselle sous forme d'un article en anglais soumis au journal *Chemical Geology*.

1 Synthèse bibliographique

1.1 Place du carbone organique dans les systèmes aquatiques et flux continents/océans

Environ 20 % du carbone sur terre est sous forme organique. Ce carbone se situe dans différents compartiments à savoir (i) la lithosphère, essentiellement dans les roches sédimentaires et représentant 15.10^6 Gt de carbone (Berner 1989) (ii) l'hydrosphère sous différentes formes (dissout, particulaire, colloïdal) et représentant 600 Gt de Carbone et enfin (iii) la biosphère avec 3300 Gt de Carbone (Hedges & Keil 1995). Au niveau continental, les écosystèmes terrestres représentent une large part du réservoir de matière organique avec 570 Gt de carbone, 70 Gt de carbone sont stockés dans la litière provenant de la décomposition des plantes (Post 1993) et 1600 Gt dans le premier mètre du sol (Eswaran *et al.* 1993). La matière organique provenant des plantes terrestres se répartit de la manière suivante : 250 Gt provenant de la cellulose, 175 Gt de la lignine, 150 Gt de l'hémicellulose, 5 – 10 Gt des protéines, lipides et cutines (Hedges & Oades 1997). La figure II-1 présente le cycle du carbone terrestre avec les différents flux et puits de carbone organique.

Partie II – Variabilité spatiale et temporelle de la composition de la matière organique dans les matières en suspension de la Moselle

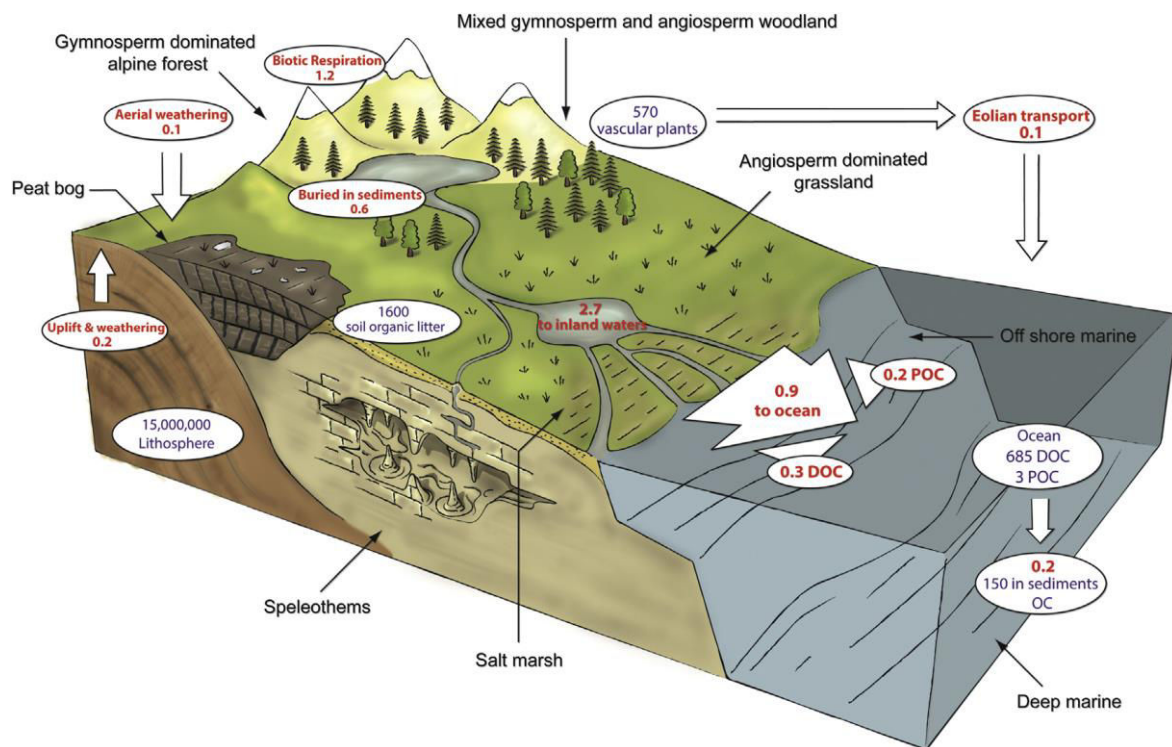


Figure II-1 Cycle du carbone terrestre avec les flux (en rouge, Pg C an⁻¹) et les puits (bleu, Pg C). Données tirées de Jex et al. 2014 (d'après des données de Denman (2007), Battin et al. (2009) et Bianchi (2011))

Au niveau mondial, les eaux de surface continentales reçoivent 1,9 Gt C an⁻¹ de toutes les surfaces terrestres. 0,2 Gt sont enfouies directement dans les sédiments, 0,8 Gt C retournent dans l'atmosphère et 0,9 Gt C an⁻¹ sont délivrées dans les océans par l'intermédiaire des rivières. De ces 0,9 Gt de carbone, 0,4 Gt sont du carbone organique (Schlesinger & Melack 1981 ; Ludwig et al. 1996 ; Cole et al. 2007). Ce carbone organique transporté par les rivières provient à 60 % d'écosystèmes forestiers dont 0,12 Gt des forêts tropicales. Les forêts tempérées et boréales fournissent quant à elles chacune 0,6 Gt de carbone aux rivières. Le reste provient des terres cultivées (15 %), des zones humides (15 %), des prairies (5 %) et des déserts (moins de 5 %) (Schlesinger & Melack 1981). La plupart des études concernant le transport de carbone organique au niveau global s'intéressent aux grandes rivières. Par exemple, des études sur l'Amazonie ont estimé le transport de carbone organique à 31. 10¹² gC an⁻¹ (Richey et al. 1991). Le fleuve Congo a aussi été étudié avec 12.95 10¹² gC an⁻¹ de

Partie II – Variabilité spatiale et temporelle de la composition de la matière organique dans les matières en suspension de la Moselle

carbone organique transporté (Martins & Probst 1991). Les flux annuels de carbone vers les océans par l'intermédiaire des grands fleuves sont présentés dans la figure II-2.

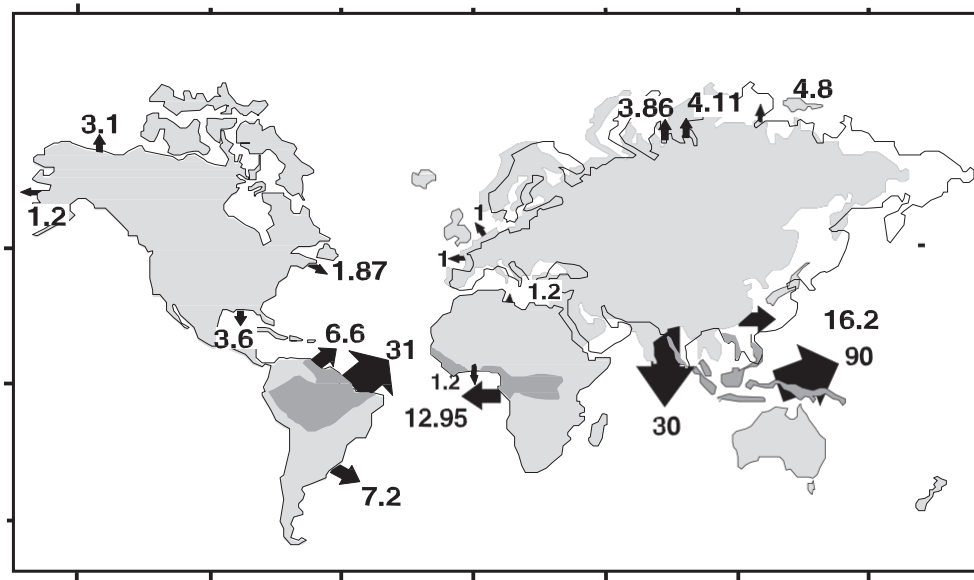


Figure II-2 Transport du carbone organique annuel des continents vers les océans ($10^{12} \text{ gC an}^{-1}$) (d'après Schlünz & Schneider 2000)

Le transport du carbone organique par les rivières est divisé en deux fractions : dissoute et particulaire. Le carbone organique dissous provient des processus du sol et de la pluie alors que le carbone organique particulaire provient lui d'érosion physique de la surface du sol. Annuellement, environ 0,25 Gt de carbone organique dissous (COD) et entre 0,15 Gt (Meybeck 1982) et 0,17 Gt (Ludwig *et al.* 1996) de carbone organique particulaire (COP) sont transportés vers les océans. Les concentrations en COP et COD diffèrent selon la rivière et les conditions hydrologiques au sein d'une même rivière. Des études de modélisation (Ludwig *et al.* 1996) ont montré que dans le cas de grandes rivières, la concentration en POC diminuait avec le débit. Ce résultat peut s'expliquer par une diminution de la lumière dans des

Partie II – Variabilité spatiale et temporelle de la composition de la matière organique dans les matières en suspension de la Moselle

rivières très turbides avec l'augmentation du débit et donc une production organique autochtone faible. La deuxième explication peut venir de la dilution du COP avec le débit par l'apport d'une grande quantité de matière particulaire minérale. Le rapport COD/COP indique la partition entre les fractions particulaires et dissoutes. Quand ce rapport est mis en relation avec la teneur en matières en suspension de la rivière (Figure II-3), ce rapport est extrêmement élevé pour des rivières ne subissant pas la mousson ($\text{COD/COP} > 2$) alors qu'il est bas pour les rivières subissant la mousson et donc avec beaucoup de matières en suspension (Ran *et al.* 2013).

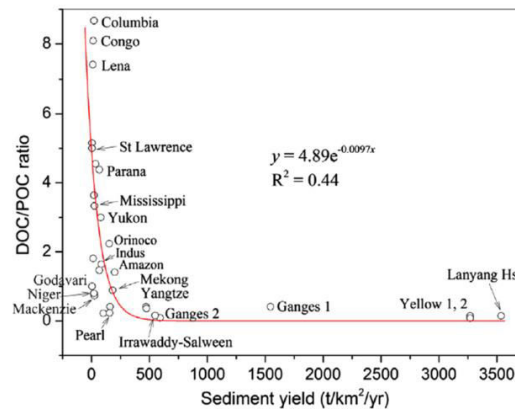


Figure II-3 Corrélation entre le rapport COD/COP et le transport des sédiments (d'après Ran *et al.* 2013)

Ce rapport COD/COP varie beaucoup lors de différents régimes hydriques. Wiegner *et al.* (2009) ont montré une concentration en COD deux fois supérieure et 11 fois supérieure pour le COP pendant un épisode de crue par rapport au bas débit. Jeong *et al.* (2012) ont montré que pendant un épisode de crue exceptionnelle (20 % de la pluie annuelle tombée en un seul épisode pluvieux), 20% du COD et 63% du COP transporté annuellement l'ont été en un seul événement pluvieux.

Partie II – Variabilité spatiale et temporelle de la composition de la matière organique dans les matières en suspension de la Moselle

Les paragraphes précédents ont montré que le transport du carbone organique terrestre par les rivières constitue un lien majeur dans le cycle global du carbone. Ce transport est réalisé par le biais des fractions dissoute et particulaire. Les différents pools de MO sont transportés de manière différente selon les conditions hydrologiques. Cependant, on peut se demander quel est le rôle de ce carbone organique dans la colonne d'eau ?

1.2 Rôle de la matière organique des rivières

La matière organique, aussi bien transportée dans le compartiment dissous que particulaire joue un rôle clé dans l'environnement. La matière organique dissoute (MOD) influence la chimie de l'eau et notamment son pH. Elle peut affecter la complexation, la solubilité et la mobilité des métaux traces (Buffle 1984 ; Driscoll *et al.* 1988 ; Hope *et al.* 1994). La MOD peut également atténuer la pénétration de la lumière dans la colonne d'eau. L'association MOD allochtone et autochtone semble plus atténuer la pénétration des UV-B que la MOD autochtone seule (Brooks *et al.* 2005). La matière organique particulaire (MOP) fait partie intégrante des matières en suspension qui sont décrites comme des complexes bio-organo-minéraux. Les MES sont connues pour jouer un rôle clé dans l'adsorption, le transport de contaminants aussi bien inorganiques qu'organiques dans l'environnement (Bibby et Webster-Brown 2006 ; Montarges *et al.* 2007 ; Le Pape *et al.* 2014). Il a été montré à plusieurs reprises que la matière organique des MES jouait un rôle important dans l'adsorption des métaux traces (Young & Harvey 1992 ; Dong *et al.* 2000 ; Gray *et al.* 2001 ; Warren & Haack 2001). Plusieurs méthodes basées sur l'extraction séquentielle ont été proposées afin d'étudier la contribution des différents composants des MES dans l'adsorption des métaux lourds. Les résultats ont montré que la MO adsorbait plus particulièrement le cuivre (Hua *et al.* 2012). Des études en laboratoire sur des composés modèles ont montré que

Partie II – Variabilité spatiale et temporelle de la composition de la matière organique dans les matières en suspension de la Moselle

l'adsorption de métaux (Zn, Pb, Cu) était plus efficace sur des complexes de type substances polymériques extracellulaires (SPE)/minéral que sur des minéraux seuls (Mikutta et al. 2007).

L'adsorption de SPE sur différents minéraux pourrait donc avoir des conséquences sur l'immobilisation des métaux lourds dans les environnements naturels.

Du fait de la grande variété des groupes fonctionnels de la MO, elle peut agir comme ligand et ainsi stabiliser ou déstabiliser les particules en formant notamment des agrégats (Lartiges *et al.* 2001). La matière organique des systèmes aquatiques peut également agir sur les processus photochimiques en fournissant des électrons (Stumm 1992).

La MO des rivières joue un rôle majeur dans les différents processus environnementaux ainsi que dans les différents cycles. Les différents rôles que peut avoir la matière organique dans la colonne d'eau, ainsi que sa réactivité différente vis-à-vis notamment de polluants provient de sa variabilité de composition. Cette composition provient des différentes contributions organiques qui peuvent varier dans la rivière. Une manière de mieux prédire son rôle et sa réactivité est donc de la caractériser.

1.3 Les différents constituants de la matière organique des matières en suspension

Dans la partie précédente, il a été montré que la matière organique contenue dans les MES jouait un rôle majeur dans différents processus environnementaux. Il est donc nécessaire de caractériser au mieux cette MO associée aux particules afin de mieux comprendre notamment les interactions entre les polluants et la matière organique.

La matière organique naturelle (MON) comprend l'ensemble de la matière organique dans un bassin versant donné en dehors des organismes vivants et des composés organiques d'origine humaine (Fillela 2009). Elle se compose d'une extrême diversité de composés qui peuvent

Partie II – Variabilité spatiale et temporelle de la composition de la matière organique dans les matières en suspension de la Moselle

être classés selon leur origine. La matière organique autochtone encore nommée matière organique aquatique (Meyers 1997) correspond à la matière organique directement produite au sein de la colonne d'eau par les organismes aquatiques. Ces organismes sont composés de phytoplancton (production primaire) et de zooplancton (production secondaire). Comme les organismes autotrophes produisent principalement la matière organique primaire, la production de cette dernière est largement influencée par les conditions climatiques (ensoleillement, température) et également la disponibilité en nutriments. La biomasse bactérienne et notamment les bactéries hétérotrophes composent également la MO autotrophe. Ces bactéries consomment des restes organiques et viennent augmenter la MO par leurs déjections ainsi que leurs propres restes. Un flux secondaire correspond aux pelotes fécales.

La matière organique allochtone est constituée de MO provenant du bassin versant d'origine naturelle ou anthropique. Elle est principalement composée de MO des sols, des litières et de la végétation déchets de plantes car seul un faible pourcentage de la matière organique provient des animaux (Meyers & Lallier-Vergès 1999). De plus, environ 30 % de cette MO est de la MO fossile qui est un constituant mineur de toutes roches sédimentaires (Graz et al. 2012). Ces résidus de plante proviennent principalement des végétaux supérieurs terrestres contenant de la lignine en forte proportion comme les herbes, buissons et arbres. La matière organique d'origine anthropique provient des rejets urbains, agricoles et industriels. Parmi les rejets urbains, on peut citer les rejets d'eaux usées et le trafic automobile (Micic *et al.* 2011). Le rejet des eaux usées directement dans la rivière est un exemple de pollution qui engendre des apports importants de matière organique dans le milieu aquatique notamment dans les pays en développement qui ne possèdent pas toujours de stations d'épuration (Dodds, 2006 ; Smith *et al.* 2006 ; Gücker *et al.* 2006 ; Boëchat *et al.* 2014). Ces pollutions peuvent également intervenir lors d'événements pluvieux intenses quand le système de collecte des

Partie II – Variabilité spatiale et temporelle de la composition de la matière organique dans les matières en suspension de la Moselle

eaux usées est mal dimensionné. L'expansion des surfaces urbaines engendre un ruissellement plus élevé causé par l'augmentation des surfaces imperméables (routes, parkings) entraînant des contaminants (Walsh *et al.* 2005). Les activités agricoles peuvent également introduire des nutriments et des matières organiques (Sweeney *et al.* 2004).

La composition chimique de la MO est d'une grande complexité. Les carbohydrates, les lipides et les protéines représentent de 20 à 40 % de la matière organique naturelle (Fillela 2009, Hedges *et al.* 2000). Les 60 à 80 % restant constituent de la MO non classifiable qui est résistante à la dégradation (Hedges *et al.* 2000). On y retrouve notamment la lignine qui est une biomacromolécule fréquemment rencontrée dans la MO aquatique et que l'on sait caractériser (Bianchi *et al.* 2007 ; Micic *et al.* 2011 ; Ward *et al.* 2015). Les lipides possèdent une très grande variabilité de structures et sont utilisés comme biomarqueurs.

Simoneit (2005) a défini un biomarqueur comme: « organic indicator compounds that can be used as tracers for geological and environmental processes ». Les biomarqueurs sont donc des composés dont la source est connue même s'ils sont éloignés de leur milieu de production et même s'ils subissent une dégradation partielle. La suite du chapitre présente plusieurs familles de composés qui ont été utilisées dans l'étude comme biomarqueurs des contributions organiques naturelles ou anthropiques. Les composés ont été séparés en deux groupes : la fraction lipidique et la fraction macromoléculaire.

1.3.1 La fraction lipidique

Les Acides Gras (AG)

Cette classe de lipides est largement représentée dans les sédiments et les matières en suspension (Volkman *et al.* 1998). Ce sont des molécules amphiphiles, possédant un corps hydrophobe composé d'une chaîne hydrocarbonée et une tête hydrophile constituée d'un

Partie II – Variabilité spatiale et temporelle de la composition de la matière organique dans les matières en suspension de la Moselle

groupement carboxyle (COOH). La chaîne hydrocarbonée peut contenir entre 12 et 36 atomes de carbone ; elle est soit saturée (acides gras d'origine animale : acide n-alcanoïque) ou elle porte une ou plusieurs insaturations (acides gras d'origine végétale : acide n-alcénoïque) (Killops & Killops 2005). Les acides gras sont très étudiés afin de reconstruire les paléoenvironnements notamment la contribution de la végétation mais également plus récemment afin de mieux caractériser les apports humains.

La longueur de chaînes carbonées des acides gras varie et permet de différencier des acides gras provenant des plantes supérieures, du phytoplancton, des bactéries et des algues. Les acides à chaînes courtes (< C20) sont principalement synthétisés par les espèces planctoniques et les bactéries (Volkman *et al.* 1998 ; Duan 2000). Dans les sédiments récents ainsi que dans les matières en suspension, l'acide palmitique (C16 :0) et l'acide stéarique (C18 :0) sont les acides gras dominants (Boëchat *et al.* 2014). Ces deux acides sont ubiquistes et donc peu discriminants car présents aussi bien dans les algues (Cranwell *et al.* 1987) que les plantes supérieures (Rieley *et al.* 1991), les bactéries (Ueki & Suto 1979) et les champignons (Weete 1976). Certains auteurs les ont cependant utilisés pour caractériser des eaux usées (Jardé *et al.* 2007 ; Boëchat *et al.* 2014). Les acides gras mono-insaturés (acide palmitoléique : C16 :1 ω 7, l'acide oléique : C18 :1 ω 9) et les acides gras ramifiés (C15 :0, i-15 :0, a-15 :0) sont des indicateurs de l'activité bactérienne (Cranwell 1974 ; Volkman *et al.* 1980 ; Cranwell 1982 ; Volkman *et al.* 1998).

Les acides gras à chaînes longues (C20:0 à C30:0) centrées sur le C24:0, C26:0 et C28:0 sont représentatifs des végétaux supérieurs et sont des marqueurs des plantes supérieures (Hu *et al.* 1988).

La distribution des acides gras extraits par des solvants organiques mais aussi les fragments pyrolytiques acquis lors de la pyrolyse des résidus d'extraction de sédiments ou des MES peut

Partie II – Variabilité spatiale et temporelle de la composition de la matière organique dans les matières en suspension de la Moselle

donc être un bon indicateur de la présence de MO algale ou bactérienne et ainsi signer des flux de MO d'origine terrestre ou aquatique (Art *et al.* 2009). Les acides gras sont moins souvent employés comme marqueurs des impacts humains (Jardé *et al.* 2005 ; Boëchat *et al.* 2014).

Les acides gras sont des composés très sensibles à la décomposition microbienne (Meyers 2003). Le groupement fonctionnel oxygéné de leur chaîne hydrocarbonée les rendant plus facilement dégradables (Meyers & Eadie 1993). Les chaînes courtes (≤ 20 :0) sont plus sensibles à la dégradation que les chaînes longues (≥ 20 :0) (Matsuda & Koyama 1977a, b). Les acides gras insaturés semblent également se dégrader plus facilement que les acides gras saturés (Meyers 2003 ; Pruski *et al.* 2015). Au contraire, les acides gras d'origine terrestre sont incorporés dans des matrices complexes comme la lignine qui les protègent de l'attaque par les microorganismes (Dai *et al.* 2009).

Les stéroïdes

Les stéroïdes sont des composés tétracycliques appartenant au groupe des lipides triterpénoïdes. Ils dérivent de l'oxydation du squalène (composé isoprénoïde à 30 atomes de carbone) suivie d'une cyclisation qui génère le cycloarténol, précurseur de la plupart des stéroïdes végétaux et le lanostérol, précurseur des stéroïdes animaux, fungiques et de certains végétaux (Figure II-4). L'oxydation et la décarboxylation de ces deux composés vont amener à la formation des stérols qui sont des alcools saturés (stanols) ou insaturés (sténols). Les stérols sont aussi bien retrouvés chez les animaux que chez les végétaux (phytostérols) (Killops & Killops 2005).

Partie II – Variabilité spatiale et temporelle de la composition de la matière organique dans les matières en suspension de la Moselle

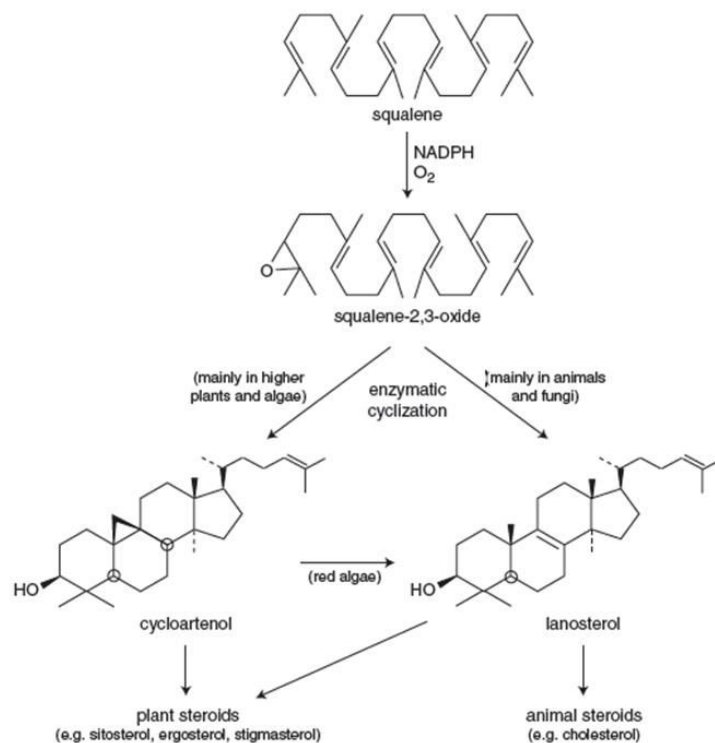


Figure II-4 Biosynthèse des stéroïdes végétaux et animaux à partir du squalène (d'après Hardwood & Russel 1984)

Les stéroïdes sont de bons traceurs de l'origine de la matière organique car ils sont hydrophobes et se lient facilement aux matières en suspension et aux sédiments où ils sont relativement bien préservés (Benfenati *et al.* 1994).

Les stanols qui sont présents dans les déjections des différents animaux proviennent de la réduction microbienne anaérobie des stérols de l'alimentation. Chez les animaux, le cholestérol est le précurseur de tous les stanols alors que le campestérol, le stigmastérol et le sitostérol sont les précurseurs des stanols végétaux. Le coprostanol est le principal stanol des fèces humaines où il représente 60 % des stéroïdes présents (McDonald *et al.* 1983), il a donc été, depuis les années 1970, proposé comme un marqueur des eaux contaminées (Dutka *et al.*

Partie II – Variabilité spatiale et temporelle de la composition de la matière organique dans les matières en suspension de la Moselle

1974 ; Grimalt *et al.* 1990 ; Leeming *et al.* 1996 ; Reeves & Patton 2005). Leeming *et al.* (1996) ont notamment étudié la distribution des stérols dans les déjections de différents animaux à sang chaud afin de déterminer l’empreinte stéroïde permettant de cerner les sources de pollution aux stéroïdes.

Cependant, les stéroïdes ne sont pas uniquement rencontrés dans les fèces des animaux. Les végétaux supérieurs sont notamment dotés de stérols dont le campestérol, le β -sitostérol et le stigmastérol (Huang & Meinschein 1976 ; volkman 1986 ; Rieley *et al.* 1991 ; Nishimura & Koyama 1977). Le β -sitostérol étant le plus rencontré, le stigmastérol étant plus accessoire. Le campestérol est également retrouvé chez certaines espèces phytoplanctoniques (Volkman 1986). Certains stérols dont le brassicastérol et l’épibrassicastérol sont directement reliés à l’organisme source (diatomées) (Barrett *et al.* 1995).

Les hydrocarbures aromatiques polycycliques

Les hydrocarbures aromatiques polycycliques ne sont pas retrouvés naturellement dans les organismes (Hites *et al.* 1980), cependant, ce sont des composés que l’on retrouve dans tous les sols et sédiments que ce soit les sédiments marins (Laflamme & Hites 1978), lacustres (Laflamme & Hites 1978) ou de rivière (Hites *et al.* 1980). Du fait de leur effets cancérigènes (Grimmer *et al.* 1983), 16 HAP sont considérés comme des polluants majeurs par l’agence de protection de l’environnement des Etats-Unis d’Amérique (US-EPA), de l’organisation mondiale de la santé et de l’Union Européenne : le naphthalène, l’acénaphthylène, l’acénaphthène, le fluorène, le phénanthrène, l’anthracène, le fluoranthène, le pyrène, le benzo(a)anthracène, le chrysène, le benzo(b)fluoranthène, le benzo(k)fluoranthène, le benzo(a)pyrène, l’indéno(1,2,3,c,d)pyrène, le dibenzo(a,h)anthracène et le benzo(g,h,i)pérylène. Ces 16 HAP ont fait l’objet de nombreuses études.

Partie II – Variabilité spatiale et temporelle de la composition de la matière organique dans les matières en suspension de la Moselle

Les HAP sont des molécules très stables car ils ne possèdent aucun groupe fonctionnel (Jiang *et al.* 2000). Ce sont des composés hydrophobes qui vont rapidement s'adsorber à la surface des MES et peuvent être préservés sur de longues périodes de temps (Punning *et al.* 2008). Ces composés sont donc de bons traceurs de la matière organique présente dans les MES.

Les HAP sont produits par (1) des modifications microbiennes ou des précurseurs biogéniques de la matière organique pendant les premiers stades de la diagénèse (HAP biogéniques) (2) la lente maturation de la matière organique accumulée dans les milieux sédimentaires profonds (HAP diagénétiques) (3) la combustion incomplète de la matière organique (HAP pyrolytiques). Les sources anthropiques (combustion du charbon, émission des véhicules, feux accidentels) sont responsables de l'émission de 520 Gg de HAP pour l'année 2004 (Zhang & Tao 2009).

Dans le milieu aquatique, la plupart des études (figure II-5) concernant les HAP se concentrent sur la distribution, la partition, la composition et les sources possibles de HAP (Shi *et al.* 2005 ; Jeanneau *et al.* 2006, 2008 ; Guo *et al.* 2009 ; Luo *et al.* 2006 ; Qiao *et al.* 2008 ; Qin *et al.* 2014).

Partie II – Variabilité spatiale et temporelle de la composition de la matière organique dans les matières en suspension de la Moselle

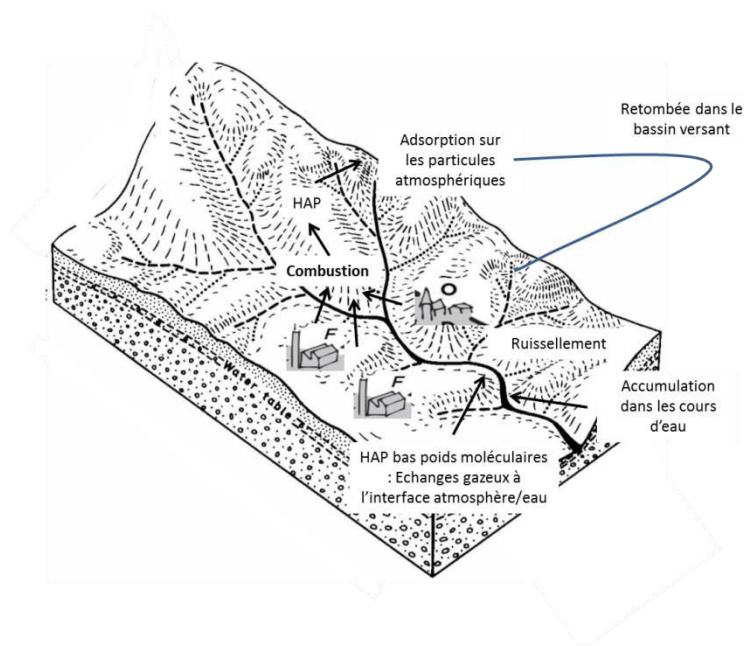


Figure II-5 Transfert des HAP vers le milieu aquatique dans le bassin versant (adapté d'Owens 2005)

Une attention particulière a été portée sur l'étude des sources possibles de HAP (Dickhut *et al.* 2000 ; Yunker *et al.* 2002). Ces études se basent sur des rapports permettant de différencier les apports pyrolytiques et des apports diagénétiques mais également de séparer les sources provenant des véhicules, du bois, du charbon et des fonderies (Dickhut *et al.* 2000). Ces rapports ont été largement utilisés dans la littérature. Cependant, des variations dans les conditions de combustion et des processus de dégradation peuvent causer des variations d'émission ou de dégradation de chacun des composés et potentiellement fausser les interprétations des rapports aux sources (Katsoyiannis *et al.* 2011). D'autres méthodes ont donc été proposées afin de mieux discerner les sources notamment en utilisant des méthodes statistiques (Qin *et al.* 2014). D'autres Composés Aromatiques Polycycliques (CAP) polaires sont également rencontrés dans l'environnement, les CAP polaires oxygénés et les CAP polaires nitrogénés. Les études concernant ces CAP polaires se sont concentrées sur les contaminations atmosphériques et dans les sols du fait de leur toxicité élevée (Smith &

Partie II – Variabilité spatiale et temporelle de la composition de la matière organique dans les matières en suspension de la Moselle

Harrison 1996 ; Dimashki *et al.* 2000). Peu d'études se sont portées sur ce type de CAP polaires dans les environnements aquatiques (Jeanneau *et al.* 2006 ; Qiao *et al.* 2013 ; Qiao *et al.* 2014). Qiao *et al.* 2014 ont montré que dans le cas de la rivière Haihe en Chine, les CAP polaires provenaient principalement des stations d'épuration.

1.3.2 La fraction macromoléculaire

Les composés dérivés de la lignine

La lignine (Figure II- 6) est composée de polymères phénoliques qui sont synthétisés par les plantes supérieures et sont constitutifs de leur système vasculaire (Meyers 1997). La lignine est présente dans la biosphère à hauteur de 175 Gt et est, après la cellulose (250 Gt), le composé organique le plus important de la biosphère. La lignine constitue plus d'un tiers de la composition du bois (Brown 1969).

La lignine est un biopolymère possédant une structure polyphénolique qui résulte de la polymérisation oxydative de trois alcools phénoliques : l'alcool p-coumarylique, l'alcool coniférylique et l'alcool sinapylique. Ces trois alcools sont précurseurs de différentes unités. L'alcool p-coumarylique est le précurseur biologique des unités *p*-hydroxyphényles, l'alcool coniféryle celui des unités vanillyles (guaïacyles) et l'alcool sinapylique des unités syringyles.

Partie II – Variabilité spatiale et temporelle de la composition de la matière organique dans les matières en suspension de la Moselle

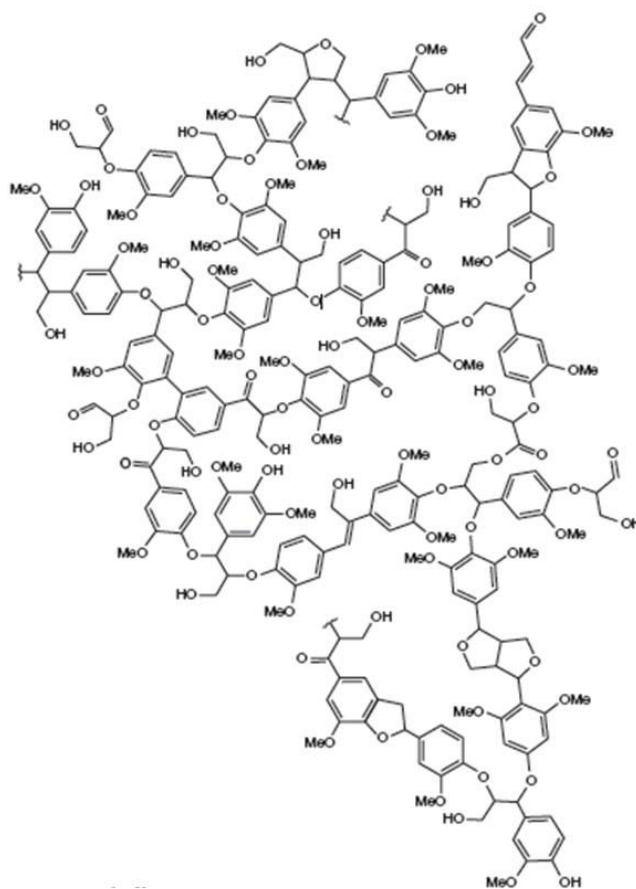


Figure II-6 Structure de la lignine (d'après Nimz 1974)

Les gymnospermes (plantes sans fleurs) et les angiospermes (plantes à fleurs) synthétisent différents types de lignine. Les unités vanillyles et syringyles sont prédominantes chez les arbres angiospermes (de Leeuw *et al.* 1993 ; Clifford *et al.* 1995 ; Challinor 2001). Les unités vanillyles dominent chez les gymnospermes (de Leeuw *et al.* 1993, Clifford *et al.* 1995). Enfin, les végétaux herbacés non ligneux contiennent les trois types d'unités : vanillyles, syringyles et *p*-hydroxyphényles (Clifford *et al.* 1995).

Dans les systèmes aquatiques, la lignine est présente dans la colonne d'eau sous forme dissoute (Dalzell *et al.* 2005 ; Jeanneau *et al.* 2015) et particulaire (Frazier *et al.* 2003 ; Bianchi *et al.* 2007 ; Ward *et al.* 2015). La forme particulaire présente dans les sédiments est

Partie II – Variabilité spatiale et temporelle de la composition de la matière organique dans les matières en suspension de la Moselle

stable vis-à-vis d'une dégradation microbienne ou fongique. La dégradation de la lignine peut cependant intervenir dans la colonne d'eau. La dégradation de la lignine dans les environnements aquatiques est principalement le résultat des microorganismes (Pellerin *et al.* 2010). La dégradation complète de la lignine par les microorganismes peut intervenir en deux à trois semaines (Pellerin *et al.* 2010). La dégradation par photo-oxydation peut également intervenir dans la colonne d'eau. L'importance de la dégradation par les microorganismes au regard de la photo-oxydation dépend des facteurs qui permettent (1) à la lumière de pénétrer dans le cours d'eau (turbidité) et (2) le développement microbien (température). La dégradation de la lignine va entraîner une modification de ses caractéristiques. Des études en incubation ont montré que du bois inoculé avec des champignons montrait des rapports acides phénoliques/aldéhydes phénoliques ($Ad/Al_{(s)}$ et $Ad/Al_{(v)}$) plus élevés (Otto & Simpson 2006). Le rapport S/V (unités syringyles/unités vanillyles) diminue également lors des processus de dégradation (Vane *et al.* 2005). Des études conduites directement sur le terrain ont également révélé un rapport $Ad/Al_{(v)}$ élevé quand les processus de photo-oxydation intervenaient (Opsahl & Benner 1998).

Les ratios S/V et C/V (unités cynamyloxy/unités vanillyloxy) ont été la première fois utilisés pour des études environnementales par Hedges & Mann (1979). La somme des concentrations des acides p-coumariques et des acides féruliques (le groupe C retrouvé dans les tissus des plantes sans bois) divisée par la somme des trois phénols vanilliques ou groupe V (vanilline, acétovanillone, acide vanillique) retrouvés dans les tissus à bois et sans bois des gymnospermes et angiospermes donne le rapport C/V qui indique la contribution relative des tissus à bois et sans bois. La somme des concentrations des trois phénols syringiques

Partie II – Variabilité spatiale et temporelle de la composition de la matière organique dans les matières en suspension de la Moselle

(syringaldehyde, acétosyringone et acide syringique) retrouvés exclusivement chez les angiospermes divisée par la somme des concentrations des phénols vanilliques donne le rapport S/V qui distingue les gymnospermes des angiospermes (Meyers 1997 ; Meyers 2003 ; Meyers & Ishiwatari 1993). De ce fait, le diagramme C/V *versus* S/V, peut apporter des informations concernant le type de végétation présente dans le bassin versant (Figure II-7).

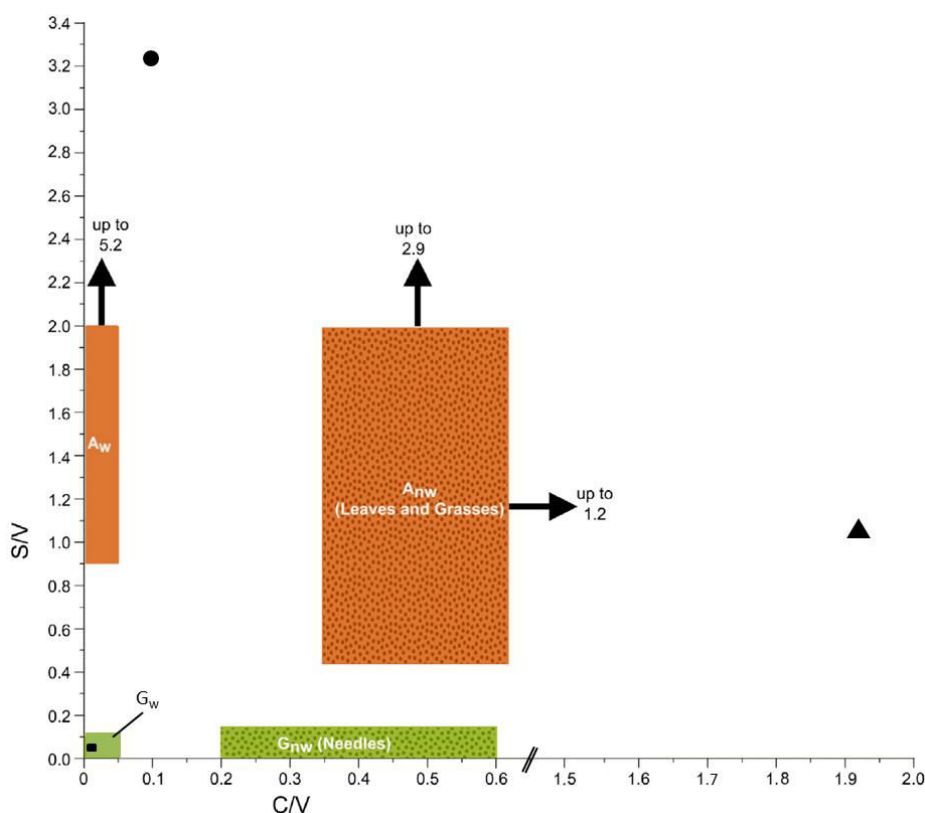


Figure II-7 Diagramme C/V *versus* S/V A_w : angiospermes ligneux, C_w gymnospermes ligneux A_{nw} angiospermes non ligneux, C_{nw} gymnospermes non ligneux, valeurs déduites à partir d'expériences d'oxydation de la lignine avec CuO (adapté de Hedges & Mann 1979 et Goñi et al. 1998). Les données pour trois genres *Juncus* (angiosperme non ligneux, triangle noir), *Alder* (angiosperme ligneux, rond noir) et *Pinus* (gymnosperme ligneux, rectangle noir) obtenues par Py-GCMS avec ajout de TMAH ont également été ajoutées (Clifford et al. 1995).

Les carbohydrates

La formule de la plupart des carbohydrates est de type $C_n(H_2O)_n$. Ils contiennent donc uniquement du carbone, de l'hydrogène et de l'oxygène. Les molécules les plus simples sont

Partie II – Variabilité spatiale et temporelle de la composition de la matière organique dans les matières en suspension de la Moselle

les monosaccharides nommés selon le nombre de carbones présents comme par exemple le tétrose, pentose, hexose et heptose qui contiennent respectivement 4, 5, 6 et 7 atomes de carbone. Certains composés sont des dérivés des monosaccharides simples cités précédemment et prennent des formes aldéhydes ou cétones comme le glucose (monosaccharide à 6 atomes de carbone). Des monosaccharides modifiés, notamment par désoxygénation, peuvent également être observés, on y retrouve le rhamnose et le fucose. Les unités monosaccharides peuvent se lier par condensation donnant pour les plus grosses molécules (plus de dix unités monosaccharides) des polysaccharides comme la cellulose ou l'hémicellulose.

Les carbohydrates ont de multiples fonctions dont les réserves d'énergie ou la structure des matériaux. Les carbohydrates sont des composants majeurs qui fournissent une couche rigide autour des membranes cellulaires. Le glucose est le plus abondant des monosaccharides qui est une source d'énergie et un constituant de base de la cellulose. L'hémicellulose contient du xylose, mannose et galactose. Les carbohydrates sont retrouvés dans les sols (Grasset et al. 2009) mais également dans les sédiments (Jensen et al. 2005) et les eaux (Jeanneau et al, 2015). Dans les sédiments marins, les carbohydrates sous forme particulière peuvent représenter de 3 à 20 % du carbone organique particulaire (Kerhervé et al. 2002)

1.4 Exemple d'utilisation de traceurs moléculaires dans les environnements aquatiques

Les traceurs/marqueurs moléculaires sont utilisés dans les études environnementales afin de mieux caractériser la matière organique dissoute et particulaire. Les traceurs moléculaires permettent notamment d'étudier (i) la variation de composition de la MO en fonction du débit, (ii) les variations spatiales de composition, ainsi que (iii) la pollution dans un bassin

Partie II – Variabilité spatiale et temporelle de la composition de la matière organique dans les matières en suspension de la Moselle

versant. Les prochains paragraphes vont présenter quelques exemples d'utilisation des marqueurs moléculaires dans différents bassins versants.

1.4.1 Variations avec le débit

Dans les rivières et les fleuves, la caractérisation de la lignine est fréquemment utilisée afin de mieux comprendre les mécanismes de transport de la MO dissoute. Les concentrations des dérivés de la lignine dans la fraction dissoute augmentent avec l'augmentation du débit (Hernes *et al.* 2008 ; Spencer *et al.* 2010 ; Ward *et al.* 2012). L'augmentation du niveau de l'eau permet d'atteindre les zones de sols superficiels riches en MO, permettant ainsi de libérer de la MO fraîche et donc également des dérivés de la lignine (Ward *et al.* 2012 ; Jeanneau *et al.* 2014). Dans les bassins versants assujettis à des saisons marquées à savoir une saison sèche et chaude et une saison humide, le cycle de la lignine n'est pas le même. Dans la rivière Congo par exemple, durant la saison sèche, la concentration en COD est basse ainsi que la concentration en composés ligneux. Au contraire, durant la saison des pluies, les concentrations en COD et en lignine augmentent (Spencer *et al.* 2010). L'augmentation artificielle du débit par l'irrigation des champs dans des bassins versants agricoles a également induit des variations de concentration en lignine (augmentation de la concentration avec le débit) durant l'année indiquant l'influence des activités humaines sur le cycle du carbone dans les rivières (Hernes *et al.* 2013). Des variations de composition de la lignine ont également été observées avec l'augmentation du débit dans le compartiment dissous. Plusieurs études ont montré une lignine moins dégradée (rapport C/V élevé et rapport Ac/Al_(v) bas) en haut débit (Dalzell *et al.* 2005 ; Hernes *et al.* 2008). Ces résultats ont été complétés par des échantillonnages à haute fréquence en période de crue (un toutes les 30 min) permettant également de montrer l'apport d'une matière organique moins dégradée avec

Partie II – Variabilité spatiale et temporelle de la composition de la matière organique dans les matières en suspension de la Moselle

l'augmentation du débit (Jeanneau et al. 2014). D'autres composés évoluent en fonction du débit. Avec l'augmentation du débit, la présence d'heptose, un carbohydrate présent dans les exopolysaccharides microbiens (Jiao *et al.* 2010) et les lipopolysaccharides (Sadovskaya *et al.* 1998) a été détectée suggérant l'augmentation de marqueurs microbiens avec le débit. L'hypothèse retenue est la déstabilisation des microfilms bactériens en début de crue. Les études présentées ci-dessus s'intéressent à la MOD. Concernant la MOP, Medeiros *et al.* (2012) ont montré un transport de la MO d'amont en aval en période de haut débit.

1.4.2 Variations spatiales de la composition

Les traceurs moléculaires peuvent également être employés afin de mieux comprendre les variations spatiales de composition de la matière organique. La lignine rencontrée dans le compartiment dissous possède un état de dégradation différent selon le type de culture présent dans le bassin versant. Dans le cas de champs de maïs, la lignine à l'exutoire du bassin est dégradée. Au contraire, dans le cas d'un verger, la lignine à l'exutoire est fraîche (Hernes et al. 2013). Ceci montre que différentes utilisations des sols va engendrer une composition différente de la lignine (état de dégradation). Des variations spatiales peuvent également intervenir à plus grande échelle. Spencer et al. (2010) ont montré que les affluents du fleuve Congo présentaient une lignine plus fraîche que le fleuve Congo lui-même. Les temps de résidence plus faibles dans les affluents peuvent être à l'origine de ces variations (Spencer et al. 2010).

Dans la MOP, Ward *et al.* (2015) ont montré une augmentation du rapport C/V d'amont en aval à l'exutoire du fleuve Amazone. Ce résultat peut être interprété comme la contribution

Partie II – Variabilité spatiale et temporelle de la composition de la matière organique dans les matières en suspension de la Moselle

plus élevée d'angiospermes non ligneux d'amont en aval du tronçon étudié. Les variations spatiales du type de végétation peuvent donc être tracées en étudiant la composition moléculaire de la MO des matières en suspension. Les marqueurs correspondant aux différents composés ligneux permettent également d'obtenir des informations sur le changement d'utilisation des sols proches des rivières. Bianchi *et al.* (2007) ont étudié l'influence de plantations situées en aval d'un barrage sur le Mississippi et ont montré que d'amont en aval, le rapport C/V diminuait. Ce résultat peut s'expliquer par l'incorporation de lignine provenant d'angiospermes à bois dur le long du fleuve. Des plantations d'angiospermes ont été mises en place après la construction d'un barrage en amont qui ont une composition ligneuse similaire à celle retrouvée dans les MES. Cependant, cette diminution du rapport C/V peut également s'expliquer par une dégradation de la MO d'amont en aval. Dans les rivières situées en zones tempérées, des variations spatiales de la MOP ont également été observées selon le couvert végétal traversé par le fleuve (Micic *et al.* 2010).

1.4.3 Traçage des pollutions

L'utilisation des marqueurs moléculaires est souvent utilisée dans la littérature afin de détecter certaines sources de pollution. Boëchat *et al.* (2014) ont étudié la fraction lipidique de la matière organique des MES dans un bassin versant brésilien (Rio das Mortes). Les résultats ont montré que deux acides gras prédominaient : l'acide palmitique (C16 :0) et l'acide stéarique (C18 :0). Ces deux acides gras ont été décrits par plusieurs auteurs comme les principaux marqueurs d'eaux usées (Quéméneur & Marty 1994 ; Réveillé *et al.* 2003). L'utilisation des stérols permet de détecter des sources de contaminations fécales (Derrien *et al.* 2011). En combinant l'étude de la distribution des différents stérols et l'étude de l'isotopie du carbone 13 dans des sédiments de la rivière Illinois, Biache & Philp (2013) ont déduit que la forte concentration en phytostérols retrouvée dans les sédiments provenait des fèces

Partie II – Variabilité spatiale et temporelle de la composition de la matière organique dans les matières en suspension de la Moselle

d'élevages de poulets. Ces résultats montrent donc l'intérêt d'utiliser les marqueurs moléculaires afin de détecter des sources de pollution dans les rivières. Les deux exemples cités plus haut se focalisent sur un marqueur particulier. Jeanneau et al. (2006) ont montré l'intérêt de quantifier plusieurs marqueurs de la fraction lipidique de la matière organique sédimentaire (composés aromatiques, aliphatiques et polaires). Les résultats ont montré l'influence d'une petite rivière (la Fensch) se jetant dans une rivière plus importante (La Moselle) et drainant une zone fortement industrialisée. Les concentrations en hydrocarbures aromatiques polycycliques de la Moselle, indiquant une contamination d'origine humaine, étaient plus élevées après la confluence avec la Fensch ($42.2 \mu\text{g.g}^{-1}$) qu'avant ($21.5 \mu\text{g.g}^{-1}$). D'autres indicateurs, notamment le rapport stigmasterol/coprostanol indiquant une contamination fécale d'origine humaine ont été utilisés. Ce rapport avait une valeur très faible dans la Fensch (0.8) indiquant une prédominance de coprostanol d'origine humaine. La valeur de ce même rapport, sur la Moselle, en aval de la Fensch était inférieur (1.9) à celui mesuré en amont (7.0) indiquant une contribution de la Fensch dans la pollution de la Moselle (Jeanneau *et al.* 2006, 2008). Le tableau II-1 présente une synthèse de l'utilisation des marqueurs organiques afin de caractériser la matière organique des cours d'eau.

L'utilisation des marqueurs moléculaires afin d'étudier la matière organique des systèmes aquatiques présente donc plusieurs intérêts : (1) l'utilisation des marqueurs moléculaires permet d'étudier la variation de composition de la MO d'amont en aval d'un cours d'eau et selon différents régimes hydriques afin de montrer la variabilité spatiale et temporelle de la composition organique ; (2) ces marqueurs moléculaires permettent également de montrer

Partie II – Variabilité spatiale et temporelle de la composition de la matière organique dans les matières en suspension de la Moselle

l'effet de changement de l'utilisation des terres proches du cours d'eau sur la composition organique des matières en suspension ; (3) les processus de transport des matières en suspension et de la fraction organique peut également s'approcher par l'utilisation de marqueurs organiques ; (4) Enfin, l'étude moléculaire permet également au travers d'un seul marqueur ou en croisant plusieurs familles de marqueurs d'évaluer l'effet des rejets humains sur la composition organique. Cependant, les études de caractérisation de la MO à l'échelle moléculaire s'intéressent principalement à la MOD et peu d'études se focalisent sur la MOP alors qu'elle constitue une fraction élevée du carbone organique transporté dans la rivière notamment en période de crue.

Marqueur	Paramètre du marqueur utilisé	Fraction étudiée	Fraction	Utilisation	Exemple d'utilisation
Acides gras	- Concentration et distribution des acides gras -Rapport AG insaturés / AG saturés	MES	Fraction lipidique	Distribution des AG dans les MES Présence de certains acides gras traduisant des activités humaines (C16 :0 ; C18 :0) Degré de préservation de la MO	Boëchat <i>et al.</i> 2014 Mills <i>et al.</i> 2003
Carbohydrites	-Rapport Fucose/Glucose et Xylose/Glucose	Eau, Sol	Fraction macromoléculaire non extractible	Contribution bactérienne et des végétaux supérieurs ; dégradation de la MO	Grasset <i>et al.</i> 2009 Jeanneau <i>et al.</i> 2015
Lignine	-rapports C/V, S/V -Rapports Ad/Al(v), Ad/Al(s)	Eau, MES	Fraction macromoléculaire non extractible	Contribution des angiospermes, gymnospermes et herbacées Fraicheur de la lignine	Dalzell <i>et al.</i> 2005 ; Hernes <i>et al.</i> 2008 ; Hernes <i>et al.</i> 2013 ; Ward <i>et al.</i> 2015 ; Jeanneau <i>et al.</i> 2014
Composés Aromatiques Polycycliques (CAP)	-Concentration en HAP (16 HAP d'étude prioritaire) -Concentration en HAP oxygénés et nitrogénés -Rapports BaA/Ch, BbF/BkF, IP/Bghi -Rapports An/178 -Rapport BaA/228	Eau, MES, sédiment	Fraction lipidique	Comparaison des concentrations avec les valeurs limite Composition des HAP Partition des HAP entre les différentes phases Variation saisonnière des O-HAP Origine des HAP (voitures, Charbon, bois, fonderie) Origine pyrogénique ou pétrogénique des HAP	Shi <i>et al.</i> 2005 Qiao <i>et al.</i> 2014 Dickhut <i>et al.</i> 2000 Budzinski <i>et al.</i> 1997 Yunker <i>et al.</i> 2002
Stérols	-Concentration et distribution des stérols -rapport Stigmastérol/Coprostanol	Sédiments superficiels	Fraction lipidique	Indication de contamination fécale Indication de contamination fécale humaine	Biache <i>et al.</i> 2013 Jardé <i>et al.</i> 2005 Derrien <i>et al.</i> 2011 Jeanneau <i>et al.</i> 2006

Tableau II-1 Exemple d'utilisation de certains marqueurs organiques pour la caractérisation de la matière organique dissoute et particulaire

2 Méthodes analytiques

2.1 Echantillonnage, stockage avant analyse

Les échantillons prélevés par la centrifugeuse de terrain en même temps que ceux utilisés pour la caractérisation minérale ont été stockés dans des bocaux en verre, congelés, lyophilisés et broyés afin d'obtenir une poudre homogène.

2.2 Extraction de la fraction lipidique

Les MES du bassin versant de la Moselle possèdent de la MO extractible et non extractible. L'extraction aux solvants permet de récupérer la fraction extractible dite lipidique.

La matière organique est extraite à l'aide d'un extracteur automatique sous pression (Dionex © ASE 350). Cette technique permet d'extraire la matière organique à haute pression et à haute température minimisant ainsi le temps d'extraction et la quantité de solvant utilisée.

Les échantillons sont placés dans des cellules d'extraction en acier. Deux filtres de verre sont placés à la base de la cellule afin d'éviter le colmatage de la cellule et le passage éventuel de l'échantillon dans le système. De plus, environ 1 g de Cu métallique en poudre est introduit afin d'éliminer les molécules de soufre S₈ souvent présentes dans les extraits organiques et qui peut altérer le détecteur du spectromètre de masse et rendre une partie des résultats inexploitable. Du sulfate de sodium est également ajouté afin d'éliminer les dernières molécules d'eau. L'échantillon est ensuite inséré (environ 1 g) et un filtre en verre est de nouveau placé dans la cellule.

L'extraction est réalisée au dichlorométhane (DCM) à 100°C et 100 bars). Pour chaque échantillon, deux extractions comportant deux cycles sont réalisées.

Partie II – Variabilité spatiale et temporelle de la composition de la matière organique dans les matières en suspension de la Moselle

Après extraction, les extraits sont récupérés et reconcentrés par évaporation sous flux d'azote à l'aide d'un évaporateur automatique Turbovap LV (35 °C). L'extrait est évaporé jusqu'à 5 ml, permettant ainsi de limiter la perte des composés légers due à l'évaporation. Le volume des extraits est ensuite fixé à 10 mL de DCM à l'aide de fioles jaugées. Enfin, les extraits sont transvasés dans des flacons de 22 mL.

2.3 Analyse par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse

Les extraits organiques obtenus par extraction automatique sont ensuite analysés par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GCMS).

2.3.1 Principe de la GCMS

La chromatographie en phase gazeuse est une technique très sensible permettant de séparer des constituants d'un mélange complexe (jusqu'à 200 composés). Le principe repose sur la séparation de composés par un gaz vecteur (phase mobile) qui est injecté dans la colonne (phase stationnaire) et qui permet de séparer progressivement les différents composés sur la colonne en fonction de leur taille, leur polarité et leur affinité pour la phase stationnaire. Le chromatogramme correspond donc à l'arrivée différée dans le temps des molécules.

Le chromatographe est relié à un spectromètre de masse par une ligne de transfert chauffée. Les molécules sont amenées dans la source d'ionisation du spectromètre de masse. La chambre d'ionisation du spectromètre de masse est constituée de filaments qui génèrent un faisceau d'électrons de 70 eV qui bombardent les molécules introduites, les ionise, soit en gardant leur structure de départ, soit en les fragmentant en plus petites molécules qui sont à leur tour ionisées. Les ions ainsi produits sont accélérés et envoyés dans le quadripôle où ils

Partie II – Variabilité spatiale et temporelle de la composition de la matière organique dans les matières en suspension de la Moselle

sont sélectionnés en fonction de leur rapport m/z et viennent au final frapper le détecteur. Chaque molécule est caractérisée par son ion moléculaire principal et une série d'ions secondaires, l'ensemble constituant le fragmentogramme.

2.3.2 Appareillage

Les quantifications des CAP ont été réalisées avec un chromatographe en phase gazeuse et un spectromètre de masse Shimadzu GC-2010 plus (spectromètre QP2010 Ultra Shimadzu). Cet appareil est muni d'un injecteur de type split-splitless chauffé à 310 °C. La séparation chromatographique est effectuée par une colonne capillaire en silice fondue DB 5-MS J&W Scientific (60 x 0,25 mm) à phase non polaire (5 % phényl-méthylpolysiloxane) selon le programme suivant : de 70°C à 130°C avec une rampe de 15°C/min, puis de 130°C à 315°C à 4°C/min et d'un palier de 15 min à 315°C. Le chromatographe est couplé au spectromètre de masse par une ligne de transfert chauffée à 320°C. L'hélium est éliminé par pompage et les molécules arrivant dans la chambre d'ionisation sont bombardées par un faisceau d'électrons à 70eV. De plus, des analyses qualitatives (stéroïdes, acides gras) ont été réalisées sur un agilent GCMS.

2.3.3 Mode opératoire

Pour la quantification des CAP, une faible quantité (500 µl) de l'extrait est prélevée et placée dans un flacon de 2 ml. 20 µl de standard interne sont rajoutés (quatre HAP perdeutérés : naphthalene D8, acenaphtene D10, chrysene D12, perylene D12 et quatre O et N-PAC : Quinoline D7, Anthraquinone D8, Dibenzofurane D, 9H Fluorenone D8). Ensuite, une évaporation à sec est effectuée et 100 µl de DCM sont rajoutés.

Partie II – Variabilité spatiale et temporelle de la composition de la matière organique dans les matières en suspension de la Moselle

Pour l'analyse qualitative des stéroïdes et des acides gras, une étape préalable a été nécessaire. La phase stationnaire de la colonne chromatographique (DB5-MS) est dédiée à la séparation des composés apolaires tels que les HAP et les alcanes. En revanche, elle est peu efficace pour chromatographier les molécules polaires contenant des groupements oxygénés et possédant un hydrogène via des liaisons hydrogènes telles que les fonctions carboxyliques ou alcools. L'étape de silylation est donc nécessaire avant injection des molécules polaires comme les stéroïdes. Le réactif utilisé est un mélange de BSTFA (N,O-bis(triméthylsilyl)trifluoroacétamide) et de TMCS (triméthylchlorosilane) qui est ajouté à la fraction polaire (1 :1, 100 µL). L'ensemble est ensuite placé à l'étuve (15 min, 60°C) afin d'accélérer la cinétique de réaction. Les stéroïdes et les acides gras sont analysés sous leur forme éther de triméthylsilyle.

2.4 Analyse par pyrolyse flash couplée à la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (Py-GC-MS)

La fraction extractible ne constitue que quelques pourcents de la matière organique totale. Le reste constitue la matière organique réfractaire macromoléculaire. La Py-GC-MS permet d'analyser ce compartiment non extractible au solvant organique.

2.4.1 Principe de la Py-GCMS

La pyrolyse consiste à dégrader thermiquement (620 °C) un échantillon dans une atmosphère inerte. Les composés résultant de cette pyrolyse sont ensuite séparés par chromatographie en phase gazeuse et identifiés par spectrométrie de masse.

Lors d'une pyrolyse classique, les composés les moins polaires sont détectés et analysés facilement alors que les composés les plus polaires se condensent directement dans

Partie II – Variabilité spatiale et temporelle de la composition de la matière organique dans les matières en suspension de la Moselle

l'échantillon ou dans le four de pyrolyse. De plus, les fonctions chimiques les plus thermolabiles sont généralement éliminées. Les résultats d'une telle pyrolyse sont donc biaisés car tous les fragments pyrolytiques ne sont pas analysés et leur composition chimique est modifiée par la non préservation des fonctions polaires. Afin d'analyser l'ensemble des composés, une méthode de dérivation a été mise en place en utilisant du TMAH (tétraméthylammonium hydroxylé) (Hatcher & Clifford 1994 ; Challinor 1996). Le TMAH permet de protéger les fonctions carboxyles, hydroxyles, amides, amines et thiols en créant des liaisons méthyles ester (Hatcher & Clifford 1994). Les composés polaires sont donc plus volatils et moins polaires facilitant leur analyse en chromatographie en phase gazeuse.

2.4.2 Appareillage

Le pyrolyseur de la Py-GCMS est un CDS Pyroprobe 2000. Il est constitué d'une interface et d'une canne chauffante. Cette canne possède un filament de tungstène avec une température pouvant atteindre 620°C. Pendant l'analyse, la canne tenant l'échantillon est introduite dans l'interface du pyrolyseur qui est chauffée à 250°C en continu. Le programme de température de la pyrolyse est le suivant : 25°C pendant 1 seconde puis montée en température jusqu'à 620°C à 200°C/ms palier de 15 secondes à 620°C. La pyrolyse est déclenchée en même temps que le programme de température du four du chromatographe. Les effluents de la pyrolyse sont ensuite transférés par un gaz vecteur dans l'injecteur du chromatographe via l'interface.

L'analyse chromatographique est ensuite réalisée par un chromatographe Hewlett Packard 6890 Series, couplé à un spectromètre de masse Hewlett Packard 5972. L'injecteur est un injecteur Split-Splitless (utilisé en mode splitless) à une température de 300°C. La colonne capillaire est identique à celle utilisée en GC-MS. Le programme de température du four pendant l'analyse commence à 0°C pendant 30 secondes (utilisation de CO₂ liquide) afin

Partie II – Variabilité spatiale et temporelle de la composition de la matière organique dans les matières en suspension de la Moselle

d'améliorer la chromatographie des différents composés de bas poids moléculaires. La température augmente ensuite jusqu'à 40°C avec une rampe de température de 45°C/min suivi d'un palier à 40°C pendant 10 minutes. La température augmente à nouveau (de 40°C à 315°C, 5°C/min) et enfin un palier de 10 minutes et 30 secondes à 315°C.

2.4.3 Mode opératoire

Environ 5 mg du résidu d'extraction est mélangé avec des cristaux de TMAH en excès (1/5 en poids). Le mélange (~10 mg) est ensuite introduit dans un tube en quartz qui est refermé des deux côtés par de la laine de quartz.

3 Références

Art MT, Brett MT, Kainz MJ (2009) *Lipids in aquatic ecosystems*. New York, Springer

Benfenati E, Cools E, Fattore E, Fanelli R (1994) A GC-MS method for the analysis of fecal and plant sterols in sediment samples. *Chemosphere* 29: 1393 – 1405

Barrett SM, Volkman JK, Dunstan GA, LeRoi JM (1995) Sterols of 14 species of marine diatoms (Bacillariophyta). *Journal of Phycology* 31: 360 – 369

Battin TJ, Luyssaert S, Kaplan LA, Aufdenkampe AK, Richter A, Tranvik LJ (2009) The boundless carbon cycle. *Nature Geoscience* 2: 598 – 600

Berner RA (1989) Biochemical cycles of carbon and sulfur and their effect on atmospheric oxygen over Phanerozoic time. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 75: 97 – 122

Biache C, Philip RP (2013) The use of sterol distributions combined with compound specific isotope analyses as a tool to identify the origin of fecal contamination in rivers. *Water Research* 47: 1201 – 1208

Bianchi TS (2011) The role of terrestrially derived organic carbon in the coastal ocean: a changing paradigm and the priming effect. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 108: 19473 – 19481

Bianchi TS, Galler JJ, Allison MA (2007) Hydrodynamic sorting and transport of terrestrially derived organic carbon in sediments of the Mississippi and Atchafalaya Rivers. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 73: 211 – 222

Partie II – Variabilité spatiale et temporelle de la composition de la matière organique dans les matières en suspension de la Moselle

- Bibby RL, Webster-Brown JG (2006) Trace metal adsorption onto urban stream suspended particulate matter (Auckland region, New Zealand). *Applied Geochemistry* 21: 1135 – 1151
- Boëchat IG, Krüger A, Chaves RC, Graeber D, Gücker B (2014) Land-use impacts on fatty acid profiles of suspended particulate organic matter along a larger tropical river. *Science of The Total Environment* 482: 62 – 70
- Brooks PD, O'Reilly CM, Diamond SA, Campbell DH, Knapp R, Bradford BD, Corn PS, Hossack B, Tonnessen K (2005) Spatial and Temporal Variability in the Amount and Source of Dissolved Organic Carbon: Implications for Ultraviolet Exposure in Amphibian Habitats. *Ecosystems* 8: 478 – 487
- Brown SA (1969) Biochemistry of lignin formation. *Bioscience* 19: 115 – 121
- Budzinski H, Jones I, Bellocq J, Piérard C, Garrigues P (1997) Evaluation of sediment contamination by polycyclic aromatic hydrocarbons in the Gironde estuary. *Marine Chemistry* 58: 85 – 97
- Buffle J (1984) Natural organic matter and metal-organic interactions in aquatic systems. In: *Circulation of Metals in the Environment* (eds. Sigel, H) Marcel Dekker, New York, pp 165 – 221
- Challinor JM (1996) A rapid simple pyrolysis derivatization gas chromatography/mass spectrometry method for profiling of fatty acids in trace quantities of lipids. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 37: 185 – 197
- Challinor JM (2001) Review: the development and applications of thermally assisted hydrolysis and methylation reactions. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 61: 3 – 34
- Clifford DJ, Carson DM, McKinney DE, Bortiatynski JM, Hatcher PG (1995) A new rapid technique for the characterization of lignin in vascular plants: thermochemolysis with tetramethylammonium hydroxide (TMAH). *Organic Geochemistry* 23: 169 – 175
- Cole JJ, Prairie YT, Caraco NF, McDowell WH, Tranvik LJ, Striegl RG, Duarte CM, Kortelainen P, Downing JA, Middelburg JJ, Melack J (2007) Plumbing the Global Carbon Cycle: Integrating Inland Waters into the Terrestrial Carbon Budget. *Ecosystems* 10: 172-185
- Cranwell PA (1974) Monocarboxylic acids in lake sediments: indicators, derived from terrestrial and aquatic biota, of paleoenvironmental trofic levels. *Chemical Geology* 14: 1 – 14
- Cranwell PA (1982) Lipids of aquatic sediments and sedimenting particulates. *Progress in Lipid Research* 21: 271 – 308
- Cranwell PA, Eglinton G, Robinson N (1987) Lipids of aquatic organisms as potential contributors to lacustrine sediments-II. *Organic Geochemistry* 11: 513 – 527
- Dai J, Sun MY, Culp RA, Noakes JE (2009) A laboratory study on biochemical degradation and microbial utilization of organic matter comprising a marine diatom, land grass, and salt marsh plant in estuarine ecosystems. *Aquatic Ecology* 43: 825 – 841
- Dalzell BJ, Filley TR, Harbor JM (2005) Flood pulse influences on terrestrial organic matter export from an agricultural watershed. *Journal of Geophysical Research* 110: 1 – 14
- De Leeuw JW, Largeau C, Engel MH, Macko SA (1993) A review of macromolecular organic compounds that comprise living organisms and their role in kerogen, coal and petroleum formation.

Partie II – Variabilité spatiale et temporelle de la composition de la matière organique dans les matières en suspension de la Moselle

In: Organic Geochemistry, Principles and applications. Engel MH, and Macko SA (Eds.) Plenum Publishing Corp., New York.

Denman KL (2007) IPCC climate change 2007: the physical science basis. In: Solomon E (eds.) Cambridge University Press

Derrien M, Jardé E, Gruau G, Pierson-Wickmann AC (2011) Extreme variability of steroids profiles in cow faeces and pig slurries at regional scale: implications for the use of steroids to specify faecal pollution sources in waters. *Journal of Agricultural and Food and chemistry* 59: 7294 – 7302

Dickut RM, Canuel EA, Gustafson KE, Liu K, Arzayus KM, Walker SE et al. (2000) Automotive sources of carcinogenic polycyclic aromatic hydrocarbons associated with particulate matter in the Chesapeake Bay Region. *Environmental Science and Technology* 34: 4635 – 4640

Dimashki M, Harrad S, Harrison RM (2000) Measurement of nitro-PAH in the atmospheres of two cities. *Atmospheric Environment* 34: 2459 – 2469

Dodds WK (2006) Eutrophication and trophic state in rivers and streams. *Limnology Oceanography* 51: 671 – 680

Dong D, Nelson YM, Lion LW, Shuller ML, Ghiorse WC (2000) Adsorption of Pb and Cd onto metal oxides and organic material in natural surface coatings as determined by selective extractions: new evidence for the importance of Mn and Fe oxides. *Water research* 34: 427 – 436

Driscoll CT, Fuller RD, Simone DM (1988) Longitudinal variations in trace metal concentrations in a northern forested ecosystem. *Journal of Environmental Quality* 17: 101 – 107

Duan Y (2000) Organic geochemistry of recent marine sediments from the Nansha Sea, China. *Organic Geochemistry* 31: 159 – 167

Dukta BJ, Chau ASY, Coburn J (1974) Relationship between bacterial indicators of water pollution and fecal stanols. *Water Research* 8: 1047 – 1074

Eswaran H, Van den Berg E, Reich P (1993) Organic carbon in soils of the world. *Journal of the Soil Science Society of America* 57: 192 – 194

Filella M (2009) Freshwaters: Which NOM matters? *Environmental Chemistry Letters* 7: 21-35

Frazier SW, Nowack KO, Goins KM, Cannon FS, Kaplan LA, Hatcher PG (2003) Characterization of organic matter from natural waters using tetramethylammonium hydroxide thermochemolysis GC-MS *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 70 99-128

Grasset L, Rovira P, Amblès A (2009) TMAH-preparative thermochemolysis for the characterization of organic matter in densimetric fractions of a Mediterranean forest soil. *Journal of Analytical and applied Pyrolysis* 85: 435 – 441

Gray BR, Hill WR, Stewart AJ (2001) Effects of development time, biomass and ferromanganese oxides on nickel sorption by stream periphyton. *Environmental Pollution* 112: 61 – 71

Graz Y, Di-Giovanni C, Copard Y, Mathys N, Cras A, Marc V (2012) Annual fossil organic carbon delivery due to mechanical weathering of marly badlands areas. *Earth Surface Processes and Landforms*. 37: 1263 – 1271

Partie II – Variabilité spatiale et temporelle de la composition de la matière organique dans les matières en suspension de la Moselle

Grimalt JO, Fernandez P, Bayona JM, Albaiges J (1990) Assessment of fecal sterols and ketones as indicators of urban sewage inputs to coastal waters. *Environmental Science and Technology* 24: 357 – 363

Goñi MA, Ruttenberg KC, Eglinton EI (1998) A reassessment of the sources and importance of land derived organic matter in surface sediments from the Gulf of Mexico. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 62: 3055 – 3075

Grimmer G, Brune H, Deutsch-Wenzel R, Naujak KW, Misfeld J, Timm J (1983) On the carcinogenic impact of automobile exhaust condensate evaluated by local application onto mouse skin. *Cancer Letters* 21: 105 – 113

Gucker B, Brauns M, Pusch MT (2006) Effects of wastewater treatment plant discharge on ecosystem structure and function of wetland streams. *Journal of the North American Benthology Society* 25: 313 – 329

Guo W, He MC, Yang ZF, Lin CY, quan Xc, Men B (2009) Distribution, partitioning and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in Daliao River water system in dry season, China. *Journal of Hazard Matter* 164: 1379 – 1385

Hardwood JL, Russel NJ (1984) *Lipids in plants and microbes*. George Allen & Unwin London 162pp

Hatcher PG, Clifford DJ (1994) Flas pyrolysis and in situ methylation of humic acids from soils. *Organic Geochemistry* 21: 1081 – 1092

Hedges JJ, Eglinton G, Hatcher PG, Kirchman DL, Amosti C, Derenne S, Evershed RP, Kögel-Knabner I, de Leeuw JW, Littke R, Michaelis W, Rullkötter J (2000) The molecularly uncharacterized component of non living organic matter in natural environments. *Organic Geochemistry* 31: 945 - 958

Hedges JJ, Keil RG (1995) Sedimentary organic matter preservation: an assessment and speculative synthesis. *Marine Chemistry* 49: 81 – 115

Hedges JJ, Mann DC (1979) The lignin geochemistry of marine sediments from the southern Washington coast. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 43: 1809 – 1818

Hedges JJ, Oades JM (1997) Comparative organic geochemistries of soils and marine sediments. *Organic Geochemistry* 27: 319-361

Hernes PJ, Spencer RGM, Dyda RY, Pellerin BA, Bachand PAM, Bergamaschi BA (2008) The role of hydrologic regimes on dissolved organic carbon composition in an agricultural watershed. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 72: 5266 – 5277

Hernes PJ, Spencer RGM, Dyda RY, Pellerin BA, Bachand PAM, Bergamaschi BA (2013) DOM composition in an agricultural watershed: Assessing patterns and variability in the context of spatial scales. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 121: 599 – 610

Hites RA, Laflamme RE, Windsor Jr JDG, Farrington JW, Deuser WG (1980) Polycyclic aromatic hydrocarbons in an anoxic sediment core from the Pettaquascutt River (Rhode Island, USA). *Geochimica et Cosmochimica Acta* 44: 873 – 878

Hope D, Billetre, PM, Cresser ME (1994) A review of the export of carbon in river water :fluxes and process. *Environmental Pollution* 84: 301 – 324

Partie II – Variabilité spatiale et temporelle de la composition de la matière organique dans les matières en suspension de la Moselle

Hu ZL, Mendoza Y, Buchs A, Gülaçar F (1988) Substituted fatty acids in the leaves of some higher plants. *Lipids* 23: 679 – 681

Hua X, Dong D, Liu L, Gao M, Liang D (2012) Comparison of trace metal adsorption onto different solid materials and their chemical components in a natural aquatic environment. *Applied Geochemistry* 27: 1005 - 1012

Huang WY, Meinschein WG (1976) Sterols as source indicators of organic materials in sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 40: 323 – 330

Jardé E, Gruau G, Mansuy-Huault L, Peu P, Martinez J (2007) Using Sterols to Detect Pig Slurry Contribution to Soil Organic Matter. *Water, Air, and Soil Pollution* 178: 169 – 178

Jardé E, Mansuy L, Faure P (2005) Organic markers in the lipidic fraction of sewage sludges. *Water Research* 39: 1215 – 1232

Jeanneau L, Denis M, Pierson-Wickmann AC, Gruau G, Lambert T, Petitjean P (2015) Sources and transfer mechanisms of dissolved organic matter during storm and inter-storm conditions in a lowland headwater catchment: constraints from high-frequency molecular data. *Biogeosciences Discussions* 12: 3349 – 3379

Jeanneau L, Faure P, Montarges-Pelletier E (2008) Evolution of the source apportionment of the lipidic fraction from sediments along the Fensch River, France: A multimolecular approach. *Science of the total environment* 398: 96 – 106

Jeanneau L, Faure P, Montarges-Pelletier E, Ramelli M (2006) Impact of a highly contaminated river on a more important hydrologic system: changes in organic markers. *Science of the total environment* 372: 183 – 192

Jeanneau L, Jaffrezic A, Pierson-Wickmann AC, Gruau G, Lambert T, Petitjean P (2014) Constraints on the sources and production mechanisms of dissolved organic matter in soils from molecular biomarkers. *Vadoze Zone Journal* 13 DOI:10.2136/vzj2014.02.0015

Jensen MM, Holmer M, Thamdrup B (2005) Composition and diagenesis of neutral carbohydrates in sediments of the Baltic-North Sea transition. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 16: 4085 – 4099

Jeong JJ, Bartsch S, Fleckenstein JH, Matzner E, Tenhunen JD, Lee SD, Park SK, Park JH (2012) Differential storm responses of dissolved and particulate organic carbon in a mountainous headwater stream, investigated by high-frequency, in situ optical measurements. *Journal of Physical Research* 117: 1 – 13

Jex CN, Pate GH, Blyth AJ, Spencer RGM, Hernes PJ, Khan SJ, Baker A (2014) Lignin biogeochemistry: From modern processes to Quaternary archives. *Quaternary Science Reviews* 87: 46 – 59

Jiang C, Alexander R, Kagi RI, Murray AP (2000) Origin of perylene in ancient sediments and its geological significance. *Organic Geochemistry* 31: 1545 – 1559

Jiao Y, Cody GD, Harding AK, Wilmes P, Schrenk M, Wheeler KE, Banfield JF, Thelen MP (2010) Characterization of extracellular polymeric substances from acidophilic microbial films. *Applied Environmental Microbiology* 76: 2916 – 2922

Partie II – Variabilité spatiale et temporelle de la composition de la matière organique dans les matières en suspension de la Moselle

- Katsoyiannis A, Sweetman AJ, Jones KC (2011) PAH molecular diagnostic ratio applied to atmospheric sources: a critical evaluation using two decades of source inventory and air concentration data from the UK. *Environmental Science and Technology* 45: 8897 – 8906
- Kerhervé P, Buscail R, Gadel F, Serve L (2002) Neutral monosaccharides in surface sediments in surface sediments of the northwestern Mediterranean Sea. *Organic Geochemistry* 33: 421 – 435
- Killops SD, Killops VJ (2005) *Introduction to organic geochemistry*, 2nd edition. Blackwell, Oxford
- Laflamme RE, Hites RA (1978) The global distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in recent sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 42: 289 – 303
- Lartiges BS, Deneux-Mustin S, Villemin G, Mustin C, Barrès O, Chamerois M, Gerard B, Babut M (2001) Composition, structure and size distribution of suspended particulates from Rhine River. *Water Research* 35: 808 – 816
- Leeming R, Ball A, Ashbolt N, Nichols P (1996) Using faecal sterols from humans and animal to distinguish faecal pollution in receiving waters. *Water Research* 30: 2893 – 2900
- Le Pape P, Quantin C, Morin G, Jouvin D, Kieffer I, Proux O, Ghanbaja J, Ayrault S (2014) Zinc Speciation in the Suspended Particulate Matter of an Urban River (Orge, France): Influence of Seasonality and Urbanization Gradient. *Environmental science & technology* 48: 11901 – 11909
- Ludwig W, Probst JL, Kempe S (1996) Predicting the oceanic input of organic carbon by continental erosion. *Global Biogeochemistry Cycles* 10: 23 – 41
- Luo X, Chen SJ, Mai BX, Yang QS, Sheng GY, Fu JM (2006) Polycyclic aromatic hydrocarbons in suspended particulate matter and sediments from the Pearl River Estuary and adjacent coastal areas, China. *Environmental pollution* 139: 9 – 20
- Macdonald IA, Bokkenheuser VD, Winter J, McLernon AM, Msbach EH (1983) Degradation of steroids in the human guts. *Journal of Lipid Research* 24: 675 – 700
- Martins O, Probst JL (1991) Biogeochemistry of major African rivers: carbon and mineral transport. In: Degens ET, Kempe S, Richey JE (eds) *Biogeochemistry of major world rivers*. Wiley, Chichester, pp 127 – 156
- Matsuda H, Koyama T (1977a) Early diagenesis of fatty acids in lacustrine sediments – I. Identification and distribution of fatty acids in recent sediment from freshwater lake. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 41: 777 – 783
- Matsuda H, Koyama T (1977b) Early diagenesis of fatty acids in lacustrine sediments – II. A statistical approach to changes in fatty acid composition from recent sediments and some materials. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 41: 1825 – 1834
- Medeiros PM, Sikes EL, Burt T, Freeman KH (2012) Flow discharge influences on input and transport of particulate and sedimentary organic carbon along a small temperate river. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 77: 317 – 334
- Meybeck M (1982) Carbon, nitrogen, and phosphorous transport by world rivers. *American Journal of Science* 282: 401 – 450

Partie II – Variabilité spatiale et temporelle de la composition de la matière organique dans les matières en suspension de la Moselle

- Meyers PA (1997) Organic geochemical proxies of paleoceanographic, paleolimnologic, and paleoclimatic processes 27: 213 – 250
- Meyers PA (2003) Applications of organic geochemistry to paleolimnological reconstructions: a summary of examples from the Laurentian Great Lakes 34: 261 – 289
- Meyers PA, Eadie BJ (1993) Sources, degradation and recycling of organic matter associated with sinking particles in Lake Michigan. *Organic Geochemistry* 20: 47 – 56
- Meyers PA, Ishiwatari R (1993) Lacustrine organic geochemistry: an overview of indicators of organic matter diagenesis in lake sediments. *Organic Geochemistry* 20: 867 – 900
- Meyers PA, Lallier-vergès E (1999) Lacustrine sedimentary organic matter records of late quaternary paleoclimates. *Journal of Paleolimnology* 21: 345 – 372
- Micić V, Kruege MA, Körner P, Bujalski N, Hofmann T (2010) Organic geochemistry of Danube River sediments from Pancevo (Serbia) to the Iron gate dam (Serbia – Romania). *Organic Geochemistry* 41: 971 – 974
- Micić V, Kruege MA, Köster J, Hofmann T (2011) Natural, anthropogenic and fossil organic matter in river sediments and suspended particulate matter: A multi-molecular marker approach *Science of The Total Environment* 409: 905 – 919
- Mikutta R, Mikutta C, Kalbitz K, Scheel T, Kaiser K, Jahn R (2007) Biodegradation of forest floor organic matter bound to minerals via different binding mechanisms. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 71: 2569 – 2590
- Montarges-Pelletier E, Jeanneau L, Faure P, Bihannic I, Barres O, Lartiges BS (2007) The junction of Fensch and Moselle rivers, France; mineralogy and composition of river materials 53: 85 – 102
- Nimz H (1974) Beech lignin-proposal of a constitutional scheme. *Angewandte Chemie International Edition* 13 : 313 – 321
- Nishimura M, Koyama T (1977) The occurrence of stanols in various living organisms and the behavior of sterols in contemporary sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 41: 379 – 385
- Opsahl S, Benner R (1998) Photochemical reactivity of dissolved organic lignin in river and ocean waters. 43: 1297 – 1304
- Otto A, Simpson M (2006) Evaluation of CuO oxidation parameters for determining the source and stage of lignin degradation in soil. *Biogeochemistry* 80: 121 – 142
- Pellerin BA, Hernes PJ, saraceno J, Spencer RGM, Bergamaschi BA (2010) Microbial degradation of plant leachate alters phenols and trialomethane precursors. *Journal of Environmental Quality* 39: 946 – 954
- Post WM (1993) Organic carbon in soil and the global carbon cycle. In *The Global Carbon Cycle*, ed Heimann M, Springer, New York
- Pruski AM, Buscail R, Bourgeois S, Vétion G, Coston-Guarini J, Rabouille C (2015) Biogeochemistry of fatty acids in a river-dominated Mediterranean ecosystem (Rhône River prodelta, Gulf of Lions, France): Origins and diagenesis. *Organic Geochemistry* 83: 227 – 240

Partie II – Variabilité spatiale et temporelle de la composition de la matière organique dans les matières en suspension de la Moselle

- Punning JM, Terasmaa J, Vaasma T, Kapanen G (2008) Historical changes in the concentrations of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Lake Peipsi sediments. *Environmental Monitoring and Assessment* 144: 131 – 141
- Qiao M, Qi W, Liu H, Qu J (2008) Oxygenated, nitrated, methyl and parent polycyclic aromatic hydrocarbons in rivers of Haihe River System, China: Occurrence, possible formation, and source and fate in a water-shortage area. *Science of the Total Environment* 481: 178 – 185
- Qiao M, Qi W, Liu H, Qu J (2013) Simultaneous determination of typical substituted and parent polycyclic aromatic hydrocarbons in water and solid matrix by gas chromatography mass spectrometry. *Journal of chromatography A* 1291: 129 – 136
- Qiao M, Qi W, Liu H, Qu J (2014) Oxygenated, nitrated, methyl and parent polycyclic aromatic hydrocarbons in rivers of Haihe River system China: occurrence, possible formation, and source and fate in a water-shortage area. *Science of the Total Environment* 481: 178 – 185
- Qin N, He W, Kong XZ, Liu WX, He QS, YB, Wang QM, YC, Jiang YJ, Jorgensen S, Xu FL, Zhao XL (2014) Distribution, partitioning and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in the water-SPM-sediment system of Lake Chaohu, China. *Science of the total environment* 496: 414 – 423
- Quéménéur M, Marty Y (1994) Fatty acids and sterols in domestic wastewaters. *Water Research* 28: 1217 – 1226
- Ran L, Lu XX, Sun H, Han J, Li R, Zhang J (2013) Spatail and seasonal variability of organic carbon transport in the Yellow River, China. *Journal of Hydrology* 498: 76 – 88
- Reeves AD, Patton D (2005) Faecal sterols as indicator of sewage contamination in estuarine sediments of the Tay Estuary, Scotland: an extended baseline survey. *Hydrology and Earth system Sciences* 9: 81 – 94
- Réveillé V, Mansuy L, Jardé E, Garnier-Sillam E (2003) Characterization of sewage sludge derived organic matter: lipids and humic acids. *Organic Geochemistry* 34: 615 – 627
- Richey JE, Victoria RI, Salati E, Forsberg BR (1991) The biogeochemistry of a major river system: the Amazon case study. In: Degens ET, Kempe S, Richey JE (eds) *Biogeochemistry of major world rivers*. Wiley, Chichester pp 57 – 74
- Rieley G, Collier RJ, Jones DM, Eglinton G (1991) The biogeochemistry of Ellesmere lake, UK-I: source correlation of leaf wax inputs to the sedimentary lipid record. *Organic Geochemistry* 17: 901 – 912
- Sadovskaya I, Brisson JR, Lam JS, Richards JC, Altman E (1998) Structural elucidation of the lipopolysaccharide core regions of the wild-type strain PAO1 and O-chain deficient mutant strains AK1401 and AK1012 from *Pseudomonas aeruginosa* serotype O5. *European Journal of Biogeochemistry* 255: 673 – 684
- Schlesinger WH, Melack JM (1981) Transport of organic carbon in the world's rivers. *Tellus* 33: 172 – 187
- Schlunz B, Schneider RR (2000) Transport of terrestrial organic carbon to the oceans by rivers: re-estimating flux and burial rates. *International Journal of Earth Science* 88: 599 – 606

Partie II – Variabilité spatiale et temporelle de la composition de la matière organique dans les matières en suspension de la Moselle

Shi Z, Tao S, Pan B, Fan W, He XC, Zuo Q, Wu SP, Li BG, Cao J, Liu WX, Xu FL, Wang XJ, Shen WR, Wong PK (2005) Contamination of rivers in Tianjin, China by polycyclic aromatic hydrocarbons. *Environmental Pollution* 134: 97 – 111

Simoneit BRT (2005) A review of current applications of mass spectrometry for biomarker/molecular tracer elucidations. *Mass Spectrometry Reviews* 24: 719 – 765

Smith DJT, Harrison RM (1996) Concentrations, trends and vehicle source profile of polynuclear aromatic hydrocarbons in the UK atmosphere. *Atmospheric Environment* 30: 2513 – 2525

Smith VH, Joye SB, Howarth RW (2006) Eutrophication of freshwater and marine ecosystems. *Limnology and Oceanography* 51: 351 – 355

Spencer RGM, Hernes PJ, Ruf R, Baker A, Dyda RY, Stubbins A, Six J (2010) Temporal controls on dissolved organic matter and lignin biogeochemistry in a pristine tropical river, Democratic Republic of Congo. *Journal of Geophysical Research* 115: 1 – 13

Stumm W (1992) Chemistry of the solid-Water interface. Processes at the mineral water and particle-water interface in natural systems. Wiley, New York

Sweeney BW, Bott TL, Jackson JK, Kaplan LA, Newbold JD, Standley LJ et al. (2004) Riparian deforestation, stream narrowing and loss of stream ecosystem services. *Proceedings of the National Academy of Science USA* 101: 14132 – 14137

Ueki A, Suto T (1979) Cellular fatty acid composition of sulfate reducing bacteria. *Journal of General and Applied Microbiology* 25: 185 – 196

Vane CH, Drage TC, Snape CE, Stephenson MH, Foster C (2005) Decay of cultivated apricot wood (*Prunus armeniaca*) by the ascomycete *Hypocrea sulphurea*, using solid state ¹³C NMR and off line TMAH thermochemolysis with GC-MS. *International Biodeterioration and Biodegradation* 55: 175 – 185

Volkman JK (1986) A review of sterol markers for marine and terrigenous organic matter. *Organic Geochemistry* 9: 83 – 99

Volkman JK, Barrett SM, Blackburn SI, Mansour MP, Sikes EL, Gelin F (1998) Microalgal biomarkers: A review of recent research developments. *Organic Geochemistry* 29: 1163 – 1179

Volkman JK, Eglinton G, Corner EDS, Sargent JR (1980) Novel unsaturated straight-chain C37-C39 methyl and ethyl ketones in marine sediment and coccolithophores *Emiliana huxleyi*. *Physics and Chemistry of the Earth* 12: 219 – 227

Walsh CJ, Roy AH, Feminella JW, Cottingham PD, Groffman PM, Morgan II RP (2005) The urban stream syndrome: current knowledge and the search for a cure. *Journal of the North American Benthological Society* 24: 706 – 723

Ward ND, Krusch AV, Sawakuchi HO, Brito DC, Cunha AC, Sousa Moura JM, da Silva R, Yager PL, Keil RG, Richey JE (2015) The compositional evolution of dissolved and particulate organic matter along the lower Amazon River – Obidos to the ocean. *Marine Chemistry* 177: 244 – 256

Ward ND, Richey JE, Keil RG (2012) Temporal variation in river nutrient and dissolved lignin phenol concentrations and the impact of storm events on nutrient loading to Hood canal, WA, USA. *Biogeochemistry* 111: 629 – 645

Partie II – Variabilité spatiale et temporelle de la composition de la matière organique dans les matières en suspension de la Moselle

Warren LA, Haack EA (2001) Biogeochemical controls on metal behavior in freshwater environments. *Earth Science Review* 54: 261 – 320

Weete JB (1976) Algal and fungal waxes. In: *Chemistry and Biochemistry of natural waxes*, PE Kolattukudy (ed.), Elsevier, Amsterdam

Wiegner TN, Tubal RL, MacKenzie RA (2009) Bioavailability and export of dissolved organic matter from a tropical river during base and stormflow conditions. *Limnology and Oceanography* 54: 1233

Young LB, Harvey HH (1992) The relative importance of manganese and iron oxides and organic matter in the sorption of trace metals by surficial lake sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 56: 1175 – 1186

Yunker MB, Backus SM, Graf Pannatier E, Jeffries DS, Macdonald RW, (2002) Sources and significance of alkane and PAH hydrocarbons in Canadian Arctic Rivers. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 55: 1 – 31

Zhang YX, Tao S (2009) Global atmospheric emission inventory of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) for 2004. *Atmospheric Environment* 43: 812 – 819

4 Variations spatiales et temporelles de la matière organique particulaire de la Moselle et de ses affluents : une étude multi marqueurs

Le deuxième article présenté dans cette thèse s'intéresse à la caractérisation organique des matières en suspension et vise notamment à étudier les variations de composition spatiales et temporelles de la MO des MES. Pour cela, deux techniques ont été utilisées : la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GCMS) et la pyrolyse flash couplée à la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (Py-GC-MS). La GCMS a permis d'étudier la fraction extractible de la MO et notamment dans notre cas des stérols et des HAPs. La Py-GC-MS est un outil puissant permettant de caractériser simultanément plusieurs familles organiques macromoléculaires et plus particulièrement la lignine, les acides gras et les carbohydrates. Plusieurs rapports ont été calculés tels que le SEW+ ainsi que le rapport C16 :1/C16 :0 afin de mieux caractériser les acides gras de la fraction réfractaire. Les rapports $\Sigma_{fuc}/\Sigma_{carbo}$ et $\Sigma_{xyl}/\Sigma_{carbo}$ ainsi que C/V et Ad/Al(v) ont permis de mieux caractériser les carbohydrates et les composés ligneux. Les stérols ont été également étudiés à travers le rapport Copro/Cholest. Enfin, une quantification des HAPs a également été réalisée. Ces différents marqueurs organiques ont permis de montrer que la composition spatiale de la matière organique variait faiblement dans le bassin versant de la Moselle et que seulement certains affluents ayant une superficie de bassin versant moins élevée et un usage des sols particulier montraient des variations de composition avec notamment une composition anthropique marquée de la matière organique. Une plus forte variation de la composition a été observée avec le régime hydrique. Les différents traceurs moléculaires ont permis de mettre en évidence une contribution plus élevée des apports allochtones de la matière organique en période de haut débit. Une comparaison des données minéralogiques a également montré une évolution semblable des marqueurs minéraux et organiques anthropiques dans les MES. Ces analyses ont également montré l'effet intégrateur des matières en suspensions ainsi que du bassin versant de la Moselle.

Spatial and temporal variations of Particulate Organic Matter from Moselle River and tributaries: A multimolecular investigation

Le Meur Mathieu^{1,4}, Mansuy-Huault Laurence^{1,4}, Lorgeoux Catherine^{2,4}, Bauer Allan^{1,4}, Gley

Renaud^{1,4}, Vantelon Delphine³, Montargès-Pelletier Emmanuelle^{1,4}

¹ *Laboratoire Interdisciplinaire des Environnements Continentaux, UMR 7360 CNRS-Université de Lorraine, 15 avenue du Charmois 54500 Vandœuvre-lès-Nancy, France, mathieu.le-meur@univ-lorraine.fr*

² *GeoRessources, UMR 7359 CNRS-Université de Lorraine, Campus des Aiguillettes, BP 70239, F-54506 Vandœuvre-lès-Nancy, France*

³ *Synchrotron SOLEIL Synchrotron SOLEIL L'orme des merisiers Saint Aubin BP48 91192 Gif sur Yvette cedex*

⁴ *LTER Zone Atelier Moselle - Laboratoire Interdisciplinaire des Environnements Continentaux, UMR 7360 CNRS-Université de Lorraine, 15 avenue du Charmois 54500 Vandœuvre-lès-Nancy, France*

Abstract

The organic characterization of Suspended Particulate Matter (SPM) was investigated in the Moselle watershed (Lorraine, France) using different stations along the River and during different hydrologic regimes. For that purpose, the lipidic Organic Matter (OM) was extracted with an automatic extractor. The organic extracts were analyzed for their Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) and sterols using a gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). The insoluble fraction was also analyzed with on-line thermochemolysis coupled to a gas chromatograph-mass spectrometer (TMH-GC-MS) using tetramethylammonium hydroxide (TMAH) and lignin phenols, permethylated deoxy aldonic acids and fatty acids were more specifically targeted to describe the OM composition. The spatial variations of molecular OM did not show clear trend from upstream to downstream the Moselle River. Some markers such as microbial markers were expected to strongly vary through the catchment and for highly urbanized tributaries. However, no clear variations could be observed. The PAHs showed slight variations through the catchment revealing the diffuse pollution in a catchment of this mean. The regime flow involved the decrease of OM in SPM as well as the decrease

Partie II – Variabilité spatiale et temporelle de la composition de la matière organique dans les matières en suspension de la Moselle

C16:1/C16:0 and $\Sigma\text{fuc}/\Sigma\text{carbo}$ ratios. The increase of regime flow was correlated to the growing contribution of more degraded organic matter in the SPM that could be related to the leaching of subsurface soils. Seasonal variations were observed with a stronger contribution of autochthonous production during low flow level in summer.

Keywords: Suspended Particulate Matter, Moselle River, Particulate Organic Matter, molecular characterization

4.1 Introduction

Rivers transport large amount of organic matter (OM), from terrestrial environment to sea. In the river, OM can be transported in both dissolved (DOM or DOC) and particulate forms (POC or POM). Concerning organic carbon, it is estimated that 0.4 Gt yr^{-1} is exported by rivers to ocean and the amount of organic carbon in the particulate form is estimated to 0.17 Gt (Ludwig et al. 1996, Cole et al. 2007).

The organic matter (OM) encountered in the aquatic systems is composed of a large variety of complex compounds resulting from the diversity of the natural processes of synthesis and degradation. One method used in the literature to classify OM is to separate the allochthonous organic matter from the autochthonous organic matter (Filella 2009). The autochthonous organic matter is formed exclusively in the water column and is composed by the residues of phytoplankton, algae and aquatic bacteria (Wetzel 2001). In natural aquatic media or in aquatic media with low anthropogenic inputs, allochthonous organic matter results from the degradation of higher plants by bacteria and fungi and transferred from soils to the river by rainwater (Filella 2009). However in most European rivers, allochthonous OM might result from human activities and might originate from domestic or industrial wastewater, from urban surface run-off (Micić et al. 2011).

Partie II – Variabilité spatiale et temporelle de la composition de la matière organique dans les matières en suspension de la Moselle

In rivers with high anthropogenic pressure, the run-off, industrial and domestic inputs bring organic and mineral micropollutants from which PAHs is an important and commonly studied family (Jeanneau et al. 2006; Qiao et al. 2014). Because those compounds are readily sorbed onto mineral particles, due to their low water solubility, and rather well preserved in aquatic media, they constitute relevant organic markers, and particularly for anthropogenic inputs.

One way to investigate the composition of organic matter and distinguish the sources in the aquatic media is the use of pyrolysis in combination with gas chromatography and mass spectrometry (Py-GC-MS). This group of techniques based on separation has the advantage to identify molecular markers, such as lignins, carbohydrates and fatty acids, permitting to characterize different organic contributions in soils, sediments, suspended matters and waters (Grasset et al. 2009; Micic et al. 2011; Bertrand et al. 2013; Jeanneau et al. 2014).

A classical analysis to decipher the different inputs of OM in water column consists in measurements of molecular-level lignin, either by extraction using cupric acid oxidation or by thermo-chemolysis coupled to gas chromatography-mass spectrometry (e.g. Hernes et al. 2008; Frazier et al. 2003). The molecular characteristics of these compounds can then inform on sources, on the land use, the nature of crops or on degradation level (Dalzell et al. 2005; Hernes et al. 2008). In particular cases, especially for small range watershed (few km²), such studies of lignin can decipher contributions from soil erosion and from river bank erosion (Jeanneau et al. 2014). Most of the papers reporting the study of lignin phenols concern DOM and only few papers deal with the molecular analysis of lignin compounds within suspended matters (POM) (Ward et al. 2015; Bianchi et al. 2007). Other compounds can also be studied in order to unravel the OM composition. Carbohydrates, such as polysaccharides are mainly used to reveal microbial contribution (Jeanneau et al. 2014, Grasset et al. 2009), however this family of compounds is scarcely reported in the study of river organic matter.

Partie II – Variabilité spatiale et temporelle de la composition de la matière organique dans les matières en suspension de la Moselle

The analysis of the lipidic extract by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) is a second way to perform source apportionment. Boëchat et al. (2014) used fatty acids from the lipidic fraction in order to evaluate the influence of human activity and land use on OM composition. They found that downstream of large cities, the fatty acid distribution was dominated by palmitic (C16:0) and stearic (C18:0) acids. Those compounds were described as fatty acids from treated and raw sewage (Quéméneur and Marty 1994; Réveillé et al. 2003). In a more extended study of POM composition, Medeiros et al. (2012) showed variations along the river. Upstream, terrestrial markers coming from higher plants were detected predominantly and sharply decreased downstream and were replaced by microbial markers. During high flow, significant amount of upstream markers were found downstream revealing the transport of terrestrial material downstream.

Most of the studies concerning molecular scale investigation of organic matter in rivers focus on dissolved organic matter DOM. However, in the aquatic media, POM acts as a carrier of pollutants such as metals (Bibby et Webster-Brown 2006; Hua et al. 2012) or organic chemicals (Ni et al. 2008), especially hydrophobic contaminants (Luo et al. 2009). POM also regulates aquatic metabolism (Cole 2013) and can act as a ligand for particle aggregation (Lartiges et al. 2001).

The few studies about POM generally focus on one single molecular group and most of the time deal with spatial considerations rather than temporal variations. Furthermore, the multi-molecular investigation of OM composition is mainly performed on small streams. For example, Medeiros et al. (2008) studied rivers with seasonal mean discharge ranging between 0.5 and 38 m³.s⁻¹.

One of the questions addressed in the following work concerns the ability of such molecular analyses to decipher distinct contributions in POM from a relatively large watershed, such as

Partie II – Variabilité spatiale et temporelle de la composition de la matière organique dans les matières en suspension de la Moselle

the Moselle River watershed (11 500 km²). The study of different families of organic compounds was dedicated to the identification of the origin of POM, and in particular to decipher natural and anthropogenic sources. The SPM samples reported in the present paper were fully characterized in terms of mineralogy, mineral geochemistry, grain size distribution (Le Meur et al. 2015). Mineralogical markers demonstrated that SPM were rather homogeneous along the Moselle River, with no drastic variations from one station to another, and suggested that soil erosion was the main particle provider. Hydrological conditions were shown to play a stronger influence on elemental composition of SPM. In this study, for the very first time, the results obtained from the detailed characterization of organic matter will be put against the previous conclusions on non-organic markers; such a combination of analytical methods was never reported in literature.

4.2 Material and methods

4.2.1 Study site

The present study takes place in the Moselle catchment situated in the northeastern of France (Fig. II-8), see also Le Meur et al. (2015). In order to evaluate the land use effect on the POM composition, we selected 10 stations along the Moselle River and four of its tributaries. Fig. II-8 and Table II-2 present the urbanized surfaces in the Moselle catchment using the Corine Land Cover layer (Corine Land Cover, 2006) and more details about the stations were provided in a previous paper dealing with mineralogy and mineral geochemistry of Moselle SPM (Le Meur et al. 2015). Among the 10 stations, Frouard (FRO) is the station selected to follow the water flow (Appendix 21) and season variations on SPM properties including the detailed characterization of POM. On Moselle River, the urbanization area is rather uniform with values ranging from 4.2 and 4.9 % from the most upstream station Flavigny (FLA) and the most downstream station Thionville (THI) (Table II-2). Among the selected stations, we

Partie II – Variabilité spatiale et temporelle de la composition de la matière organique dans les matières en suspension de la Moselle

considered that the station on the Fensch River (FLO in Florange) was a reference of highly urbanized stream, due to the high percentage of urbanized areas. The high level of contamination of Fensch waters was reported in previous publications (Jeanneau et al 2006, 2008, Montarges-Pelletier et al 2007) and is due to the past industrial activity for one part and to the occurrence of direct wastewaters inputs on a second part.

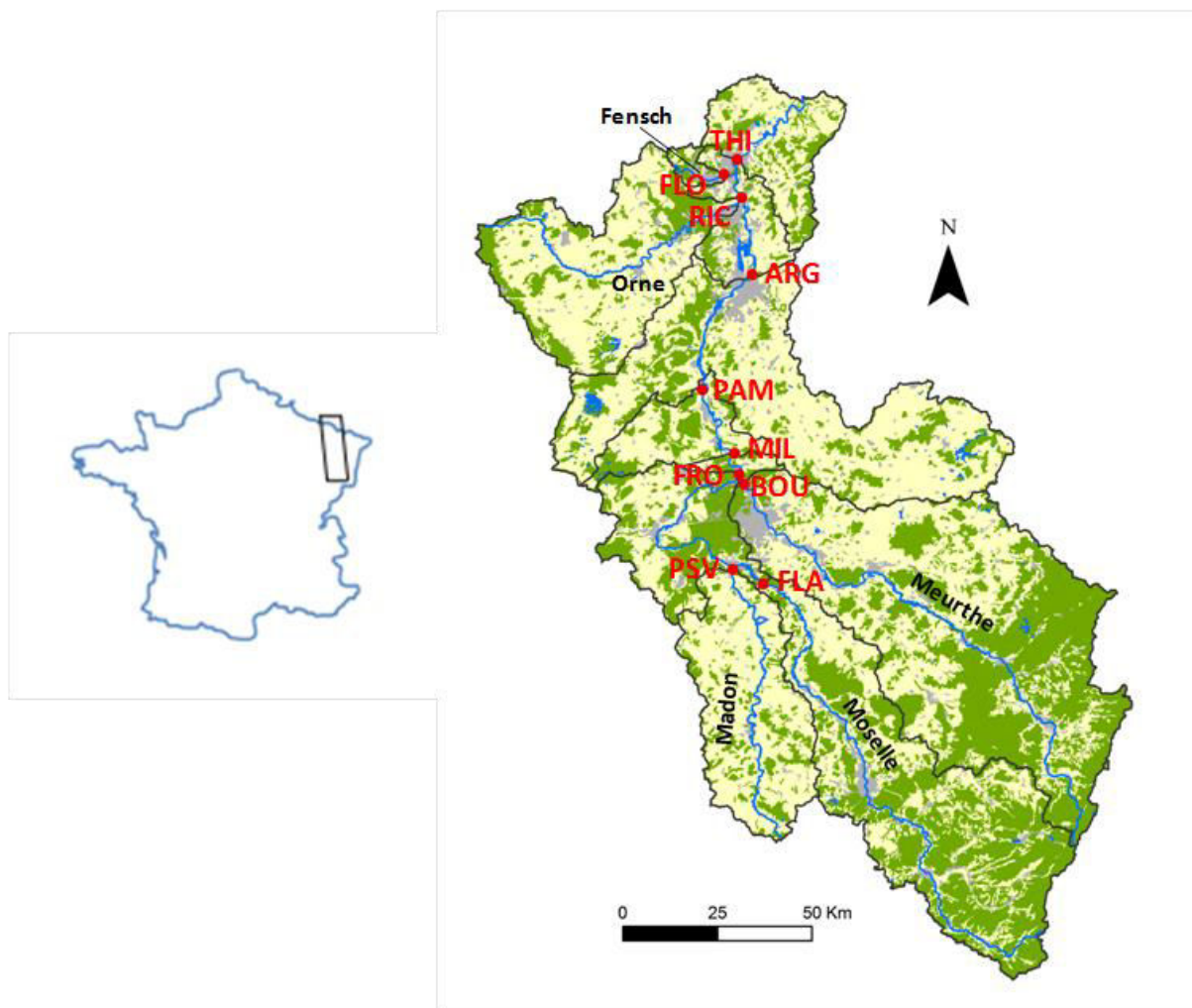


Figure II-8 Moselle River catchment showing the main rivers (blue); urbanized areas (grey), cultivated areas (yellow), and forest (green) (Corine Land Cover, 2006). This figure also shows sampling stations (red points). On Moselle River, from upstream to downstream: Flavigny (FLA), Frouard (FRO), Millery (MIL), Pont à Mousson (PAM), Argancy (ARG), Thionville (THI), on Madon River, Pont-Saint-Vincent (PSV), on Meurthe River, Bouxières aux dames (BOU), on Orne River, Richemont (RIC), and on Fensch River, Florange (FLO)

Partie II – Variabilité spatiale et temporelle de la composition de la matière organique dans les matières en suspension de la Moselle

Table II-2 Presentation of the different stations including the watershed surface area, the GPS coordinates, the urbanized area ratio $\frac{\text{Urbanized surface (\%)}}{\text{Catchment surface (\%)}}$, the cultivated area ratio, and the forest area ration (Corine Land Cover, 2006)

Code	Town	Description of sample site	Watershed surface area (km ²)	GPS coordinates	Urbanized area (%)	Cultivated area (%)	Forest (%)
FLA	Flavigny	Residential area	2013	6°11'19.5''E 48°34'11.7''N	6.0	38.3	55.3
PSV*	Pont Saint Vincent	Agricultural catchment	1036	6°06'21.6''E 48°36'02.1''N	3.0	77.2	19.8
FRO	Frouard	Upstream the junction with Moselle River	3768	6°08'11.8''E 48°46'30.4''N	6.1	49.1	43.6
BOU*	Bouxières aux dames	Downstream the Nancy city	3055	6°08'58.5''E 48°45'22.7''N	6.7	43.7	49.3
MIL	Millery	Residential area	6830	6°07'37.0''E 48°48'53.1''N	6.2	47.1	46.5
PAM	Pont à Mousson	Downstream the city limits	7209	6°02'39.0''E 48°56'06.1''N	6.1	47.6	45.9
ARG	Argancy	Downstream Metz city	9213	6°11'59.9''E 49°08'38.6''N	6.0	52.5	40.9
RIC*	Richemont	Downstream the city limits	1276	6°10'23.5''E 49°16'48.6''N	6.0	67.0	26.5
FLO*	Florange	Industrial catchment	59	6°08'05.4''E 49°19'55.2''N	33.0	22.2	44.9
THI	Thionville	In the Thionville city	10882	6°10'26.4''E 49°21'30.6''N	6.7	53.9	38.7

PSV Madon, BOU Meurthe, RIC Orne, FLO Fensch

*Stations on four Moselle tributaries, Madon, Meurthe, Orne, Fensch

Partie II – Variabilité spatiale et temporelle de la composition de la matière organique dans les matières en suspension de la Moselle

4.2.2 Sampling procedure

SPM samples were collected between October 2012 and March 2015 (Table II-3). For the collection of SPM, river waters were pumped and sent to a continuous flow field centrifuge (CEPA Z-41 20000 RPM, equivalent 17000 g). The flow rate was set to 600 L.h⁻¹. In order to collect high amounts of SPM (between 7 and 70 g of dried sample, depending on the water turbidity), the field centrifuge was run between 2 and 4 h for a given sampling campaign. The centrifugation performance was checked during the whole sampling operation by measuring turbidity and grain size distribution of raw waters entering the centrifuge bowl and coming out waters. The size cut-off of retained particles is approximately 3 µm and was checked with laser diffraction analysis of centrifuge input and output at different times during the field centrifugation (Laser diffractometer SYMPATEC).

SPM were gently recovered from the Teflon plates covering the internal surface of the centrifuge bowl, immediately frozen and freeze-dried.

4.2.3 Thermal analyses, organic matter content

Thermogravimetry (TG) and Differential Scanning Calorimetry (DSC)

Thermal analyses were performed using a Setaram Labsys Evo 1600 Thermogravimetry - Differential Scanning Calorimeter (TG-DSC) at SOLEIL facilities (Gif sur Yvette, France). Samples (30 mg) were placed in a alumina crucible with an identical and empty crucible used as the reference, and heated from ambient to 1000 °C at 5 °C min⁻¹ under an oxidizing atmosphere (flow rate of 20 mL min⁻¹) of synthetic air (20% O₂ and N₂ balance). The data heat flow was corrected from the data of the standard measurement (measurement without sample).

Partie II – Variabilité spatiale et temporelle de la composition de la matière organique dans les matières en suspension de la Moselle

Station	FLA	PSV (Ma)	PSV (Ma)	FRO	FRO	FRO	FRO	FRO	FRO	FRO	FRO
Date	16/10/2012	29/11/2012	20/12/2012	27/11/2012	17/12/12	19/06/2013	17/07/2013	16/10/2013	08/11/2013	18/12/2013	15/01/2014
Water discharge ($m^3.s^{-1}$)	71	7	28	82	397	35	15	394	198	36	104
Turb. (NTU)	3.5	7.7±0.2	43.5±1.0	2.8±0.2	85.0±3.6	5.2±0.8	3.7±0.6	27.5±3	20.9±0.2	3±0.3	6.17±0.05
SPM ($mg.L^{-1}$)	2.9*	8.8±1.7	46.4±5.0	2.1*	90.2±6.4	6.2±0.3	3.1±0.7	29.6*	22.3*	5.6±1.7	3.65±0.82
Station	FRO	FRO	BOUX (Me)	MIL	PAM	PAM	ARG	RICH (O)	FLO (F)	THI	
Date	19/02/2014	16/10/2014	15/05/2015	16/10/2012	20/11/2012	06/02/2013	13/11/2012	30/04/2013	09/10/2012	06/12/2012	
Water discharge ($m^3.s^{-1}$)	124	44	35	136	81	475	171	8	1	200	
Turb. (NTU)	32.9±1.8		6.0	4.6	3.8	37.2±1.2	19.2	1.4	4.7	7.1±0.6	
SPM ($mg.L^{-1}$)	16±3.9		5.9±1.7	4.1*	3.2*	36.2±6.0	20.4*	3.0±0.7	4.2*	7.5±0.1	

Table II-3 Water discharge ($m^3.s^{-1}$), turbidity (NTU), and SPM concentration ($mg.L^{-1}$) in Moselle catchment (Hydro Eau France, 2015); * means that SPM concentration was extrapolated from turbidity values; River water discharge data were taken from the hydrometric station in Toul for FLA and FRO, in Pulligny for PSV, in Custine for MIL, PAM and ARG, in Rosselange for RIC, in Knutange for FLO, and in Hagondange for THI; Ma refers to Madon River, Me to Meurthe River, O to Orne River, and F to Fensch River

Partie II – Variabilité spatiale et temporelle de la composition de la matière organique dans les matières en suspension de la Moselle

4.2.4 Organic molecular characterization

Lipidic OM was extracted using dichloromethane (DCM) with an automatic extractor (Dionex ASE 350) at 100 °C and 10^6 Pa. In order to avoid spectrometer damage due to the presence of elemental sulfur, it was removed with the addition of metallic Cu. The insoluble fraction was analyzed with on-line thermochemolysis coupled to a gas chromatograph-mass spectrometer (TMH-GC-MS) using tetramethylammonium hydroxide (TMAH). The solvent-extracted SPM were mixed with solid TMAH in excess (1:5 wt. %) (Hatcher & Clifford 1994). An aliquot of 10-15 mg of this mixture was placed into a quartz tube and the THM-GC-MS analysis was carried out with a Hewlett Packard 6890 Series, using a split/splitless injector, coupled to a Hewlett Packard 5972 mass spectrometer. On-line flash pyrolysis at 620 °C was performed with a CDS 2000 Pyroprobe for 15 s. Pyrolysis products were separated on a DB 5-MS 60 m x 0.25 mm column. Samples were injected in splitless mode at 300 °C. The oven was cooled to 0 °C (held 0.5 min) by injecting liquid CO₂ and was programmed to 40 °C (held 10 min) at 45 °C/min, then to 315 °C (held 10.5 min) at 5 °C/min. Pyrolytic fragments were identified from their GC retention time and their mass spectra by comparison with Wiley mass spectra library. The identifications were also carried out with the comparison of published mass spectra of pyrolysis products (Challinor 1995; Mason et al. 2012). A semi-quantification was applied for each sample. The peak area of the selected m/z for each compound was integrated and corrected by a mass spectra factor. The proportion of each compound class was calculated by dividing the sum of the areas of the compounds in this class by the sum of the peak areas of all analyzed compounds multiplied by 100. Eight lignin phenols were selected to describe the lignin composition, six permethylated deoxy aldonic acids (glucose, mannose, galactose, xylose, rhamnose and fucose) to describe polysaccharides. The distribution of the fatty acids

Partie II – Variabilité spatiale et temporelle de la composition de la matière organique dans les matières en suspension de la Moselle

was also used (from n-C6 to n-C26).

The organic extracts were also analyzed for their PAC and sterol content. PACs and sterols were analyzed separately. Only PACs were quantified using internal standards. Four perdeuterated PAHs were added to the extract (naphthalene D₈, acenaphthene D₁₀, chrysene D₁₂, perylene D₁₂). In addition, four oxygenated-PACs (O-PACs) and nitrogenous-PACs (N-PACs) were added (Quinoline D₇, Anthraquinone D₈, dibenzofurane D, 9H and Fluorenone D₈). PACs are expressed in µg/g of dry SPM.

Sterols were analyzed qualitatively after derivatization using N,O-bis(trimethylsilyl)trifluoroacetamide (BSTFA + TMCS). PAC quantifications were performed using gas chromatography–mass spectrometry (GC–MS) with a GC-2010 plus (Shimadzu) instrument equipped with a DB 5–MS column (60 x 0.25 mm) coupled to a QP2010 Ultra (Shimadzu) mass spectrometer operated in SIM mode. Samples were injected in split mode (split ratio 1:5) at 300 °C. The GC oven temperature was programmed from 70 °C (held 2 min) to 130 °C at 15 °C/min, then from 130 °C to 315 °C (held 2 min) at 4 °C/min.

4.3 Results

4.3.1 Thermal analysis results, organic matter content

The organic matter content in SPM was estimated from the Differential Scanning Calorimetry curves and the Thermal Gravimetry curves (see appendix A2). Indeed, in the 180-460 °C range, weight loss is essentially due to the exothermic combustion of organic matter. OM contents in SPM vary from 6 % to 12.6 %, excepted for SPM from Florange station which contain 22% of organic matter (Appendix A2). Those values were plotted against water discharge (Fig. II-9) and showed a slight decrease with the increase of water level. This slight decrease could be explained by the relative increase of lithogenic contribution in SPM (see

Partie II – Variabilité spatiale et temporelle de la composition de la matière organique dans les matières en suspension de la Moselle

also Le Meur et al. 2015).

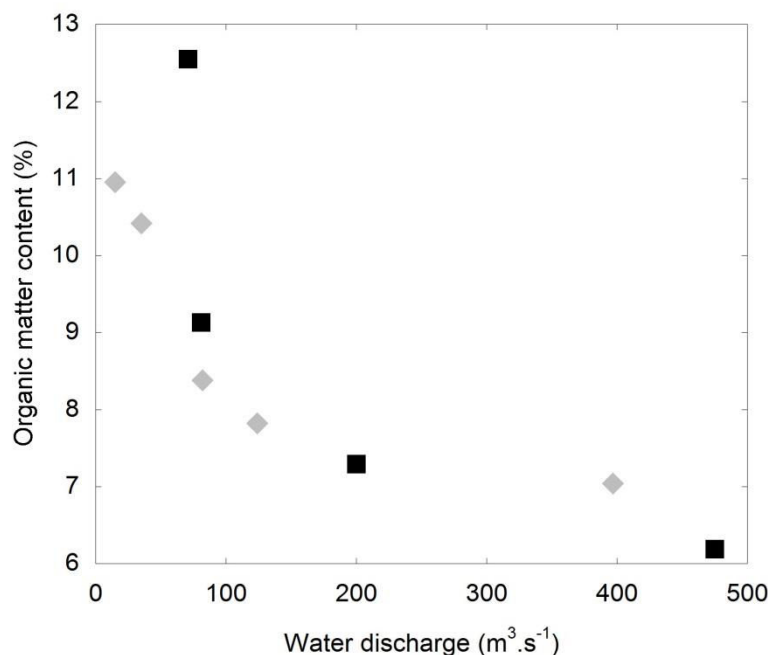


Figure II-9 Evolution of organic matter content in Moselle SPM (estimated from DSC and TG curves (see supplementary material A2); Black squares figure all the SPM samples, grey diamonds figure SPM samples from Frouard station

4.3.2 Macromolecular investigations

Methylated fatty acid distributions

Fatty acids were one of the compound families analyzed in Moselle SPM samples. Indeed, fatty acids can inform about organic matter sources and in particular, allow distinguishing natural from anthropogenic organic matter. In order to appreciate the level of variability of these compounds within SPM, four samples were selected to discuss the spatial influence. Figure II-10 displays the fatty acid distribution for samples collected in a same time period (November 2012), from upstream to downstream, Flavigny (FLA), Frouard (FRO) and Pont-à-Mousson (PAM). The fatty acid distribution obtained for FLO sample (our urban reference)

Partie II – Variabilité spatiale et temporelle de la composition de la matière organique dans les matières en suspension de la Moselle

was also plotted.

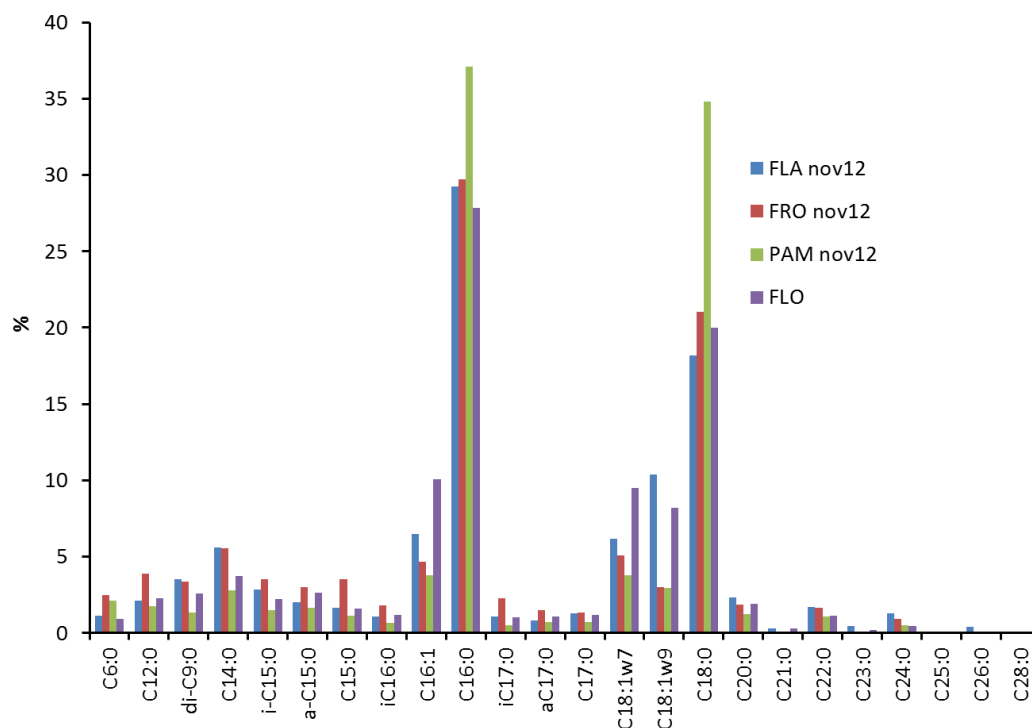


Figure II-10 Composition of fatty acids in Moselle SPM for samples collected in November 2012 on four different stations Flavigny (FLA), Frouard (FRO), Pont-a-Mousson (PAM) and for Florange sample

The distributions of fatty acids in those SPM samples were very similar from one sample to another. Indeed, n-C6 to n-C26 alkanolic acids were observed in all SPM and the distribution shows a strong even-over-odd carbon number predominance. The composition of fatty acids in SPM was clearly dominated by palmitic acid (C16:0) and stearic acid (C18:0). However, slight variations of fatty acid distribution could be observed from one station to another. Indeed, at the downstream station PAM, the palmitic and stearic acids appeared relatively more abundant whereas their respective contributions appeared weakened for the most upstream station in Flavigny. SPM sample collected in Florange (FLO, Fensch River), displayed relatively higher contribution of C16:1, C18:1 ω 7 and C18:1 ω 9 (oleic acid). Due to the highly urbanized context, and the occurrence of several dozens of direct wastewater inputs

Partie II – Variabilité spatiale et temporelle de la composition de la matière organique dans les matières en suspension de la Moselle

in the Fensch River¹, Florange sample was expected to display a drastic different fingerprint in terms of fatty acids. The distribution on figure II-10 evidenced a fatty acid profile rather close to those of Moselle SPM. The main differences occurred for C16:1, C18:1 ω 7 and C18:1 ω 9. Sewage waters or domestic waters can be fingerprinted by branched iso and anteiso i-C15:0 and a-C15:0, C16:1, C18:1 ω 7 as they can significantly contribute in domestic sludges (Jardé et al. 2007). C18:1 ω 9 as a major component of human feces (William et al. 1960) is also commonly found in water. Thus to compare the different samples and evidence an eventual contribution of urban wastewaters, the fatty acids distribution was analyzed through the ratio SEW+, defined as $\Sigma (i\text{-C15:0}+a\text{-C15:0}+C16:1+C18:1\omega7+C18:1\omega9)/(\Sigma \text{FA})$, as those FA compounds C16:1, C18:1 ω 7, C18:1 ω 9 dominated the FLO samples. Figure II-11 reports this ratio as a function of water discharge for all samples.

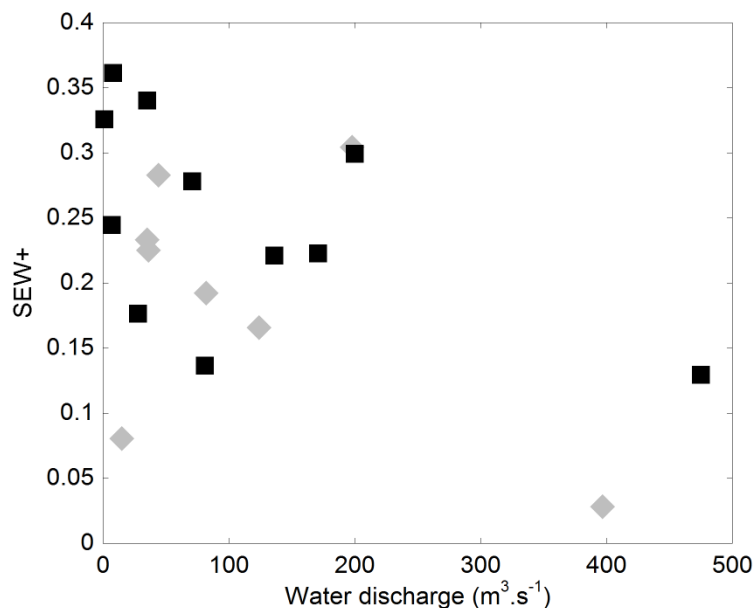


Figure II-11 $\Sigma(a\text{-C15:0}+i\text{-C15:0}+C16:1+C18:1\omega7+C18:1\omega9)/(\Sigma \text{FA})$ versus water discharge ($\text{m}^3.\text{s}^{-1}$); black squares figure all the SPM samples, grey diamonds figure SPM samples from Frouard station

¹ Personal communication from Ali FALL, in charge of Hydrology department of the CAVF (Fensch Valley cities network, communauté d'agglomération du Val de Fensch)

Partie II – Variabilité spatiale et temporelle de la composition de la matière organique dans les matières en suspension de la Moselle

The general trend was a decrease of the ratio with water discharge, which was relevant with the higher contribution of meteoric waters and run-off waters from the whole watershed with the increase of regime flow. However, for water discharge between 1 and 200 m³.s⁻¹, there was no logical evolution of this ratio, which seemed to be poorly informative to trace SPM sources in this water discharge range.

Permethylated deoxy aldonic acids derived from carbohydrates

Series of permethylated deoxy aldonic acids were identified on the basis of the predominant m/z129 fragment ion in their mass spectra in all samples from Moselle catchment. Those compounds are assigned to methylated carbohydrate derivatives (Fabbri et al. 1996; Mason et al. 2012). In all the samples the most abundant permethylated deoxy aldonic acid was glucose followed by galactose, xylose, rhamnose and fucose. These five polysaccharides are present in different proportions in the living organisms and can be used to differentiate sources (Grasset et al. 2009). Glucose is present in most of living organisms and in higher level in vascular plants (Grasset et al. 2009). Mannose is present in higher proportion in gymnosperms than angiosperms (Cowie and Hedges 1984). Conversely, xylose is produced in higher proportion by angiosperms than by gymnosperms (Wicks et al. 1991). Fucose is rarely observed in vascular plants but is present in higher proportion in some bacteria (Cowie and Hedges 1984). The ratio $\Sigma\text{xylose}/\Sigma\text{carbo}$ was used in order to trace the SPM sources. Concerning the spatial variability, this ratio was relatively constant for the stations Flavigny (0.22), Frouard (0.27), Pont à Mousson (0.27) and Florange (0.33). However, the values of the ratio increased with the water discharge (Fig.II-12).

Partie II – Variabilité spatiale et temporelle de la composition de la matière organique dans les matières en suspension de la Moselle

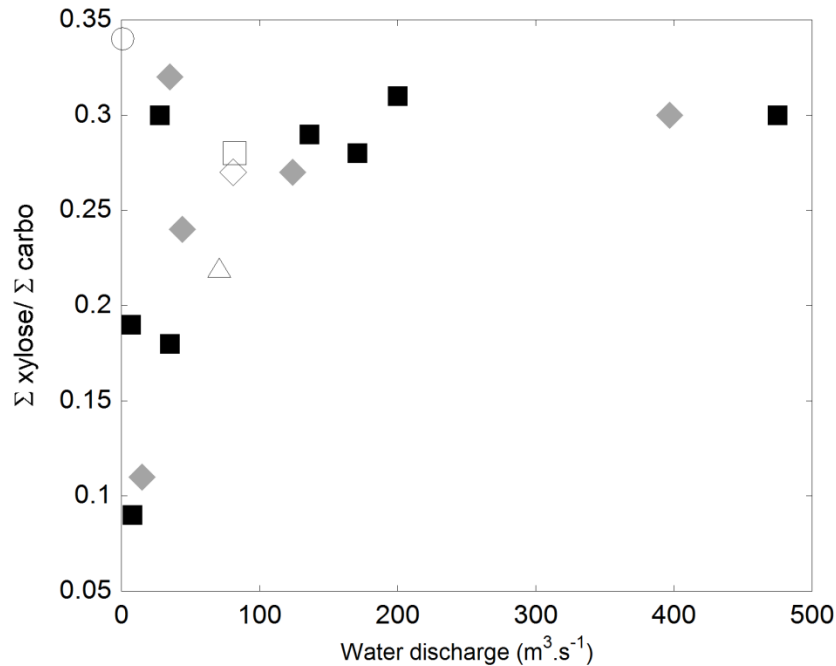


Figure II-12 $\Sigma xylose/\Sigma carbo$ versus water discharge ($m^3.s^{-1}$) for the Moselle catchment samples. Grey diamonds refers to Frouard samples and black squares refers to Moselle, Madon, Orne and Fensch samples; empty triangle refers to FLA station, empty square refers to FRO-nov12 sample, empty diamond refers to PAM-nov12 sample and empty circle refers to FLO sample

The ratio $\Sigma fucose/\Sigma carbo$ was higher for Florange SPM (0.10), FRO nov13 (0.12) and FRO dec13 (0.15) than for the other stations such as Flavigny (0.05) (Fig. II-13). FLO station is characterized by high organic matter content and the station is located close to a WWTP suggesting high microbial activity. This ratio plotted against water discharge did not show clear trends. However, the highest values for this ratio were encountered for relatively low flow periods (FLO, FRO nov13, FRO dec13).

Partie II – Variabilité spatiale et temporelle de la composition de la matière organique dans les matières en suspension de la Moselle

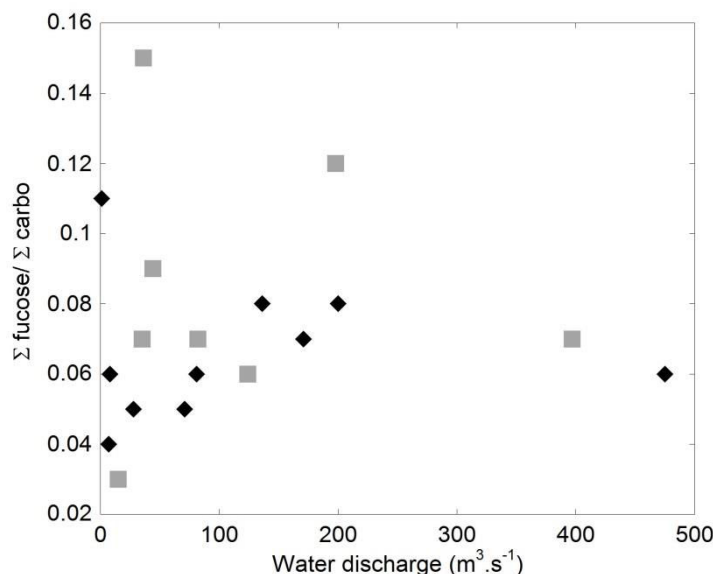


Figure II-13 $\Sigma \text{fucose} / \Sigma \text{carbo}$ versus water discharge ($\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) for the Moselle catchment samples. Grey square refers to Frouard samples and black diamonds refers to Moselle, Madon, Orne and Fensch samples

Lignin-derived compounds

As for fatty acids and polysaccharides, the thermochemolysis of SPM produced a series of lignin-derived methylated monomers. These phenol compounds were semi-quantified and sorted in three distinct groups, vanillyl, syringyl and cinnamyl. Phenols of the vanillyl group are ubiquitous in vascular plants (gymnosperms, angiosperms and non-woody plants), cinnamyl group is supposed to evidence the contribution of non-woody plants and the phenols of the syringyl groups are coming exclusively from angiosperms (Jex et al 2014). The molecular ratios cinnamyl/vanillyl (C/V) was calculated following the methods from Hedges & Mann (1979) as it is commonly used in order to characterize the lignin composition in soils (Grasset et al. 2009), in sediments (Bertrand et al. 2013) and in dissolved and particulate fractions of the water column in rivers (Dalzell et al. 2005; Hernes et al. 2008; Ward et al. 2015). The ratio of cinnamyl to vanillyl phenols (C/V) is consistently higher in macrophyte

Partie II – Variabilité spatiale et temporelle de la composition de la matière organique dans les matières en suspension de la Moselle

and grass-derived plant tissues relative to woody tissues making C/V a useful ratio to differentiate between the different vegetation types in the watershed.

Table II-4 presents the C/V ratio for all the SPM samples in the Moselle watershed. When we consider the samples Flavigny, Frouard nov12 and Pont-à-Mousson nov12 which were sampled in the same range of regime flow, the C/V ratio was higher at Flavigny (0.58) than at Frouard (0.44). The C/V ratio at Pont-à-Mousson was 0.49. This ratio C/V was also tested against the regime flow for Frouard samples (Fig.II-14). The values of C/V ratio showed a slight decrease with the increase of regime flow except for Frouard nov13 (C/V = 0.68).

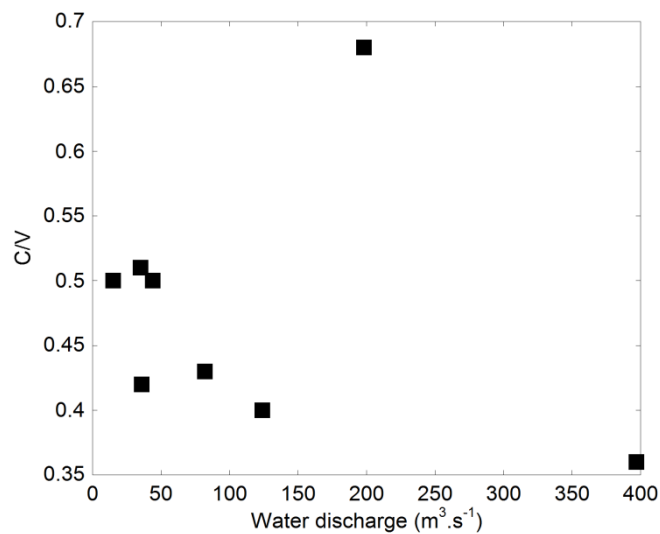


Figure II-14 C/V ratio versus water discharge ($m^3.s^{-1}$) for the Frouard samples

Supplementary ratios were used to investigate the lignin freshness. Indeed, the degradation of lignin compounds can be inferred from an increase in the total acid phenols relative to the total aldehyde phenols. The main agents responsible for lignin degradation are fungi in particular white-rot fungi, initiating break down of the lignin (Kuzyakov 2010). The bacteria act as secondary consumers (Huang et al. 2013). Incubation experiments conducted on wood samples and fungi produced an increase in the acid/aldehyde ratios of the vanillyl ($Ad/Al_{(v)}$)

Partie II – Variabilité spatiale et temporelle de la composition de la matière organique dans les matières en suspension de la Moselle

and syringyl ($Ad/Al_{(s)}$) type of monomers (Otto and Simpson 2006). Hence, high values of these ratios can be explained by high degradation of lignin. The values of $Ad/Al_{(v)}$ in the watershed varied between 1.36 and 2.96 (Table II-4) indicating different states of lignin freshness. In the Moselle River, for SPM collected in Frouard, the $Ad/Al_{(v)}$ ratio slightly increased with water discharge, suggesting the contribution of more degraded lignin during flood events. Looking at the spatial variability, the SPM collected in Madon and Meurthe Rivers, respectively at PSV and BOU stations, displayed lower values for this ratio, suggesting that the lignin freshness or lignin degradation level could be influenced by the Strahler order of the stream and/or by the land use.

Station	Q ($m^3.s^{-1}$)	C16:1/C16:0	C/V	Ad/Al (v)
FLA	71	0.22	0.58	2.12
PSV* nov12	7	0.15	0.49	1.45
PSV* dec12	28	0.10	0.33	1.59
FRO jul13	15	0.36	0.50	1.38
FRO jun13	35	0.17	0.65	1.77
FRO dec13	36	0.24	0.42	1.44
FRO oct14	44	0.46	0.51	1.87
FRO nov12	82	0.16	0.44	1.86
FRO fev14	124	0.14	0.40	1.86
FRO nov13	198	0.61	0.68	2.96
FRO dec12	397	0.06	0.36	2.04
BOU	35	0.60	0.47	1.72
MIL	136	0.44	0.52	1.77
PAM nov12	81	0.10	0.49	2.24
PAM fev13	475	0.08	0.92	2.7
ARG	171	0.25	0.42	1.36
FLO	1	0.36	0.38	1.87
RIC	8	0.63	1.12	2.5
THI	200	0.34	0.34	1.76

Table II-4 Water discharge ($m^3.s^{-1}$), C16:1/C16:0 ratio, C/V and Ad/Al(v) ratios for the different samples from Moselle River watershed

Partie II – Variabilité spatiale et temporelle de la composition de la matière organique dans les matières en suspension de la Moselle

4.3.3 Lipidic fraction

Sterol composition

The sterol family was composed of the 5 β -Cholestan-3 β -ol (Coprostanol), the Choles-5-en-3 β -ol (cholesterol) the 24-Ethylcholest-5-en-3 β -ol (sitosterol), the 24-Ethyl-5 β cholestan-3 α -ol (24-Ethylepicoprostanol), the 24-Ethyl-5 β -cholestan-3 β -ol (24-Ethylcoprostanol), 24-Ethylcholesta-5.22E-dien-3 β -ol (Stigmasterol), the 24-Methylcholest-5-en-3 β -ol (Campesterol), 24-Ethyl-5 α -cholestan-3 β -ol (Sitostanol), the 24-Ethyl-5 α -cholesta-22E-dien-3 β -ol (Stigmastanol), the 24-Methyl-5 α -cholestan-3 β -ol (Campestanol), the 5 α -Cholestan-3 β -ol (Cholestanol), the 5 β -Cholestan-3 α -ol (Epicoprostanol). Among the twelve sterols observed in the SPM samples, the discussion is focused on coprostanol and cholesterol as they were the main sterols encountered.

Coprostanol comes from the degradation of cholesterol by bacteria activity in the digestive system of sheep, cattle, pigs, cats and humans (Leeming et al. 1996), is the main sterol encountered in human feces (60% of the steroids, MacDonald et al. 1983) and thus is often used as a waste water treatment plant (WWTP) marker (Hatcher & McGillivray 1979). Cholesterol is a ubiquitous compound and can be encountered in both vegetal and animal kingdoms.

Different ratios can be used in order to identify any contamination in river waters. For example, values of the coprostanol/cholesterol (Cop/Chol) ratio higher than 0.5 are characteristic of human feces (Grimalt et al. 1990; Fattore et al. 1996; Reeves and Patton. 2005). In Moselle catchment, the values obtained for this ratio varied between 0.2 and 2.94. In most of the cases, the ratio was higher than 0.5 indicating the predominance of coprostanol (Table II-5). During summer and low flow regime (FRO jun13, FRO jul13, 35 m³.s⁻¹ and 15 m³.s⁻¹ respectively), the Cop/Chol ratio was low showing the strong terrestrial and/or an

Partie II – Variabilité spatiale et temporelle de la composition de la matière organique dans les matières en suspension de la Moselle

autochthonous contribution of steroids. The Cop/Chol ratio increased with flow regime indicating that waste water was directly discharged in the Moselle River. Only two samples (FRO-jun13 and FRO-jul13) showed ratio values of 0.2, due to a higher contribution in cholesterol. The use of $C29/C27_{(ST)}$ can also be used in order to evaluate the proportion of allochthonous and autochthonous organic matter (Nishimura & Koyama 1977). Indeed, higher plants synthesize a C29 sterol, the β -sitosterol (Huang & Meinschein 1976) whereas C27 sterols have essentially an aquatic origin (Huang & Meinschein 1976). The values of $C29/C27_{(ST)}$ ratio increased with regime flow indicating higher autochthonous OM during low flow regime. In June and July, the temperature of the water was high (25°C), enhancing the autochthonous production. Thus, the predominance of cholesterol could also be interpreted by high autochthonous production from algae organisms.

Sample, station and sampling date	Coprostanol/Cholesterol	$C29/C27_{(ST)}$	Flow regime $m^3.s^{-1}$
FLA nov12	2.05	1.29	71
PSV nov 12	1.47	1.22	7
FRO nov 12	2.58	0.79	82
FRO jun13	0.21	0.28	35
FRO jul13	0.24	0.69	15
FRO oct 13	0.92	1.39	394
FRO feb14	1.14	1.49	124
MIL oct12	1.97	0.91	136
BOU mar15	2.41	0.99	35
PAM nov12	1.26	0.72	81
PAM feb 13	2.90	1.12	475
ARG nov12	1.03	1.22	171
FLO oct12	2.90	0.46	1
THI dec12	2.06	1.02	200

Table II-5 Ratio Coprostanol/Cholesterol calculated on the basis of the peak area of each product for the different Moselle catchment SPM

FLO station displayed the highest Cop/Chol ratio (2.9). This value could be related to the waste water treatment Plant (WWTP) located upstream the sampling site on the Fensch River.

Partie II – Variabilité spatiale et temporelle de la composition de la matière organique dans les matières en suspension de la Moselle

The ratio was also high at BOU (2.4), at PAM (2.9) and at FRO (2.58 for November 12). BOU and PAM stations were downstream of the WWTP of Nancy and Pont-à-Mousson cities respectively.

Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH) composition

The 16 PAHs listed by the US-EPA were quantified and some ratios were calculated in order to have an overview of the PAH contamination through the catchment (Table II-6). The sum of 8 PAH concentrations in the SPM from Moselle catchment ranged between 2.3 and 7.7 $\mu\text{g.g}^{-1}$. All the samples displayed lower 8 PAH concentrations than the regulatory value of 8.649 $\mu\text{g.g}^{-1}$ defined by the European legislation (recommended concentration to evaluate the quality of sediments and SPM in continental waters). The distribution of PAHs in SPM was dominated by heavy aromatic hydrocarbons (HMW-PAHs) from fluoranthene (Flt) to benzo(ghi)perylene (Bghi) (Table II-6). Indeed, the contribution of 4 to 6 ring PAHs accounted for 69 to 91% of the total PAHs concentration. The dominant PAH in all the stations was fluoranthene.

The sum of 16 PAHs quantified in the SPM did not show clear spatial trends in the Moselle catchment. No clear increase of PAHs content could be observed for samples collected in the vicinity of highly urbanized areas (FLO station for example).

Partie II – Variabilité spatiale et temporelle de la composition de la matière organique dans les matières en suspension de la Moselle

	FLA	PSV nov 12	PSV dec12	FRO juil13	FRO jun13	FRO dec13	FRO jan14	FRO oct14	FRO fev14	FRO nov13	FRO oct 13	BOU	MIL	PAM nov 12	PAM fev13	ARG	RIC	FLO	THI
Naphtalene (Na)	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.08	0.11	0.00	0.00	0.17	0.25	1.06	0.00	0.00	0.00	0.00	0.19	0.00	0.02
Acenaphtylene (Acy)	0.18	0.21	0.18	0.11	0.16	0.21	0.46	0.18	0.00	0.44	0.00	0.17	0.39	0.14	0.12	0.12	0.21	0.14	0.10
Acenaphthene (Ace)	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.06	0.08	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Fluorene (F)	0.00	0.00	0.00	0.03	0.00	0.08	0.11	0.00	0.02	0.12	0.22	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Phenanthrene (P)	0.23	0.25	0.21	0.17	0.20	0.34	0.48	0.22	0.14	0.32	0.43	0.23	0.34	0.28	0.25	0.22	0.24	0.25	0.14
Anthracene (A)	0.00	0.18	0.13	0.09	0.12	0.19	0.31	0.21	0.09	0.32	0.00	0.16	0.41	0.12	0.10	0.09	0.20	0.11	0.00
Fluoranthene (Fl)	0.70	0.80	0.77	0.46	0.63	0.57	0.88	0.71	0.41	0.61	0.66	0.70	0.71	0.73	0.73	0.58	0.52	0.65	0.41
Pyrene (Py)	0.60	0.63	0.54	0.39	0.49	0.40	0.61	0.59	0.35	0.53	0.87	0.55	0.23	0.61	0.51	0.42	0.42	0.50	0.28
Benz[a]anthracene (BaA)	0.33	0.41	0.38	0.27	0.33	0.30	0.45	0.45	0.23	0.34	0.22	0.44	0.29	0.36	0.37	0.28	0.33	0.34	0.18
Chrysene (Ch)	0.27	0.35	0.31	0.24	0.30	0.22	0.34	0.37	0.20	0.27	0.00	0.37	0.44	0.29	0.36	0.21	0.29	0.29	0.16
Benzo[b]fluoranthene (BbF)	0.48	0.81	0.52	0.49	0.65	0.29	0.43	0.62	0.41	0.49	0.37	0.65	0.56	0.55	0.66	0.41	0.49	0.72	0.32
Benzo[k]fluoranthene (BkF)	0.21	0.26	0.25	0.17	0.22	0.19	0.30	0.43	0.15	0.34	0.00	0.41	0.00	0.23	0.22	0.17	0.33	0.24	0.13
Benzo[a]pyrene (BaP)	0.59	0.30	0.60	0.38	0.54	0.14	0.17	0.42	0.31	0.28	0.39	0.38	1.39	0.56	0.46	0.34	0.24	0.00	0.31
Indeno[1,2,3-cd]pyrene (Ind)	0.46	0.52	0.45	0.37	0.45	0.15	0.22	0.38	0.30	0.32	0.29	0.34	0.74	0.23	0.43	0.32	0.27	0.47	0.16
Dibenzo(ah)anthracene (DahA)	0.11	0.10	0.10	0.08	0.11	0.00	0.00	0.09	0.06	0.07	0.00	0.08	0.00	0.00	0.00	0.08	0.00	0.10	0.00
Benzo[ghi]perylene (BghiP)	0.36	0.43	0.37	0.32	0.38	0.12	0.18	0.30	0.22	0.26	0.26	0.27	0.94	0.37	0.34	0.26	0.24	0.41	0.00
Σ16PAHs	4.69	5.33	4.95	3.67	4.71	3.33	5.12	4.98	2.96	4.88	3.95	5.79	7.66	4.47	4.66	3.61	3.97	4.36	2.29
Σ8PAHs	2.80	3.30	3.07	2.28	2.98	1.73	2.59	3.08	1.87	2.78	2.21	3.96	4.74	2.78	2.94	2.17	2.48	2.59	1.35
An/178	0.00	0.42	0.37	0.36	0.36	0.36	0.39	0.48	0.39	0.50	0.00	0.41	0.55	0.30	0.29	0.30	0.46	0.31	0.00
BaA/228	0.54	0.54	0.55	0.53	0.53	0.58	0.57	0.55	0.54	0.56	1.00	0.55	0.40	0.55	0.51	0.57	0.53	0.54	0.53
Fl/202	0.54	0.56	0.58	0.54	0.56	0.59	0.59	0.55	0.54	0.54	0.43	0.56	0.75	0.55	0.59	0.58	0.55	0.56	0.59
% of LMW	9.11	12.04	10.91	11.33	10.43	28.67	30.26	12.11	8.52	28.20	22.88	27.94	17.64	12.01	10.22	12.19	21.42	11.95	11.99
% of HMW	90.89	87.96	89.09	88.67	89.57	71.33	69.74	87.89	91.48	71.80	77.12	72.06	82.36	87.99	89.78	87.81	78.58	88.05	88.01
OPAC																			
Dibenzofuran	0.00	0.00	0.00	0.04	0.00	0.10	0.13	0.00	0.02	0.00	0.23	0.00	0.17	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
9H-fluorenone	0.00	0.00	0.00	0.04	0.00	0.28	0.50	0.00	0.02	0.65	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.37	0.00	0.00
Perinaphtenone	0.00	0.19	0.00	0.13	0.00	0.00	0.00	0.00	0.30	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.12	0.27	0.00	0.00
Anthraquinone	0.14	0.20	0.15	0.16	0.11	0.62	1.43	0.17	0.07	4.00	0.00	0.22	0.00	0.13	0.13	0.11	0.00	0.12	0.11
Cyclopenta(def)phenanthrene	0.00	0.12	0.10	0.05	0.07	0.30	0.63	0.00	0.05	0.19	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.07	1.32	0.00	0.00
Methylanthracene-9,10-dione	0.00	0.10	0.00	0.07	0.06	0.00	0.00	0.00	0.04	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.10	0.00	0.00
Benzo(a)fluorenone	0.00	0.19	0.13	0.09	0.12	0.00	0.00	0.00	0.08	0.00	0.00	0.00	0.00	0.14	0.11	0.10	1.18	0.13	0.09
Benzanthrone	0.00	0.16	0.12	0.11	0.12	0.05	0.07	0.07	0.07	0.13	0.00	0.00	0.88	0.00	0.00	0.08	0.00	0.12	0.09
Benzoanthracenedione	0.00	0.13	0.11	0.11	0.10	0.00	0.00	0.12	0.07	0.11	0.00	0.09	1.11	0.00	0.00	0.08	0.10	0.11	0.08
Naphtacene-5,12-dione	0.00	0.00	0.00	0.06	0.07	0.00	0.00	0.00	0.03	0.00	0.00	0.06	0.00	0.00	0.00	0.00	0.08	0.00	0.00
Benzo(cd)pyrenone	0.00	0.00	0.00	0.09	0.11	0.00	0.00	0.00	0.06	0.00	0.00	0.00	0.31	0.00	0.00	0.00	0.00	0.10	0.00
Σ of OPAC	0.14	1.09	0.60	0.93	0.75	1.35	2.76	0.36	0.81	5.07	0.23	0.38	2.47	0.27	0.23	0.56	3.43	0.59	0.37

Table II-6 PAHs in Moselle SPM. The European Union guideline for the evaluation of contamination in sediments (Directive No. 2000/60/CE – circular DCE 2005/12) takes into account 8 PAHs for which the regulatory content values are (in $\mu\text{g.g}^{-1}$): naphthalene (Na: 0.048), anthracene (A: 0.034), fluoranthene (Fl: 0.083), indeno(1.2.3-cd)perylene (IP: 0.560), benzo(b)fluoranthene (BbF: 0.170), benzo(k)fluoranthene (BkF: 0.140), benzo(a)pyrene (BaP: 7.600) and benzo(g,h,i)perylene(Bghi:0.140);An/178:anthracene/(anthracene+phenanthrene);BaA/228:benzo(a)anthracene/(benzo(a)anthracene+chrysene);Fl/202:fluoranthene/fluoranthene+pyrene

PAHs were investigated at different regime conditions for FRO samples. The sum of the 16 PAHs content for FRO samples ranged between 2.9 and 5.1 $\mu\text{g.g}^{-1}$ with no clear trend related to regime flow.

Several ratios were tested to evaluate the variations in the catchment and eventually rising up different origins of PAHs associated to SPM. The An/178 ratio (Budzinski et al. 1997), the BaA/228 ratio and the Fl/202 ratio (Yunker et al. 2002) are usually used to distinguish between petrogenic and pyrogenic inputs. Through the Moselle catchment BaA/228 ratio varied between 0.53 and 0.58 (except for MIL 0.40 and FRO oct13 1.00). This ratio was stable spatially and temporally. The Fl/202 ratio also showed stability with values ranging from 0.54 to 0.59 except for FRO oct13 for which the value was 0.43 and for MIL (0.75). The An/178 ratio showed higher variations with values ranging from 0.29 to 0.55. However, the anthracene was lower than the quantification limit due to the low extracted mass in some samples. Thus, these three ratios were stable along the Moselle catchment and upon regime flow and highlighted that PAHs content in SPM did not vary spatially and temporally. Thus, the quantification of PAHs in SPM is a useful tool in order to evaluate the anthropogenic pollution and to compare with catchments with a surface area of the same range of order.

Oxygenated-PACs (O-PACs) and nitrogenous-PACs (N-PACs) were also quantified in Moselle catchment SPM (Table II-6). These substituted PAHs can be emitted from the same sources as the PAHs such as incomplete combustion of gasoline, diesel, coal, wood and municipal waste combustion (Manoli et al. 2000; Lundstedt et al. 2007). They also can be formed from the oxidation of PAHs by chemical or microbiological processes (Wang et al. 2007; Kojima et al. 2010). It is admitted that these components show higher toxicity than their parent PAHs and have mutagenic and carcinogenic effects (Durant et al. 1996). No N-PACs were identified in Moselle samples. This observation was also reported in Tianjin and Beijing

Partie II – Variabilité spatiale et temporelle de la composition de la matière organique dans les matières en suspension de la Moselle

Rivers (China) where N-PACs were observed only in the aqueous phase of the river samples and at low levels ($5.2 - 7.5 \text{ ng.L}^{-1}$) (Qiao et al. 2014). Eleven O-PACs were quantified in Moselle samples (Dibenzofurane, 9H-fluorenone, perinaphtenone, anthraquinone, cyclopenta(def)phenanthrone, methylanthracene-9,10-dione, benzo(a)fluorenone, benzanthrone, benzoanthracenedione, naphhtacene-5,12-dione, benzo(cd)pyrenone). The sums calculated for the eleven O-PACs showed variations and ranged between 0.14 and $5.07 \mu\text{g.g}^{-1}$. The sum of the 11 O-PACs for FRO samples ranged between 0.23 and $5.07 \mu\text{g.g}^{-1}$ and did not reveal clear trends with regime flow.

4.4 DISCUSSION

4.4.1 Spatial Variability of organic matter composition, influence of land use

One of the goals of this paper was to evaluate the sensitivity of OM markers in order to trace variations along the Moselle River. The Moselle watershed is characterized by the evolution of land use through the catchment (Table II-2). Consequently, the organic matter markers were expected to vary through the catchment. The different organic compounds studied did not show the same trend in the catchment and the fatty acid distribution was rather similar from upstream to downstream the river. Furthermore, only slight variations were evidenced for Florange station, and SPM displayed higher relative contributions of C16:1, C18:1w7, C18:1w9, which are characteristic of sewage water. Such higher contributions were expected as this station on the Fensch River is characterized by high anthropogenic pressure (Jeanneau et al 2006, 2008, Montarges-Pelletier et al 2007, 2014). Carbohydrate compounds were not relevant to evidence evolution of land use along the Moselle catchment, the xylose, one of the permethylated deoxy aldonic acids derived from carbohydrates, did not show strong variations through the catchment. Conversely, the fucose showed some variations with higher

Partie II – Variabilité spatiale et temporelle de la composition de la matière organique dans les matières en suspension de la Moselle

relative contribution of this compound at Florange station suggesting an higher microbial contribution. The family of compounds corresponding to lignin derivatives did not show either a clear evolution along the course of the Moselle River. Taking into account the estimation of urban, cultivated and forest surface areas in the watershed (Table II-2), a lower contribution of woody angiosperms was expected for the stations with the higher cultivated surface areas, i.e. Pont-Saint-Vincent and Richemont, respectively at the exit of Madon and Orne watersheds. Then, for SPM from Richemont station, C/V values were higher than for the other samples (Fig. II-14) and could be related to the higher percentage of cultivated areas for the Orne watershed (67%). However, this first hypothesis was not verified for PSV samples whereas the Madon watershed displays a percentage of 77 % for cultivated areas. Hernes et al. (2008) showed variations of lignin composition in relation with the land use in a restrained cultivated watershed (5 Km²). Some other studies also reported variations of the C/V in the Mississippi (Bianchi et al. 2007) and in the Amazon River (Ward et al. 2015). However in those large rivers, the quantity of exported OM is high and explains the variations of the lignin composition. In order to decipher any variation of the C/V ratio through the Moselle watershed, it is necessary to take into account the regime flow of the river and also report the OM productivity and exportation. Most of the studies reported in the literature deal with DOM rather than POM, and we could hardly find helpful elements of comparison to go further in the interpretation of our set of data. Furthermore, the studies investigating the variability of DOM with the land use are mainly concerning watersheds with relatively lower surface area.

Conversely, other organic compounds such as Coprostanol (through the Cholest/Copro ratio), some fatty acids such as C16:1, C18:1w7, C18:1w9 and fucose for carbohydrates showed clear different trends. At Florange, considered as an urban reference sample (Jeanneau et al.

Partie II – Variabilité spatiale et temporelle de la composition de la matière organique dans les matières en suspension de la Moselle

2006, 2008), these different compounds were high traducing the high anthropogenic pressure in this small watershed. Although Flavigny station was characterized by low urban area (6 %), the organic composition of SPM was also characterized by the contribution of high anthropogenic markers such as FA or coprostanol. A domestic water contribution was also expected in this station located in the Flavigny city. Other compounds such as PAHs, reported as anthropogenic organic compounds did not show clear trend in the Moselle catchment with relatively low variations of the sum of the 8 PAHs and low variations of the different ratios calculated. This relative homogeneity could be the result of the diffuse atmospheric pollution and the deposition as particles in the river. For Tianjin River, the absence of trend between upstream and downstream stations was also reported by Shi et al. (2005). They found better spatial relations in sediments with higher contamination close to the industrialized areas. SPM from Tianjin River were also enriched in HMW PAHs (32 % of the total PAHs, Shi et al. 2005). Because they are more hydrophobic, HMW PAHs will more likely enter in the river in the particulate form from soil run off or atmospheric deposition (Countway et al. 2003).

Despite some variations (coprostanol, fucose, C16:1, C18:1w7, C18:1w9) which were mainly encountered at Florange station, the molecular characteristics of particulate organic matter were rather stable through the catchment. This similarity of composition could be the result of the integrative status of the Moselle River, as it drains more than 10000 Km². The variations observed on smaller sub-catchments (Fensch for instance) characterized by the high industrialization and urbanization could be more representative of the activity in the catchment. The other explanation could come from the POM itself that appears to be more integrative than dissolved organic matter. The mineralogical characterization of Moselle SPM also shows a relative homogeneity with only variations encountered at Florange and

Partie II – Variabilité spatiale et temporelle de la composition de la matière organique dans les matières en suspension de la Moselle

Richemont (Le Meur et al. 2015). These different observations thus support the hypothesis of an integrative status of SPM from temperate continental rivers.

4.4.2 Temporal Variability of organic matter composition, influence of season and hydrological conditions

The other goal of this paper was to decipher any variation of the OM composition with seasonality and/or regime flow of the Moselle River.

During low flow regime, the steroid distribution is dominated by campesterol and stigmasterol (summer 2013). These samples are also characterized by higher proportion of carbohydrates and the number of diatoms is high (Le Meur et al. 2015). The C16:1/C16:0 ratio is also high during low flow regime. The monounsaturated fatty acids are major component of freshwater algae and bacteria (Cranwell (1974); Volkman (1980); Cranwell (1982)). All these markers coming from the extract and the macromolecular OM are in accordance with an enhancement of autochthonous OM during summer low flow level. In addition, during low flow regime the ratio Ad/Al is low indicating fresh OM which is consistent with autochthonous OM.

The increase of regime flow involve the decrease of the markers cited above which can be assigned to the higher contribution of allochthonous OM and/or by the rapid degradation of OM.

A clear decrease of particulate organic matter was also observed (Fig. II-9). This decrease can be assigned on one hand to the decrease of autochthonous organic matter as its production is

Partie II – Variabilité spatiale et temporelle de la composition de la matière organique dans les matières en suspension de la Moselle

high in warm season and its contribution to particulate organic matter predominates at low flow periods. On the other hand, during high flow periods, allochthonous particulate organic matter predominates and furthermore, it can be assumed that intense rain events provoke the contribution of subsurface soil horizons (few cm), containing a lower amount of organic matter, or displaying higher degree of mineralization of organic matter (also see Le Meur et al. 2015). In addition, the C/V ratio and Ad/Al(v) ratio indicate more degraded lignin during high flow level (Fig. II-15). The relation between OM content in SPM, the C/V and the Ad/Al_(v) ratio suggest the presence of allochthonous particulate matter coming from subsurface soil horizons (Fig.II-15). Other studies showed variations of DOM composition with less degraded lignin mobilized during high flow level in small catchment (few km²) (Dalzell et al. 2005; Hernes et al. 2008; Jeanneau et al. 2015). In their review, Marin-Spiotta et al. (2014) show that during low flow, the DOM in the water column resembles deep OM from soil whereas, during high flow, the DOM resembles surface soil DOM suggesting different pathways during high and low flow. Our results suggest that POM transfer from soil to river in large catchment would not follow the same path as DOM. However, to our knowledge, few other studies are available on POM in order to compare different catchments. Ward et al. 2015 also studied the C/V and Ad/Al(v) ratios in SPM from the Amazon River. The C/V ratio from DOC was more seasonally variable relative to the particulate fraction. In our case, the C/V ratio shows a decrease (except for FRO nov13) with regime flow. The integrative state of SPM could explain the slight variations in the particulate compartment. In Moselle catchment, the POM characterization display contradictory behaviors compared to DOM from other studies.

Partie II – Variabilité spatiale et temporelle de la composition de la matière organique dans les matières en suspension de la Moselle

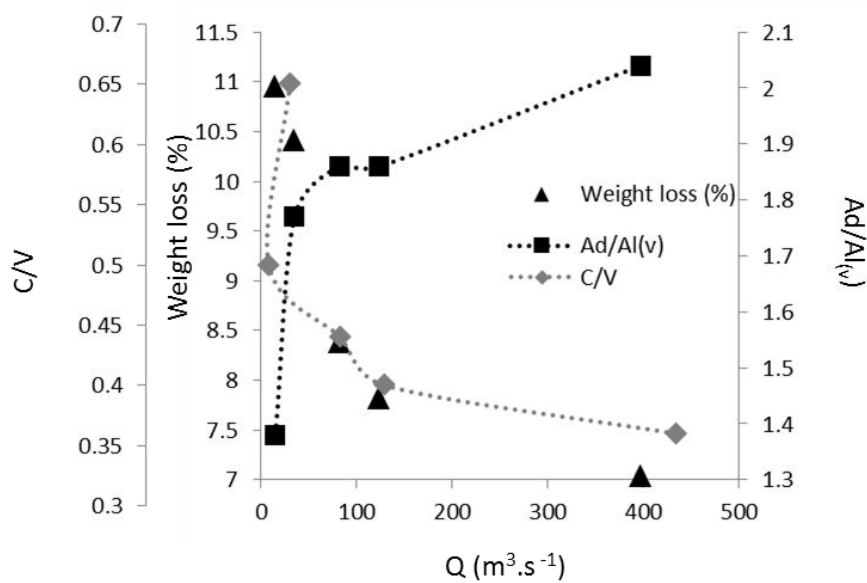


Figure II-15 SPM weight loss (%), C/V and Ad/Al ratios versus water discharge ($m^3.s^{-1}$)

Other compounds seem to have a different behavior. The ratio SEW+, defined as $\Sigma (i-C15:0+a-C15:0+C16:1+C18:1w7+C18:1w9)/(\Sigma FA)$ increases for medium flow regime (from 0 to $200 m^3.s^{-1}$) and then decreases. This trend is also observed for the sterols and for the ratio $\Sigma (fuc)/\Sigma (carbo)$. Furthermore, the SEW+ ratio shows a similar trend as Zn content in SPM (Fig. II-16). During medium flow, the variations seem to be higher than during high flow regime. During high flow, the SPM concentration in the water column is high and these SPM originate from the run-off of the entire watershed, preventing the detection of eventual different sources of particulate matter. On the contrary, during low flow regime, the punctual sources can be deciphered more easily.

Partie II – Variabilité spatiale et temporelle de la composition de la matière organique dans les matières en suspension de la Moselle

This observation suggests the contribution of domestic waters at the beginning of the flow event followed by the higher contribution of the run-off of the whole catchment mainly composed of natural soils.

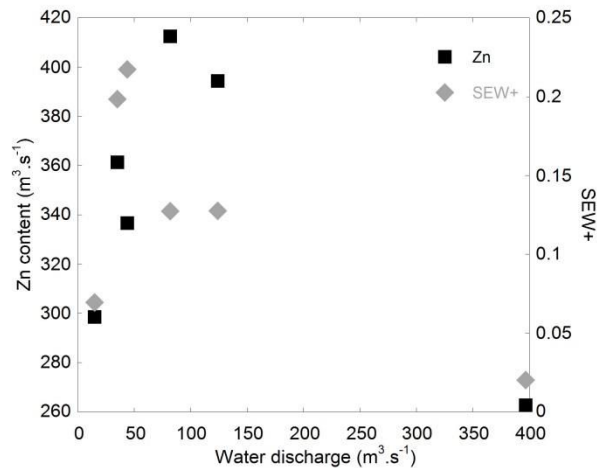


Figure II-16 Fatty acids displayed as the ratio $SEW+ = \frac{\Sigma(a-C15:0+i-C15:0+C16:1+C18:1w7+C18:1w9)}{\Sigma FA}$ and Zn content ($mg.Kg^{-1}$) versus water discharge ($m^3.s^{-1}$) for Frouard samples

As for the spatial distribution, the PAH contents in SPM ($\Sigma 16PAHs$ and $\Sigma 8PAHs$) do not show clear trend with regime flow. This result can be explained by the diffuse pollution of the watershed. Qin et al. (2014) also did not observe temporal trends in the SPM phase. For the O-PACs also, no clear trends were observed for the different regime flow. Qiao et al. (2014) observed some variations in the O-PACs content in SPM with higher O-PACs contribution during winter. They suggested the introduction of O-PACs in the river by atmospheric deposition and higher adsorption capacities on SPM during low temperature. These variations observed in a 10.000 Km² watershed in China could be the result of more coal burning sources during winter in this region.

4.5 Conclusions

The analyses of the particulate organic matter (POM) at the molecular scale were performed in the Moselle catchment for different stations and at different flow regimes. The different molecular families chosen for this investigation did not display the same behavior and thus provided complementary results. The spatial variations of molecular OM did not show clear trend from upstream to downstream the Moselle River. Some markers such as microbial markers were expected to strongly vary through the catchment and for highly urbanized tributaries (high contribution of microbial fatty acids) and only slight variations were observed. The PAHs showed slight variations through the catchment revealing the diffuse pollution in a catchment of this mean size and highlighted the fact that these tracers can be useful in order to compare the pollution level with other catchments. The regime flow showed various effects on OM composition in SPM. The decrease of OM in SPM with the increase of water discharge, as well as specific ratios ($C_{16:1}/C_{16:0}$) and $\Sigma_{fuc}/\Sigma_{carbo}$, was observed and could be related to the leaching of subsurface soils. Seasonal variations were observed with a stronger contribution of autochthonous production during low flow level in summer. The concomitant increase of $\Sigma_{xyl}/\Sigma_{carb}$ and $Ad/Al(v)$ ratio and the decrease of C/V ratio were assigned to the presence of more degraded lignin in SPM during high flow regime and is in accordance with the hypothesis of subsurface soils leaching. During high flow level, the Σ_{8PAHs} did not show clear trend with the regime flow as for the O-PACs.

Our results demonstrate that the use of molecular tracers to investigate the origin of organic matter in SPM is a good tool when dealing with regime flow and SPM organic matter composition. However, in the case of Moselle catchment, the integrative character of the river prevents from deciphering the different organic matter sources. Additional stations, in the

Partie II – Variabilité spatiale et temporelle de la composition de la matière organique dans les matières en suspension de la Moselle

upstream zone and on smaller tributaries are needed to better understand the influence of leaching and flow regime on POM variations.

4.6 Acknowledgments

This study was performed in the context of the Zone Atelier Moselle (ZAM), which belongs to the French LTER network, and was financially supported by CNRS-INEE and Region Lorraine (CPER). The authors greatly acknowledge Elise Rotureau and Fabrice Fraysse for their contributions to publication reading. In addition, the authors would like to thanks SARM-CRPG for chemical analyses, and Karine CHAOUCHI from SOLEIL for thermal analyses.

4.7 References

- Bertrand O, Mansuy-Huault L, Montargès-Pelletier E, Faure P, Losson B, Argant J, Ruffaldi P, Michels R (2013) Recent vegetation history from a swampy environment to a pond based on macromolecular organic matter (lignin and fatty acids) and pollen sedimentary records. *Organic Geochemistry* 64: 47 – 57
- Bianchi TS, Wysocki LA, Stewart M, Filley TR, McKee BA (2007) Temporal variability in terrestrially-derived sources of particulate organic carbon in the lower Mississippi River and its upper tributaries. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 71: 4425 – 4437
- Bibby RL, Webster-Brown JG (2006) Trace metal adsorption onto urban stream suspended particulate matter (Auckland region, New Zealand). *Applied Geochemistry* 21: 1135 – 1151
- Boëchat IG, Krüger A, Chaves RC, Graeber D, Gücker B (2014) Land-use impacts on fatty acid profiles of suspended particulate organic matter along a large tropical river. *Science of the Total Environment* 482: 62 – 70
- Budzinski H, Jones I, Bellocq J, Piérard C, Garrigues P (1997) Evaluation of sediment contamination by polycyclic aromatic hydrocarbons in the Gironde estuary. *Marine Chemistry* 58: 85 – 97
- Challinor JM (1995) Characterization of wood by pyrolysis derivatization-gas chromatography/mass spectrometry. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 35: 93 – 107
- Cole JJ, Prairie YT, Caraco NF, McDowell WH, Tranvik LJ, Striegl RG, Duarte CM, Kortelaine P, Downing JA, Middelburg JJ, Melack J (2007) Plumbing the global carbon cycle : integrating inland waters into the terrestrial carbon budget. *Ecosystems* 10: 171 – 184
- Cole J (2013) Freshwater in flux. *Nature Geosciences* 6: 13 – 14

Partie II – Variabilité spatiale et temporelle de la composition de la matière organique dans les matières en suspension de la Moselle

Corine Land Cover (2006)

Countway RE, Dickhut RM, Canuel EA (2003) Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) distributions and associations with organic matter in surface waters of the York River, VA Estuary. *Organic Geochemistry* 34: 209 – 224

Cowie GL, Hedges JI (1984) Carbohydrate sources in a coastal marine-environment. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 48: 2075 – 2087

Cranwell PA (1974) Monocarboxylic acids in lake sediments: Indicators, derived from terrestrial and aquatic biota, of paleoenvironmental trophic levels. *Chemical Geology* 14: 1 – 14

Cranwell PA (1982) Lipids of aquatic sediments and sedimenting particulates. *Progress in Lipid Research* 21: 271 – 308

Dalzell BJ, Filley TR, Harbor JM (2005) Flood pulse influences on terrestrial organic matter export from an agricultural watershed. *Journal of Geophysical Research* 110: 1 – 14

Durant JL, Busby Jr WF, Lafleur AL, Penman BW, Crespi CL (1996) Human cell mutagenicity of oxygenated, nitrated and unsubstituted polycyclic aromatic hydrocarbons associated with urban aerosols. *Mutation Research Genetic Toxicology* 371: 123 – 157

Fabbri D, Chiavari G, Galletti GC (1996) Characterization of soil humin by pyrolysis (/methylation)-gas chromatography/mass spectrometry: structural relationships with humic acids. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 37: 161 – 172

Fattore E, Benfenati E, Marelli R, Cools E, Fanelli R (1996) Sterols in sediment samples from Venice lagoon, Italy. *Chemosphere* 33: 2383 – 2393

Filella M (2009) Freshwaters: which NOM matters ? *Environmental Chemistry Letters* 7: 21 – 35

Frazier SW, Nowack KO, Goins KM, Cannon FS, Kaplan LA, Hatcher PG (2003) Characterization of organic matter from natural waters using tetramethylammonium hydroxide thermochemolysis GC-MS. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 70: 99 – 128

Grasset L, Rovira P, Amblès A (2009) TMAH-preparative thermochemolysis for the characterization of organic matter in densimetric fractions of a Mediterranean forest soil. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 85: 435 – 441

Grimalt JO, Fernandez P, Bayona JM, Albaiges J (1990) Assessment of fecal sterols and ketones as indicators of urban sewage inputs to coastal waters. *Environmental Science and Technology* 24: 357 – 363

Hatcher PG, McGillivray PA (1979) Sewage contamination in the New York Bight. Coprostanol as an indicator. *Environmental Science and Technology* 13: 1225 – 1229

Hatcher PG, Clifford DJ (1994) Flash pyrolysis and in situ methylation of humic acids from soils. *Organic Geochemistry* 21: 1081 – 1092

Hedges JI, Mann DC (1979) The lignin geochemistry of marine sediments from the southern Washington coast. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 43: 1809 – 1818

Hernes PJ, Spencer RGM, Dyda RY, Pellerin BA, Bachand PAM, Bergamaschi BA (2008) The role of hydrologic regimes on dissolved organic carbon composition in an agricultural watershed. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 72: 5266 – 5277

Partie II – Variabilité spatiale et temporelle de la composition de la matière organique dans les matières en suspension de la Moselle

- Hua X, Dong D, Liu L, Gao M, Liang D (2012) Comparison of trace metal adsorption onto different solid materials and their chemical components in a natural aquatic environment. *Applied Geochemistry* 27: 1005 – 1012
- Huang WY, Meinschein WG (1976) Sterols as source indicators of organic materials in sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 40: 323 – 330
- Huang XF, Santhanam N, Badri DV, Hunter WJ, Manter DK, Decker SR, Vivanco JM, Reardon KF (2013) Isolation and characterization of lignin degrading bacteria from rainforest soils. *Biotechnology and Bioengineering* 110: 1616 – 1626
- Jardé E, Gruau G, Mansuy-Huault (2007) Detection of manure-derived organic compounds in rivers draining agricultural areas of intensive manure spreading. *Applied Geochemistry* 22: 1814 – 1824
- Jeanneau L, Faure P, Montargès-Pelletier E, Ramelli M (2006) Impact of highly contaminated river on a more important hydrologic system: changes in organic markers. *Science of the Total Environment* 372: 183 – 192
- Jeanneau L, Faure P, Montargès-Pelletier E (2008) Quantitative multimolecular marker approach to investigate the spatial variability of the tranfert of pollution from the Fensch River to the Moselle River (France). *Science of the Total Environment* 389: 503 – 513
- Jeanneau L, Denis M, Pierson-Wickmann AC, Gruau G, Lambert T, Petitjean P (2014). Sources and transfer mechanisms of dissolved organic matter during storm and inter-storm conditions in a lowland headcatchment: constraints from high-frequency molecular data. *Biogeosciences Discussions* 12: 3349 – 3379
- Jex CN, Pate GH, Blyth AJ, Spencer RGM, Hernes PJ, Khan SJ, Baker A (2014) Lignin biogeochemistry: from modern processes to quaternary archives. *Quaternary Science Reviews* 87: 46 – 59
- Kojima Y, Inazu K, Hisamatsu Y, Okochi H, Baba T, Nagoya T (2010) Influence of secondary formation on atmospheric occurrences of oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons in airborne particles. *Atmospheric Environment* 44: 2873 – 2880
- Kuzyakov Y (2010) Priming effects: interaction between living and dead organic matter. *Soil Biology and Biochemistry* 42: 1363 – 1371
- Lartiges BS, Deneux-Mustin S, Villemin G, Mustin C, Barrès O, Chamerois M, Gerard B, Babut M (2001) Composition, structure and size distribution of suspended particulates from the Rhine River. *Water Research* 35: 808 – 816
- Leeming R, Ball A, Ashbolt N, Nichols PD (1996) Using faecal sterols from humans and animals to distinguish faecal pollution in receiving waters. *Water Research* 30: 2893 – 2900
- Le Meur M, Montargès-Pelletier E, Bauer A, Gley R, Migot S, Barres O, Delus C, Villières F (2015) Characterization of suspended particulate matter in the Moselle River (Lorraine, France): evolution along the course of the river and in different hydrologic regimes. *Journal of soils and sediments*
- Ludwig W, Probst JL, Kempe S (1996) Predicting the oceanic input of organic carbon by continental erosion. *Global Biogeochemical Cycles* 10: 23 – 41
- Lundstedt S, White PA, Lemieux CL, Lynes KD, Lambert LB, Oberg L et al. (2007) Sources, fate, and toxic hazards of oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) at PAH-contaminated sites. *Ambio* 36: 475 – 485

Partie II – Variabilité spatiale et temporelle de la composition de la matière organique dans les matières en suspension de la Moselle

- Luo J, Ma M, Liu C, Zha J, Wang Z (2009) Impacts of particulate organic carbon and dissolved organic carbon on removal of polycyclic aromatic hydrocarbons, organochlorine pesticides, and nonylphenols in a wetland. *Journal of Soils and Sediments* 9: 180 – 187
- Macdonald IA, Bokkenheuser VD, Winter J, McLernon AM, Mosbach EH (1983) Degradation of steroids in the human guts. *Journal of Lipid Research* 24: 675 – 700
- Manoli E, Samara C, Konstantinou I, Albanis T (2000) Polycyclic aromatic hydrocarbons in the bulk precipitation and surface waters of Northern Greece. *Chemosphere* 41: 1845 – 1855
- Marin-Spiotta E, Gruley KE, Crawford J, Atkinson EE, Miesel JR, Greene S, Cardona-Correa C, Spencer RGM (2014) Paradigm shifts in soil organic matter research affect interpretations of aquatic carbon cycling: transcending disciplinary and ecosystem boundaries. *Biogeochemistry* 117: 279 – 297
- Mason SL, Filley TR, Abbott GD (2012) A comparative study of the molecular composition of a grassland soil with adjacent unforested and afforested moorland ecosystems. *Organic Geochemistry* 42: 1519 – 1528
- Medeiros PM, Simoneit BRT (2008) Multi-biomarker characterization of sedimentary organic carbon in small rivers draining the Northwestern United States. *Organic Geochemistry* 39: 52 – 74
- Medeiros PM, Sikes EL, Thomas B, Freeman KH (2012) Flow discharge influences on input and transport of particulate and sedimentary organic carbon along a small temperate river. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 77: 317 – 334
- Micic V, Kruege MA, Köster J, Hofmann T (2011) Natural, anthropogenic and fossil organic matter in river sediments and suspended particulate matter: a multi-molecular approach. *Science of the Total Environment* 409: 905 – 919
- Montarges-Pelletier E, Jeanneau L, Faure P, Bihannic I, Barres O, Lartiges B (2007) The junction of Fensch and Moselle rivers, France; mineralogy and composition of river materials. *Environmental Geology* 53: 85 – 102
- Montarges-Pelletier E, Duriez C, Ghanbaja J, Jeanneau L, Falkenberg G, Michot LJ (2014) Microscale investigations of the fate of heavy metals associated to iron-bearing particles in a highly polluted stream. *Environmental Science and Pollution Research* 21: 2744 – 2760
- Ni HG, Lu FH, Luo XL, Tian HY, Zeng EY (2008) Riverine inputs of total organic carbon and suspended particulate matter from the Pearl River Delta to the coastal ocean off South China. *Marine Pollution Bulletin* 56: 1150 – 1157
- Nishimura M, Koyama T (1977) The occurrence of stanols in various living organisms and the behavior of sterols in contemporary sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 41: 379 – 385
- Otto A, Simpson M (2006) Evaluation of CuO oxidation parameters for determining the source and stage of lignin degradation in soil. *Biogeochemistry* 80: 121 – 142
- Qiao M, Qi W, Liu H, Qu J (2014) Oxygenated, nitrated, methyl and parent polycyclic aromatic hydrocarbons in rivers of Haihe River system, China: occurrence, possible formation, and source and fate in a water-shortage area. *Science of the Total Environment* 481: 178 – 185
- Qin N, He W, Kong XZ, Liu WX, He QS, Yang B, Wang QM, Yang C, Jiang YJ, Jorgensen SE, Xu FL, Zhao XL (2014) Distribution, partitioning and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in the water-SPM-sediment of lake Chaohu, China. *Science of the Total Environment* 496: 414 – 423

Partie II – Variabilité spatiale et temporelle de la composition de la matière organique dans les matières en suspension de la Moselle

- Quéméneur M, Marty Y (1994) Fatty acids and sterols in domestic wastewaters. *Water Researches* 28: 1217 – 1226
- Reeves AD, Patton D (2005) Faecal sterols as indicators of sewage contamination in estuarine sediments to the Tay Estuary, Scotland: an extended baseline survey. *Hydrology and earth System Sciences* 9: 81 – 94
- Réveillé V, Mansuy L, jard   E, Garnier-Silam E (2003) Characterization of sewage sludge-derived organic matter: lipids and humic acids. *Organic Geochemistry* 34: 615 – 627
- Shi Z, Tao S, Pan B, Fan W, He XC, Zuo Q, Wu SP, Li BG, Cao J, Liu WX, Xu FL, Wang XJ, Shen WR, Wong PK (2005) Contamination of rivers in Tianjin, China by polycyclic aromatic hydrocarbons. *Environmental Pollution* 134: 97 – 111
- Volkman JK, Eglinton G, Corner EDS, Sargent JR (1980) Novel unsaturated straight-chain C37-C39 methyl and ethyl ketones in marine sediments and a coccolithophore *Emiliana Huxleyi*. *Physics and Chemistry of the earth* 12: 219 – 227
- Wang L, Atkinson R, Arey J (2007) Formation of 9,10-phenanthrenequinone by atmospheric gas-phase reactions of phenanthrene. *Atmospheric Environment* 41: 2025 – 2035
- Ward ND, Krusche AV, Sawakuchi HO, Brito DC, Cunha AC, Sousa Moura JM, da Silva Yager PL, Keil RG, Richey JE (2015) The compositional evolution of dissolved and particulate organic matter along the lower Amazon River – Obidos to the ocean. *Marine Chemistry* 177: 244 – 256
- Wetzel RG (2001) *Limnology: Lake and river ecosystems*, 3rd ed., Academic Press
- Wicks RJ, Moran MA, Pittman LJ, Hodson RE (1991) Carbohydrates signatures of aquatic macrophytes and their dissolved degradation products as determined by a sensitive high-performance ion chromatography method. *Applied and Environmental Microbiology* 57: 3135 – 3143
- William JA, Sharma A, Morris JL, Horman RT (1960) Fatty acids composition of feces and fecaliths. *Proceedings of the Society for Experimental Biology and Medicine* 105: 192 – 195
- Yunker MB, Macdonald RW, Vingarzan R, Reginald HM, Goyette D, Sylvestre S (2002) PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition. *Organic Geochemistry* 33: 489 – 515

Partie III – Réactivité des composés modèles et des matières en suspension naturelles

Contexte et objectifs

Les deux parties précédentes ont permis de montrer que les matières en suspension étaient des entités complexes, constituées de plusieurs phases minérales ainsi que de plusieurs familles de molécules organiques. Les études concernant la minéralogie des MES menées sur le bassin versant de la Moselle ont montré qu'en dehors des rivières sidérurgiques (Orne, Fensch), la composition minéralogique était relativement homogène le long de la Moselle et qu'elle était principalement contrôlée par la géologie du bassin. Les MES du BV de la Moselle sont principalement composées de phyllosilicates (Figure III-1) et les résultats ont également montré que l'augmentation du débit avait pour conséquences non seulement une augmentation de la concentration en MES dans la colonne d'eau mais également la présence de particules plus grossières assimilées à des agrégats. Enfin, cette étude a aussi permis de montrer le rôle majeur des MES dans le transport des ETMs aussi bien en hauts qu'en bas débits.

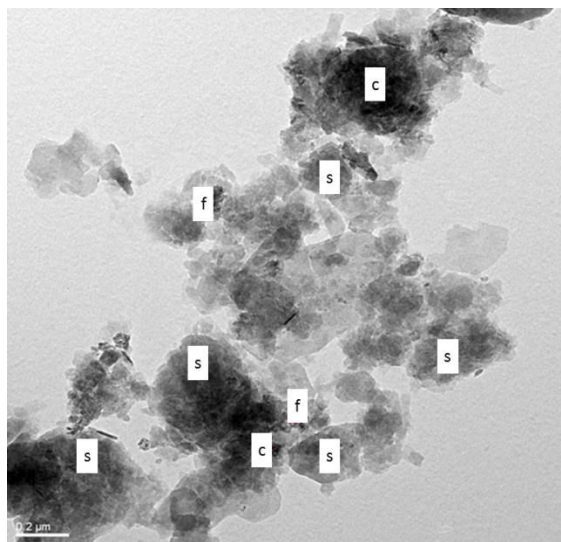


Figure III-1 Cliché MET de MES provenant de Frouard (prélèvement du 08 nov 13) montrant la prédominance des phyllosilicates dans la composition des MES du bassin versant de la Moselle (s : smectite, c : chlorite, f : oxyde de fer)

Afin de mieux comprendre les mécanismes de sorption et de transport des ETMs par les MES, il est intéressant d'étudier des phases modèles plus simples synthétisées en laboratoire. Dans notre étude, du fait de la prédominance des phyllosilicates, l'illite a été choisie comme composé de départ. Dans les MES naturelles, les phyllosilicates sont souvent en association avec des oxyhydroxydes de fer, un composé modèle mixte a donc été également synthétisé. Afin de mieux comprendre la réactivité des MES, il est nécessaire de caractériser les propriétés de surface de ces dernières. Parmi les différents paramètres que l'on peut employer afin de caractériser les propriétés de surface, il y a notamment la mobilité électrophorétique et la capacité d'échange cationique qui permettent de mesurer la charge et la quantité de cations échangeables à la surface d'un matériau. La surface spécifique peut également être employée pour évaluer la surface physique développée par les échantillons naturels de MES. Afin de mieux comprendre la réactivité des MES et de prédire leur capacités d'adsorption, il est nécessaire de faire varier certains paramètres (pH, conductivité, concentration en métal dans la solution) pour mettre en évidence les processus chimiques mis en jeu à l'interface solide : liquide. Enfin, pour aller un peu plus loin dans la compréhension des mécanismes d'adsorption des MES et mieux connaître l'environnement local des ETMs lors de leur adsorption à la surface, la spectroscopie d'absorption des rayons X au seuil du métal sélectionné, est une technique bien adaptée.

Cette partie débute par une synthèse bibliographique présentant (i) un rappel sur les propriétés de surface des phases minérales des MES (ii) les principales familles de composés des MES (iii) les principaux mécanismes de fixation de cations métalliques (iv) les méthodes utilisées afin de connaître le mode d'association des métaux avec les phases minérales et (v) des exemples d'association de métaux à la surface de particules. Ce chapitre se poursuit par la présentation des différents composés modèles utilisés ainsi que les méthodes employées afin

de caractériser les propriétés de surface des composés synthétisés en laboratoire ainsi que les MES naturelles. Enfin, les résultats des différentes expériences sont présentés.

1 Synthèse bibliographique

1.1 Rappel sur les propriétés de surface des matières en suspension

1.1.1 Charge des particules

La plupart des particules et des colloïdes sont électriquement chargés. Les trois principales origines de la charge de surface sont : (i) les réactions chimiques à la surface (ii) les substitutions isomorphiques dans le réseau cristallin et (iii) l'adsorption d'ions à la surface (Sposito 1992). Les pH couramment rencontrés dans les fleuves et les rivières sont proches de la neutralité, la plupart des particules présentes dans la colonne d'eau possèdent donc un potentiel négatif et une mobilité électrophorétique négative. La composition des particules et colloïdes des rivières et fleuves influe sur leur charge et il n'est donc pas surprenant que les particules soient chargées négativement (Neihof & Loeb 1972 ; Gerritsen & Bradley 1987). Les prochains paragraphes vont succinctement présenter l'origine des charges des principaux constituants des MES et notamment par les oxyhydroxydes de fer et les minéraux argileux.

Les oxyhydroxydes de Fe et Al possèdent des groupes fonctionnels hydroxyles. Ce sont des groupes qui subissent des réactions de protonation ou de déprotonation pour produire des charges de surface positives ou négatives en fonction du pH et du point de charge nulle (figure III-2). Ces groupes fonctionnels sont impliqués le plus souvent dans des réactions spécifiques de complexation des métaux traces. Cependant, les métaux peuvent également être complexés de manière non spécifique à la surface des oxydes à travers des réactions d'échange d'ions ou coprécipités à la surface des oxydes.

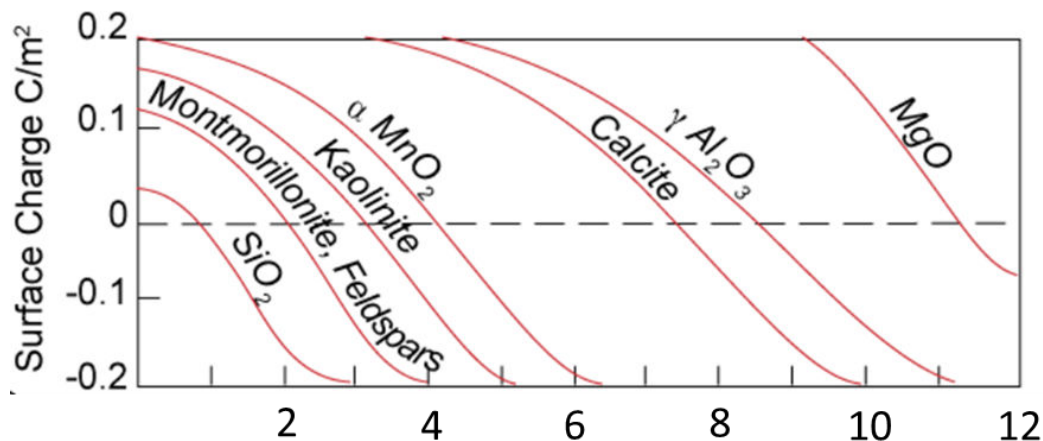


Figure III – 2 effet du pH sur la charge de surface de quelques colloïdes (d'après Stumm & Morgan 1996)

Les minéraux argileux possèdent deux types de charges, les charges permanentes et les charges variables. Les charges permanentes sont dues à des substitutions isomorphiques dans le réseau cristallin. Ces substitutions confèrent à l'ensemble du feuillet une charge négative et créent des sites d'échange avec les cations de la solution. Les argiles possèdent également des charges variables. Les sites de bordures sont donc constitués de groupements hydroxyles en bordure des argiles de type silanols (-SiOH) et aluminols (-AlOH). Ces groupements dépendent du pH du milieu et peuvent s'ioniser (Decarreau 1990). Ils sont capables de réagir de manière spécifique avec les métaux traces comme dans les exemples cités plus loin. La contribution des charges permanentes et des charges variables dans la charge totale de surface des argiles dépend du type d'argiles. Pour les argiles de type 2:1 (illites, smectites, vermiculites) les charges permanentes sont beaucoup plus élevées que pour les argiles de type 1:1 (kaolinite) dont la charge permanente est pratiquement nulle (Sposito 1989).

Les particules naturelles sont composites et l'hétérogénéité élevée de composition des particules permet difficilement d'expliquer une mobilité électrophorétique des particules cantonnée dans une faible gamme de valeurs (Tipping & Cooke 1982 ; Gerritsen & Bradley

1987). Cette observation est tout de même en accord avec la présence de matière organique à la surface des particules (Tipping 1981). La matière organique est omniprésente dans les environnements aquatiques et peut s'adsorber sur les particules et colloïdes et semble dominer les propriétés de surface des particules. Beckett & Le (1990) ont montré que l'adsorption de substances humiques à la surface des colloïdes minéraux peut augmenter la charge négative de ces colloïdes.

1.1.2 Taille, surface spécifique

Les matières en suspension peuvent être décrites par leur taille, il convient donc de s'interroger de l'effet de la taille sur la réactivité des matières en suspension vis-à-vis des métaux. De nombreuses études se sont déjà intéressées au problème (Forstner & Wittmann 1991 ; Horowitz & Elrick 1986 a, b ; Horowitz & Elrick 1987). Les résultats ont montré que plus la taille des particules diminue, plus la teneur en élément trace augmente, ce qui permet de suggérer des changements physico chimiques permettant d'affecter la répartition les éléments traces.

Dans les études concernant l'interaction entre les métaux et les particules, il est important de prendre en compte la surface spécifique du fait de l'importance de la chimie de surface dans ces processus. Plus la surface spécifique augmente, plus la particule peut potentiellement retenir des métaux traces (Forstner & Wittman 1981 ; Horowitz & elrick 1985). Une surface spécifique élevée engendre la présence d'un grand nombre de groupes fonctionnels qui vont pouvoir complexer des éléments traces et qui vont pouvoir affecter la partition des éléments traces entre le compartiment dissous et particulaire.

D'un point de vue purement géométrique, les colloïdes semblent être de bons acteurs de complexation des éléments traces métallique du fait de leur petite taille et de leur grande

surface spécifique avec potentiellement un grand nombre de groupes fonctionnels de surface réactifs. Il est donc suggéré que la majorité des ETM adsorbés le sont sur des colloïdes. La plupart des études démontrant l'importance de la fraction colloïdale dans la répartition des métaux traces sont effectuées sur la base d'observations directes grâce à des expériences de filtration. L'utilisation de l'ultrafiltration a notamment permis de montrer que la plupart des métaux traces incluant Ag, Cu, Cd, Co, Cr, Hg, Ni, Pb et Zn sont associés avec des colloïdes. D'autres études indirectes utilisant notamment la modélisation ont également permis de montrer l'importance de la fraction colloïdale (Lofts & Tipping 2000). Lead *et al.* (1999) ont mesuré l'adsorption de Cu et Cd sur des MES séparées en taille (0,05 – 0.5 ; 0.5 – 1.0 et > 1 µm) par centrifugation. Des différences d'affinité entre les deux métaux ont été observées. Cependant, très peu de différences ont été observées entre les différentes classes de taille. Les auteurs ont expliqué cette similarité par une conséquence de la morphologie complexe, la porosité et la présence de biofilms à la surface des MES.

1.2 Les différents constituants des MES

Les paragraphes suivants visent à présenter les différents constituants des MES qui sont susceptibles de s'associer avec les ETMs.

1.2.1 Les minéraux argileux : l'illite

Les minéraux silicatés sont les plus abondants de l'écorce terrestre (90 % en masse). Les roches sédimentaires constituent 7 % en volume de l'écorce terrestre, on y trouve notamment les argiles. Le terme argiles est employé pour désigner la famille des phyllosilicates hydratés qui sont formés de particules lamellaires ou fibreuses de petite taille (Meunier 2002). Les phyllosilicates ont des origines diverses et proviennent ainsi (i) de roches préexistantes, (ii) de la transformation d'autres minéraux dans les pores du sol ou (iii) par néosynthèse dans les

sols. Trois paramètres permettent de caractériser les minéraux argileux : le mode d'occupation des octaèdres par les cations (di ou tri octaédrique), le type de feuillet (TO ou TOT) et la charge du feuillet (Decarreau 1990). Le paragraphe suivant ne vise pas à présenter l'ensemble des phyllosilicates mais à présenter l'illite qui est un des phyllosilicates le plus fréquemment retrouvé dans les MES rencontrées dans les rivières de zones tempérées où l'érosion mécanique prédomine comme dans le cas du bassin versant de la Moselle.

L'illite détient une succession de feuillets de type 2 : 1 (TOT) où deux couches tétraédriques encadrent un plan octaédrique (Figure III-3). Dans le cas général d'un feuillet TOT, les atomes d'oxygène des deux plans de tétraèdres silicatés sont en vis-à-vis. Dans la couche tétraédrique, les tétraèdres sont généralement occupés par des ions Si^{4+} et les octaèdres par les ions Al^{3+} . Ces cations peuvent être substitués par des cations de nature différente mais de taille voisine (Al^{3+} et Fe^{3+} pour les tétraèdres et Mg^{2+} , Fe^{3+} ou Fe^{2+} pour les octaèdres) leur conférant leur charge de feuillet ou charge permanente. La charge du feuillet pour $\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ est comprise entre 0,5 et 1 pour les illites. Les substitutions hétérovalentes peuvent également intervenir (remplacement de Si^{4+} par Al^{3+} ou de Al^{3+} par Fe^{2+}) provoquant des déficits de charge. De ce fait des cations compensateurs viennent se placer dans l'espace interfoliaire, près des cavités hexagonales formées par le réseau tétraédrique. Ces cations sont divers : K^+ , Ca^{2+} , Na^+ , Mg^{2+} , NH_4^+ . L'aptitude de déplacement de ces cations constitue la capacité d'échange cationique (CEC) présentée plus loin dans l'exposé.

Les atomes d'oxygènes représentent les sommets et les cations Si^{4+} et Al^{3+} se situent au centre. Chaque tétraèdre est lié à son voisin par trois oxygènes définissant le plan basal (001). La structure du réseau tétraédrique engendre la présence de cavités hexagonales (Figure III-3). Le dernier oxygène est dit apical et entre dans la constitution de la couche octaédrique.

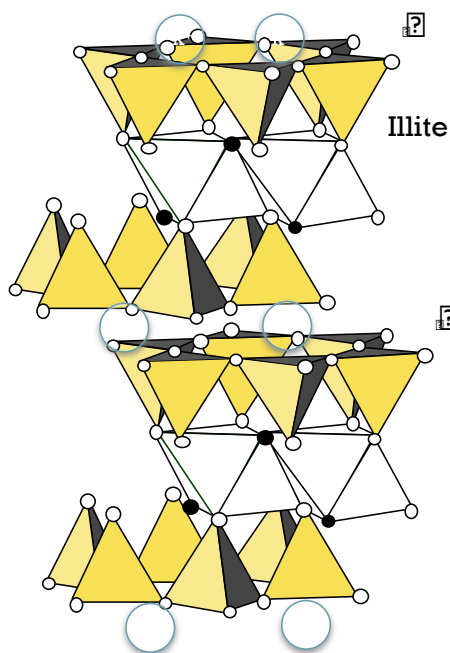


Figure III-3 Structure d'un feuillet TOT (ex. illite)

1.2.2 Les oxyhydroxydes de fer

Les oxyhydroxydes de fer sont des composés ubiquistes rencontrés dans plusieurs types d'environnement. On les retrouve ainsi dans les sols (Buseck & Adachi 2008), dans les matières en suspension (Poulton & Raiswell 2005) ainsi que les environnements marins (Jambor & Dutrizac 1998 et références internes). Les oxyhydroxydes de fer sont constitués d'unités octaédriques élémentaires dans lesquelles le fer peut être substitué par d'autres cations. Les différences qu'il existe entre les différents oxyhydroxydes et oxydes sont : le mode d'assemblage des unités octaédriques et le degré d'oxydation du fer. Parmi les oxyhydroxydes de fer présents dans l'environnement, on peut trouver la goethite, la lepidocrocite, l'hématite ou encore la ferrihydrite qui est la moins stable dans l'environnement.

La ferrihydrite est un (nano)oxyde de Fe(III) hydraté qui est rencontré dans la plupart des enveloppes superficielles de l'écorce terrestre (eaux, sols, sédiments) (Cismasu *et al.* 2011).

C'est un oxyhydroxyde de fer qui tient une place majeure dans les cycles biogéochimiques, du fait de son abondance, de sa surface spécifique élevée, de la présence de sites de surface réactifs (charge de surface nulle P_{pzs} pour des pH légèrement basique) ainsi que de son habilité à adsorber des composés organiques et inorganiques (Cismasu *et al.* 2012). Son rôle dans l'environnement est donc maintenant réestimé (Ekstrom *et al.* 2010).

La structure de ces phases nanoparticulaires (diamètre d'environ 1 à 7 nm) a été remise en question depuis les deux dernières décennies (Eggleton & Fitzpatrick 1988 ; Manceau *et al.* 1990 ; Manceau & Drits 1993). Les travaux de Michel *et al.* (2007, 2010) ont cependant permis de proposer un nouveau modèle structural. Ce modèle propose la présence à hauteur de 10% de Fe^{3+} tétraédrique dans la structure de la ferrihydrite 2 lignes. D'autres études ont également soutenu ce modèle (Maillot *et al.* 2011 ; Peak & Regier 2012).

Les ferrihydrites naturelles sont rarement présentes sous forme pure et contiennent fréquemment des impuretés comme par exemple: Al^{3+} , Mn^{2+} , SiO_4^{4-} , AsO_4^{3-} , PO_4^{3-} ainsi que de la matière organique (Cismasu *et al.* 2012 ; Cismasu *et al.* 2014). Ces impuretés substituent Fe^{3+} dans la structure de la ferrihydrite ou forment des complexes ou des précipités à sa surface (Cismasu *et al.* 2014). Le silicium serait plutôt complexé à la surface des nanoparticules alors que l'aluminium pourrait être incorporé dans la structure des ferrihydrites (Cismasu *et al.* 2011, Hofmann *et al.* 2013). Les impuretés présentes peuvent affecter les ferrihydrites (Cismasu *et al.* 2011) et peuvent, au final, avoir des conséquences sur leur réactivité. Par exemple, Al est le substituant le plus commun des oxydes de fer naturels (Cornell & Schwertmann 2003). Cette substitution peut affecter la morphologie et la taille des particules (Schwertmann *et al.* 1979, 2000 ; Murad & Schwertmann 1986). Hofmann *et al.* (2013) ont montré qu'une teneur en Al inférieure à 50 % (molaire) sur la FeH engendre des caractéristiques de surface proche de la FeH 2 lignes (taille des particules, surface spécifique,

porosité). Au contraire, pour des teneurs en Al supérieures à 50 % molaire, la surface spécifique diminue et les micropores ont disparus. La présence de silicium affecte de manière significative la polymérisation du fer en solution, la cristallinité et la croissance des particules (Cismasu *et al.* 2011). Certains auteurs ont également montré l'instabilité de la ferrihydrite en solution. Schwertmann & Murad (1983) ont étudié l'effet du pH sur la transformation de la ferrihydrite pour une température ambiante (24 °C). A pH 7 – 8, la ferrihydrite passe à la forme cristalline Hématite alors que pour des pH acides (4), la goethite est formée principalement. L'augmentation du CO₂ dissous peut également affecter les constantes de solubilité de la ferrihydrite (Grivé *et al.* 2014).

1.3 Les différents mécanismes de fixation des métaux

Dans les environnements aquatiques, les métaux peuvent se retrouver sous forme de cations libres et vont pouvoir se fixer sur les matières en suspension. De cette fixation, différente selon plusieurs paramètres (conditions physico-chimiques de l'eau de la rivière, composition des MES, taille des particules), dépend l'efficacité de rétention de ces métaux et donc leur biodisponibilité. Plusieurs mécanismes de fixation peuvent intervenir à savoir les processus d'adsorption (physisorption et chimisorption) et de précipitation. Les prochains paragraphes tiennent à présenter ces différents mécanismes de fixation des métaux.

1.3.1 L'adsorption

L'adsorption est un phénomène par lequel les atomes se fixent à une surface solide. Cette fixation peut être décrite comme un temps de résidence plus ou moins long d'une espèce chimique au voisinage de la surface ou encore comme une augmentation de la probabilité de présence au voisinage de cette surface. Les matières en suspension présentent des charges variables (négatives dans les conditions de pH proches de la neutralité, entre 7 et 8)

et permanentes négatives. Les cations présents dans la colonne d'eau vont donc interagir avec les surfaces solides pour compenser ces charges négatives. L'adsorption est la base de la plupart des processus chimiques qui ont lieu en surface (Stumm & Morgan 1996). Selon la nature des interactions en présence on peut classer le phénomène d'adsorption en deux familles.

La physisorption (adsorption non spécifique) met en jeu des liaisons faibles entre l'adsorbant et l'adsorbat correspondant à des forces électrostatiques (interactions coulombiennes, forces de Van Der Waals) où les cations gardent leur sphère de solvation. On parle alors de complexe de sphère externe (Sposito 1989). Le cation physisorbé est alors séparé de la surface minérale par généralement deux couches d'oxygène (Schlegel *et al.* 1999). Ce type d'interaction intervient dans les couches interfoliaires de minéraux ayant une charge permanente négative. Ce type de rétention est faible et la réaction est généralement réversible. C'est le cas de l'échange ionique.

La chimisorption (adsorption spécifique) quant à elle met en jeu des liaisons plus fortes où les cations qui se fixent perdent une ou plusieurs molécules d'eau remplacées par un ligand de la surface du solide (groupement hydroxyl dans la plupart des cas). On parle ici de complexe de sphère interne et la réaction est difficilement réversible.

De plus, lorsqu'un cation a subi une chimisorption, il peut diffuser dans la structure cristalline et venir remplacer un cation du minéral ou venir combler une lacune cationique. Le phénomène d'adsorption se déroule donc en deux temps avec une première phase rapide où le cation vient s'adsorber sur les surfaces externes du solide et une phase plus lente où il diffuse au sein du système cristallin. Ce phénomène est considéré comme important dans la diminution de la mobilité des métaux dans les sols et par extension dans les MES de la

colonne d'eau. La figure III-4 présente de façon schématique les principaux processus de sorption de surface. Les particules naturelles présentent une propriété commune ; Leurs surfaces contiennent des groupes fonctionnels qui peuvent interagir avec plusieurs composés dont les métaux. L'adsorption de métaux lourds sur les argiles est souvent dominée par la formation de complexes de surface avec un groupement OH sur les surfaces latérales. La figure III-5 présente l'adsorption des métaux sur les surfaces d'oxydes.

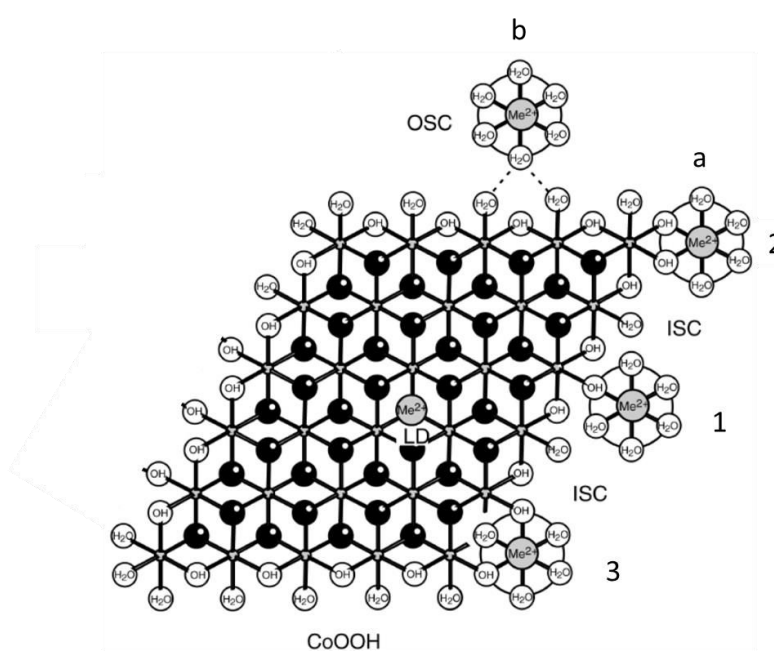


Figure III-4 Représentation schématique des principaux processus de sorption de surface. (a) Complexe de sphère interne : 1. Monodentate mononucléaire, 2. Bidentate mononucléaire, 3. Bidentate binucléaire. (b) Complexe de sphère externe, (c) Diffusion cristalline (d'après Manceau et al. (1999))

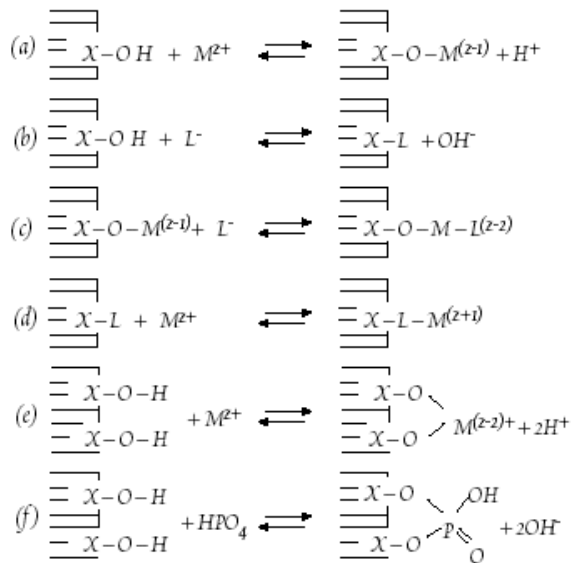


Figure III-5 Adsorption des métaux sur les surfaces d'oxydes a) un métal remplace un proton de surface, b) un ligand remplace un groupement OH de surface c) un métal adsorbé peut se lier à un ligand supplémentaire d) un ligand peut se lier à un métal supplémentaire e,f) un complexe multidenté (plus d'un site de surface impliqué)

1.3.2 La précipitation

Il existe plusieurs types de précipitations qui peuvent se produire dans la fraction liquide ou à la surface de la fraction solide. La précipitation homogène se produit en solution quand la concentration en espèces ioniques excède le produit de solubilité de la phase solide. Au contraire, la précipitation hétérogène se produit à la surface d'un solide et a lieu lorsque les sites d'adsorption spécifiques sont saturés. Du fait de la présence d'une surface solide, l'énergie nécessaire à la précipitation hétérogène est inférieure à celle de la précipitation homogène. De ce fait, cette précipitation peut avoir lieu même si la concentration en solution est sous-saturée. Enfin, le phénomène de co-précipitation est la précipitation simultanée de plusieurs éléments. Ce phénomène a lieu lorsqu'une phase minérale précipite et incorpore un élément exogène dans sa structure cristalline et vient remplacer un atome qui constitue le minéral.

La figure III-6 complète la figure III-4 et présente les différents mécanismes de fixation que l'on peut retrouver à la surface et à l'intérieur du système cristallin des matières en suspension.

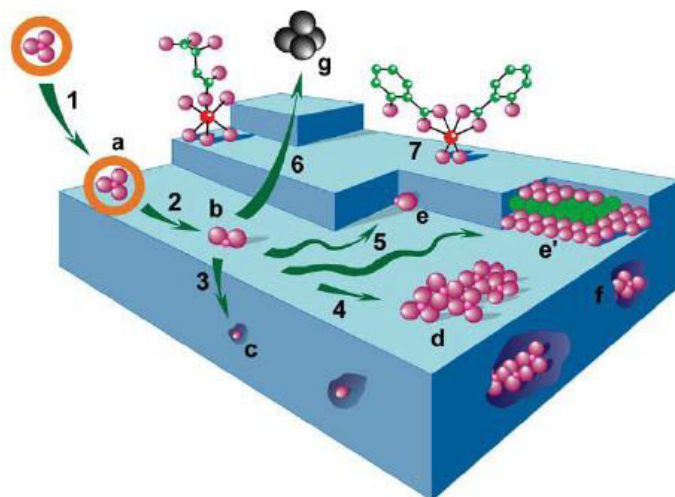


Figure III-6 Différents mécanismes de fixations présents à la surface et à l'intérieur des particules (d'après Charlet et Manceau 1993). 1) adsorption ; a) physisorption ; 2) perte de la sphère d'hydratation ; b) chemisorption ; 3) diffusion dans le réseau cristallin ; c) substitution ; 4,5) diffusion latérale rapide d) polymère de surface ; e,e') adsorption sur un front de croissance du minéral ; f) formation de polymère et incorporation dans la matrice hôte 6,g) retour de l'ion en solution ; 7) complexation organo minérale

1.4 Méthodes utilisées afin de connaître le mode d'association des métaux avec les composés modèles

1.4.1 Les études macroscopiques

Les méthodes de détermination des modes de fixation des métaux sont variées. La méthode largement utilisée est l'isotherme d'adsorption. La plupart des études concernant l'adsorption de métaux sur des minéraux ont utilisés les expériences en batch (Benjamin & Leckie 1981 ; Schindler & Stumm 1987; Echeverria *et al.* 2005 ; Arias & Sen 2009). L'isotherme montre la relation entre l'adsorbat et l'adsorbé à température constante. Le résultat le plus simple est de comparer les capacités d'adsorption des composés (Mikutta *et al.* 2012). Pour aller plus loin dans les processus d'adsorption, on peut également utiliser des équations empiriques comme l'équation de Freundlich qui postule que l'adsorption de métaux s'effectue sur des surfaces hétérogènes ou encore l'équation de Langmuir qui postule que l'adsorption se déroule uniformément sur les sites actifs et que si un site est occupé, d'autres processus d'adsorption ne sont pas possibles. Des études de titration peuvent également être employées afin

d'accéder aux propriétés acido-basiques des minéraux (Zazzi *et al.* 2012). Enfin l'utilisation de modèles de complexation de surface (MCS) a été largement employé afin de décrire les processus de sorption à l'interface eau-solide (Benjamin & Leckie 1981 ; Schindler & Stumm 1987). Certains modèles ont été spécialement développés pour les phyllosilicates (Bradbury & Baeyens 2000, 2009, 2011). Des modèles ont également été développés afin de prédire les processus d'adsorption de minéraux composites (Fernandes *et al.* 2015). Cependant, les modèles de complexation de surface utilisent un nombre élevé de paramètres afin de modéliser des données expérimentales et plusieurs modèles différents vont pouvoir caler les données acquises au laboratoire. De plus les MCS ne prennent pas en compte les processus de précipitation et de diffusion à l'intérieur du réseau cristallin. En complément des études macroscopiques, d'autres études vont permettre de comprendre plus finement les processus à l'origine de la complexation des métaux avec les particules. Parmi ces méthodes, Les méthodes spectroscopiques permettent de révéler les mécanismes réactionnels d'adsorption au niveau microscopique.

1.4.2 Les méthodes spectroscopiques

Afin de connaître le mode d'association et les mécanismes d'association des métaux et dans le cas de cette étude, du Zn sur les matières en suspension, l'utilisation de l'absorption des rayons X (XAS) issus du rayonnement synchrotron est une méthode de choix (partie III matériel et méthode et annexe III). La méthode XAS permet de connaître directement l'environnement atomique d'un métal donné dans des matrices physiques et chimiques complexes qui caractérisent les échantillons naturels (Manceau *et al.* 2002a). L'énergie appelée seuil d'adsorption correspond à une énergie égale à l'énergie des électrons de cœur de l'atome étudié. L'électron passe donc de l'état fondamental à son état excité. Cette zone permet donc d'étudier la structure électronique de l'atome étudié. Cette technique a largement

été utilisée dans des études environnementales afin de connaître le mode d'association entre les métaux et les surfaces minérales. Cette méthode a notamment déjà été utilisée pour l'étude des sols et sédiments contaminés (par exemple Brown *et al.* 1988 ; Fendorf *et al.* 1994 ; Panfili *et al.* 2005 ; Jacquat *et al.* 2009 ; Van Damme *et al.* 2010). Cette méthode permet également de différencier entre les différents modes d'association des métaux avec les surfaces minérales lorsqu'elles sont soumises à des conditions particulières (variations de concentration en métal, variation du pH ou de la conductivité) et a permis de réaliser une grande avancée dans la compréhension des mécanismes d'association sur des composés synthétisés en laboratoire (Schlegel & Manceau 2006). La méthode XAS permet également de mieux comprendre l'effet de l'hétérogénéité de composition des particules sur leur mécanismes de complexation avec les ETMs aussi bien sur des composés modèles (Cismasu *et al.* 2014) que sur des MES naturelles (Priadi *et al.* 2012 ; Le Pape *et al.* 2014).

1.5 Exemple de mécanismes de fixation des métaux sur des minéraux en utilisant la spectroscopie d'absorption des rayons X

1.5.1 Les mécanismes de fixation des métaux sur les phyllosilicates

Les phyllosilicates sont parmi les minéraux les plus réactifs de l'environnement (Sparks 2003). De nombreuses études ont montré l'importance des phyllosilicates dans la rétention des cations métalliques tels que le Zn soit par adsorption à la surface soit par incorporation dans la structure cristalline de l'argile (Ross 1946 ; Manceau *et al.* 2000, 2002b, 2004 ; Lee *et al.* 2004 ; Panfili *et al.* 2005). Deux types de surfaces existent pour les phyllosilicates chargés (smectites, illite par exemple) : les charges négatives permanentes sur les surfaces basales et les sites dépendants du pH sur les surfaces latérales. Les mécanismes moléculaires d'adsorption des cations métalliques sur les phyllosilicates ont largement été documentés en combinant des expériences en batch couplées à des méthodes spectroscopiques et

microscopiques. La sorption de cations par complexation en sphère externe (CSE) s'effectue sur les surfaces basales et ces complexes métalliques sont facilement échangeables notamment en modifiant la force ionique de la solution. Le cation peut également migrer vers d'autres sites où il sera plus fortement lié (Figure III-7). Ces CSE ont déjà été mis en évidence par des données de spectroscopie d'absorption des rayons X (Papelis & Hayes 1996 ; Schlegel et al. 1999).

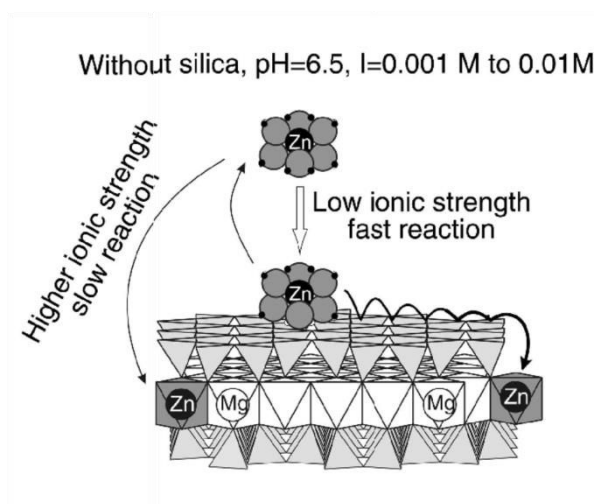


Figure III-7 Mécanismes de sorption du Zn sur des feuillets de smectite. Le Zn s'adsorbe en complexe de sphère externe dans l'espace interfoliaire puis peut diffuser et former des complexes de sphère interne sur les surfaces latérales (Schlegel et al. 1999)

L'adsorption des cations sur les surfaces latérales est favorisée à pH proche de la neutralité et à force ionique faible. L'adsorption dans ces conditions s'effectue sous forme de complexes de sphère interne (CSI) (Schlegel et al. 2001 ; Dähn et al. 2002). Lorsque le pH augmente ou la concentration de cations en solution, les cations peuvent polymériser et ainsi former des précipités. Schlegel & Manceau (2006) ont montré qu'en présence de Silicium en solution avec du Zn, la formation d'un précurseur de phyllosilicate de Zn sur les faces latérales est possible au bout de quatre heures de réaction. Après 313 h de réaction, les atomes de Zn sont entourés par du Zn et du Si suggérant la formation d'un phyllosilicate de Zn (Figure III – 8).

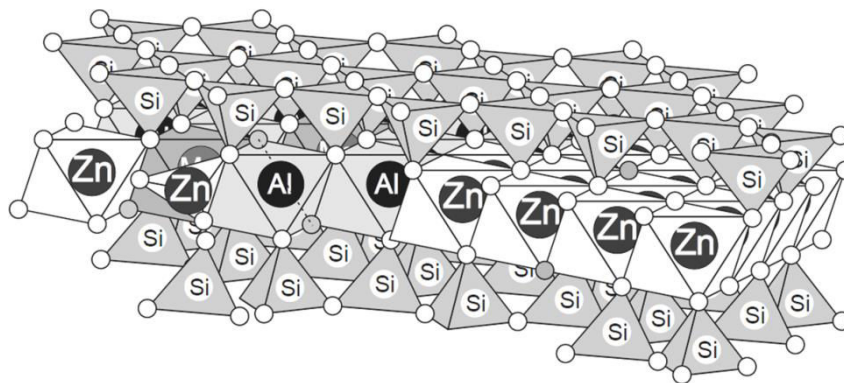


Figure III – 8 Model structural d'un phyllosilicate de Zn (sorption de Zn sur montmorillonite en présence de Si aqueux $[Si]_{aq} \sim 500 \mu M$ pour 313 h de réaction (D'après Schlegel & Manceau 2006)

D'autres études ont également permis de mettre en évidence la formation de précipités. Schlegel *et al.* (2001) ont montré la formation d'un phyllosilicate de Zn sur de la Kerolite en cinq jours pour un pH proche de la neutralité (7.3). Des expériences utilisant les mêmes conditions que Schlegel *et al.* (2001) (pH proche de la neutralité) ont montré la formation d'un phyllosilicate de Ni après un an de réaction (Dähn *et al.* 2003). Ces différences ont été attribuées à des configurations structurales des argiles différentes (configuration di ou trioctaédrique). Dahn *et al.* (2011) ont montré grâce à la spectroscopie d'absorption des rayons X que les complexes de surface formés par les métaux sur la montmorillonite étaient différents selon la concentration en Zinc. Les études menées par Churakov & Dähn (2012) ont également montré une différence de structure en fonction de la concentration en Zn par des méthodes spectroscopiques (EXAFS) et de la modélisation.

La spéciation du zinc dans des matrices environnementales a déjà été étudiée. Ces études ont principalement concerné des sols contaminés, souvent en lien avec des activités métallurgiques. La première étude (Manceau *et al.* 2000) a montré que le Zn pouvait être porté par des phyllosilicates et des oxyhydroxydes de fer et de manganèse. D'autres études ont mis en évidence des structures lamellaires issues d'une lente précipitation du zinc sur les surfaces de minéraux peu cristallisés, cités comme étant des pseudos-hydrotalcites Zn-LDH

(Layered double hydroxide). Des complexes de Zn avec la matière organique ont déjà été mis en évidence ainsi que du Zn adsorbé sur des oxyhydroxydes de fer tels que la ferrihydrite ou la goethite (Isaure *et al.* 2002, Manceau *et al.* 2003 ; Nachtegaal *et al.* 2005 ; Roberts *et al.* 2002, Le Pape *et al.* 2014). Le tableau III-1 présente quelques exemples d'associations du zinc dans des matrices environnementales contaminées par la métallurgie en utilisant la spectroscopie EXAFS.

Type de sol	Zn (mg.Kg ⁻¹)	Association du Zn	référence
Horizon sableux <2 µm	3140	63% Zn-Kerolite 19% Zn-Fe hydroxides 20% Zn birnessite	Manceau et al. (2000)
Sol sableux <2 µm	59220	47% Zn-Kerolite 14% hemimorphite 12% willemite 12% Zn adsorbé sur birnessite	Manceau et al. (2000)
Sédiment drainé	6600	73% sphalérite 40% Zn adsorbé sur ferrihydrite	Isaure et al. (2002)
Sol organique	6200	66% franklinite 34% sphalérite	Roberts et al. (2002)
Loam limoneux	890	55% Zn aqueux 45% Zn-HIM	Scheinost et al. (2002)
Luvisol	6600	60% sphalérite 20-30% Zn adsorbé sur ferrihydrite 20-30% Zn adsorbé sur hectorite	Isaure et al. (2005)
Sédiment drainé	4700	50% sphalérite 40% Zn adsorbé sur ferrihydrite 10 à 20% Zn-LDH et Zn-Kerolite	Panfili et al. (2005)
Sol sableux remédié	13144	24% Zn-Kerolite 39% hemimorphite 40% Zn-kaolinite	Nachtegaal et al. (2005)

Tableau III – 1 Exemple d'études concernant la spéciation du Zn dans des sols contaminés, caractéristiques du sol, teneurs en Zn et mode d'association du Zn identifié par spectroscopie EXAFS en mode bulk.

1.5.2 Mécanismes de fixation des métaux sur les oxyhydroxydes de fer

Les oxyhydroxydes de fer montrent des cristallinités différentes. La goethite montre des énergies d'adsorption plus élevées qu'un oxy-hydroxyde de fer amorphes (ferrihydrite). Les analyses des spectres XANES et des oscillations EXAFS obtenues au seuil du Zn ont montré que le Zn formait des complexes de sphère interne avec la ferrihydrite (Waychunas *et al.* 2002, 2003). Trivedi *et al.* (2004) ont également montré la formation de complexes de sphère interne à la surface de la ferrihydrite (mononucléaire, bidentate) dans des conditions à pH < 6.5. Pour des pH > à 6.5, avec des concentrations en Zn en solution plus élevées, le Zn forme un précipité à la surface de la ferrihydrite. La température semble également jouer avec une adsorption préférentielle à plus haute température (Trivedi *et al.* 2004). Des études cinétiques (temps de réaction de 0 à 6 mois) ont montré que la structure locale du Zn adsorbé à la surface

de la ferrihydrite ne changeait pas et que seule la concentration en Zn dans la solution permettait de passer d'un complexe de sphère interne à une combinaison complexe de sphère interne et formation d'un précipité (Lee & anderson 2005).

La ferrihydrite (FeH) telle que synthétisée selon la méthode de Schwertmann n'est pas toujours équivalente aux oxyhydroxydes de fer rencontrés dans les milieux aquatiques ou dans les sols, ceux-ci présentent le plus souvent des impuretés, des substitutions, ou sont associés à des particules de minéraux argileux (voir partie III - 1.2). La nature des impuretés influence l'adsorption des cations sur la FeH. Des études macroscopiques ont montré que le Zn s'adsorbait préférentiellement sur de la ferrihydrite présentant des impuretés de silice par rapport à de la ferrihydrite synthétisés en présence d'aluminium (Cismasu *et al.* 2013). Au niveau moléculaire, le zinc forme des complexes de sphère interne sur la FeH-Al sans que soit décelable l'influence de l'aluminium. Au contraire, le Zn forme des complexes de sphère externe avec le FeH-Si. Ces résultats suggèrent que la mobilité du Zn dans l'environnement est influencée par la nature des surfaces minérales et que la ferrihydrite n'est pas toujours suffisante pour couvrir la variabilité de composition minéralogique des milieux aquatiques ou des sols.

1.5.3 Mécanismes de fixation des métaux sur les composés mixtes

Des études macroscopiques effectuées sur l'adsorption du nickel sur différents composés : ferrihydrite, lepidocrocite, ferrihydrite-montmorillonite et lepidocrocite-montmorillonite ont montré des différences de capacité d'adsorption. Alors que la lepidocrocite et la ferrihydrite adsorbent le nickel avec la même capacité (Grenn-Pedersen & Pind 2000), la lepidocrocite-montmorillonite a une capacité d'adsorption inférieure à la ferrihydrite et lepidocrocite seule. Au contraire, la ferrihydrite-montmorillonite montre des capacités d'adsorption similaires aux

deux phases pures. Les auteurs expliquent ce résultat par la formation de deux phases distinctes (lepidocrocite et montmorillonite) alors que la précipitation de ferrihydrite est observée sur la montmorillonite. De ce fait, une augmentation de la surface spécifique et de la capacité d'adsorption ont été observés. Une autre étude menée à l'échelle microscopique utilisant la spectroscopie EXAFS a également permis de donner des informations concernant les mécanismes de fixation du Zn sur un composé mixte goethite – kaolinite (Nachtegaal et Sparks 2004). Les résultats montrent qu'au début de l'expérience, dans le cas où la goethite représente 10% en poids, le Zn s'adsorbe préférentiellement sur la goethite en complexe de sphère interne. Puis, l'inclusion du Zn dans un précipité sur la kaolinite devient le processus d'adsorption principal. Cependant, quand la goethite est présente en quantité inférieure (6 % en poids), le processus d'adsorption principal est la formation d'un précipité de Zn à la surface de la kaolinite. Cette expérience montre également l'effet de la quantité d'oxyhydroxyde à la surface du phyllosilicate.

1.5.4 Mécanismes de fixation des métaux sur un carbonate, la calcite

En milieu naturel, la formation de carbonates contenant des cations métalliques a déjà été observée. Des minéraux tels l'octavite (CdCO_3), la cérusite (PbCO_3), la smithsonite (ZnCO_3) ont déjà été rencontrés et peuvent réduire la mobilité des métaux (Alloway 1995). Du fait de son omniprésence dans l'environnement, la calcite est fréquemment observée en association avec des métaux tels le plomb, le cadmium ou encore le zinc (Zachara *et al.* 1991 ; Alloway 1995 ; Reeder *et al.* 1999). Des expériences en laboratoire ont montré qu'un des mécanismes principaux de fixation des métaux avec la calcite était la coprécipitation (Reeder *et al.* 1999). Le plomb, le zinc et le cobalt peuvent être incorporés dans la structure de la calcite et venir substituer les ions Ca^{2+} dans les sites octaédriques. D'autres études utilisant le rayonnement

synchrotron ont également montré la substitution du Ca^{2+} par les cations métalliques formant des complexes de sphère interne sous forme tétraédrique pour le Zn et octaédrique pour le Cu (Figure III-9) (Elzinga & Reeder 2002). La formation de complexes de sphère interne ou de précipité semble être régie par la concentration du métal de la solution. Rouf *et al.* (2004) ont montré que lorsque la concentration en plomb est basse ($1 \mu\text{M Pb}$), celui-ci s'associe à la calcite en formant des complexes de sphère interne. Au contraire, quand la concentration est plus élevée ($60 \mu\text{M Pb}$), le plomb est sous forme d'un précipité (cérusite cerussite). Le mode d'association étant donc gouverné par la concentration métallique en solution dans ce cas (Rouf *et al.* 2004).

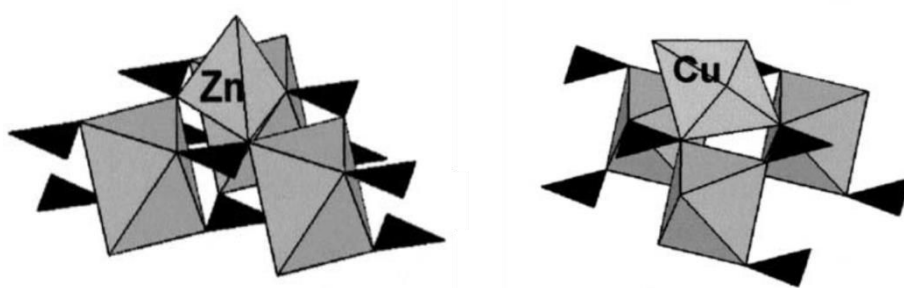


Figure III – 9 Configuration possible de l'adsorption de Zn(II) et Cu(II) à la surface de la calcite, les octaèdres gris représentent CaO_6 et les triangles noirs les groupes CO_3 (adapté de Elzinga *et al.* (2002))

Cette synthèse bibliographique sur la réactivité des surfaces minérales naturelles a montré que les propriétés de surface en lien avec la composition minéralogique jouaient un rôle majeur dans l'adsorption des ETMs. Cette partie a également montré que les interactions entre les métaux et les surfaces minérales étaient variées. Sur un même minéral, plusieurs mécanismes d'adsorption étaient possibles suivant les conditions physico chimiques (pH, conductivité électrique, cations compétiteurs) ainsi que les concentrations en cations métalliques. Cette synthèse a également montré que différentes techniques permettent d'appréhender la réactivité des MES. Le couplage de différentes techniques permet d'avoir une vision globale du processus d'adsorption.

Au cours de cette thèse, une étude comparative de la réactivité des composés modèles et des MES naturelles de la Moselle a été réalisée. L'objectif principal était de mieux comprendre les interactions entre les métaux et plus particulièrement le Zn et les MES.

Ce travail a été conduit de la manière suivante : 1) étude des propriétés de surface des composés modèles et des MES de la Moselle 2) comparaison de la réactivité vis-à-vis du Zn grâce à des expériences en batch 3) étude du mode d'association du Zn sur les composés modèles et les MES par spectroscopie d'absorption des rayons X. Les paragraphes suivants présentent les matériels et méthodes utilisés afin d'étudier la réactivité des MES.

2 Matériels et méthodes

2.1 Purification et synthèse des composés modèles

2.1.1 Purification de l'illite du Puy en Velay

L'illite du Puy en Velay utilisée dans l'étude est fournie par la société Argile du Velay (Annexe IV). Une étude minéralogique par diffraction des rayons X (DRX) a été réalisée au préalable de son utilisation afin de déceler certains minéraux autres que l'illite. Les diffractogrammes réalisés sur les poudres brutes montrent la présence d'impuretés. Il s'agit de quartz (d_{001} à 3,35 Å), de calcite (d_{001} à 3,03 Å) et de kaolinite (d_{001} à 7,23 Å) en plus de l'illite (Figure III-10A). Une purification a donc été nécessaire.

La purification des argiles permet d'éliminer les minéraux non argileux et argileux non désirés afin d'obtenir une fraction d'illite aussi pure que possible. La purification physico-chimique des argiles se déroule en plusieurs étapes : décarbonatation, échanges sodiques, rinçages par dialyse et décantation. Un tri en taille est ensuite effectué par centrifugations successives à vitesse croissante.

La première phase correspond à la décarbonatation de l'argile. 40 g d'argile sont dispersés dans un litre de solution d'acétate de sodium 1M à pH 5 (ajout d'acide acétique) pendant 2 h à l'aide d'un agitateur à pales. La suspension est ensuite centrifugée pendant 45 min à 7500 rpm et le culot est dispersé dans une solution de chlorure de sodium (NaCl 1M) à l'aide d'un agitateur à pales pendant 12 h permettant son échange en argile sodique. Ensuite, la suspension d'argile est introduite dans des membranes de dialyses placées dans de l'eau ultra pure afin de retirer le sel. L'eau ultra pure est renouvelées à plusieurs reprises jusqu'à attendre un seuil inférieur à 5 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. La suspension est ensuite décantée dans des cônes d'Imoff

pendant 12 h et le surnageant est récupéré, agité à l'aide d'un agitateur à pales pendant 24 h et centrifugé à 46000 g pendant 90 min. Enfin le culot est récupéré, congelé et lyophilisé.

Après purification, les pics correspondant au quartz et à la calcite ne sont plus présents et le pic de la kaolinite est moins marqué (Figure III-10A). Le tableau III-10C présente l'analyse géochimique effectuée au SARM. La CEC déterminée après échange à la cobaltihexamine est de 20 meq/100g de matière sèche. La surface spécifique estimée selon la méthode BET est de l'ordre de 155 (± 6) m²/g. Une analyse en microscopie électronique à transmission a révélé des illites très bien définies au contour polygonal (Figure III-10B). La taille des particules d'illite purifiée oscille entre 50 et 100 nm pour la surface basale. Des particules de taille supérieure sont également observables sur les clichés MET. Leur analyse par EDX (Spectromètre X en dispersion d'Energie) fait état de la présence de kaolinite en faible proportion dans l'échantillon.

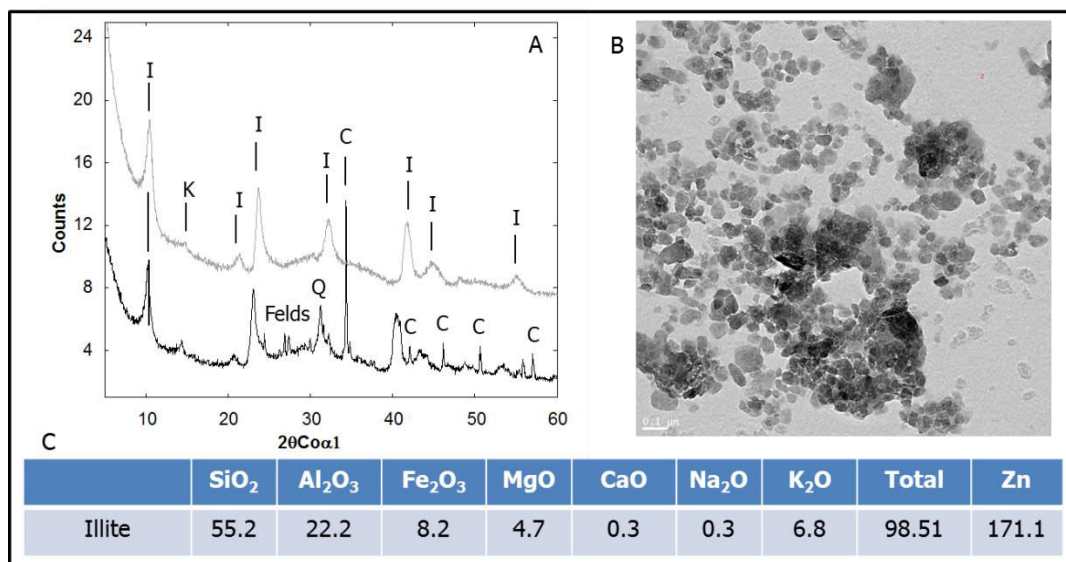


Figure III – 10 Caractérisation de l'illite du Puy en Velay (A) DRX de l'illite brute (diffractogramme noir) et de l'illite purifiée taille 3 (diffractogramme gris) ; (B) cliché MET de l'illite purifiée de taille 3 (~100 nm) ; (C) Analyses chimiques de l'illite purifiée taille 3, en pourcentage massique

2.2.2 Synthèse de la ferrihydrite 2 lignes

L'oxyhydroxyde de fer de référence choisis est la ferrihydrite. Ce composé a été synthétisé selon le protocole de Schwertmann & Cornell (1991). La première étape consiste à dissoudre 0,8 g de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ($10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$) dans 2 L d'eau distillée. Ensuite, environ 330 mL de KOH (1 mol.L^{-1}) sont ajoutés à la solution de fer afin d'atteindre un pH de 7 – 8. Les 20 dernier mL doivent être ajoutés goutte à goutte en faisant attention au pH. La suspension est ensuite agitée pendant deux heures grâce à un agitateur à pales. La suspension est centrifugée pendant 10 min à 7000 tours par minute. La ferrihydrite est récupérée, congelée et lyophilisée.

2.2.3 Synthèse du composé mixte Illite – FeH

Le principe de la synthèse du composé mixte illite – FeH consiste à effectuer l'hydrolyse basique de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ($10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$) par KOH ($10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$) en présence de particules d'illite en suspension (1 g.L^{-1}). Un bécher contenant de l'illite en suspension à 1 g.L^{-1} est agité pendant 1 h à l'aide d'un agitateur magnétique. Dans ce bécher est placée une sonde pH afin de mesurer en continu le pH. Quand la suspension est bien homogène, le bécher avec la solution toujours sous agitation est placé en dessous d'un pousse seringue (Figure III-11). Ce dispositif permet de faire couler deux solutions différentes à des vitesses constantes et choisies. Dans notre cas, des seringues de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ($10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$) et KOH ($10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$) sont placées sur le pousse seringue. Lorsque la première goutte de la solution de fer tombe et celle de KOH, on déclenche un chronomètre. Connaissant le débit d'ajout des composés et le temps d'ajout, nous pouvons remonter aux quantités de fer et KOH présentes dans la suspension. Les vitesses sont choisies afin de ne pas faire chuter le pH en dessous de 5, ce qui engendrerait des dommages sur les feuillets d'illite. Différentes quantités de fer ont été

ajoutées dans la suspension afin d'étudier l'effet de la teneur en fer sur la réactivité des composés modèles. A la fin de l'expérience, la suspension du composé Illite – FeH est laissée à agiter pendant 2 heures. Ensuite, on procède à plusieurs centrifugations afin de rincer le composé formé (le surnageant doit avoir une conductivité inférieure à $1,5 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$). Ensuite, le composé récupéré est congelé et lyophilisé. La caractérisation de ce composé mixte est présentée en Annexe 4.



Figure III – 11 Photo du dispositif expérimental permettant la synthèse du composé illite/FeH

2.2 Etude des propriétés de surface des matières en suspension

2.2.1 Mobilité électrophorétique

Les mesures de mobilité électrophorétique ont été réalisées sur un zétaphoromètre IV de la société CAD instrument équipé d'un microscope et d'une caméra CCD. La vitesse des particules est moyennée par la mesure d'une centaine de trajectoires. Ces mesures sont effectuées sur des dispersions très diluées de MES et de composés modèles dans une gamme de pH allant de 4 à 11. Le pH de la solution est ajusté vers les pH acides par ajout d'une

solution diluée respectivement de soude ou d'acide chlorhydrique. Les mesures sont effectuées à une force ionique constante dans des solutions de NaCl à 10^{-2} mol.L⁻¹. La charge de surface est déduite de la valeur de mobilité électrophorétique est calculée par la relation de Smoluchowski.

2.2.2 Capacité d'échange cationique

La capacité d'échange cationique consiste à mesurer la quantité de cations échangeables à la surface d'un matériau et indique donc la charge de ce dernier. Cette mesure s'exprime en milliéquivalent par gramme ou encore par 100g (meq/100g).

De nombreuses méthodes sont disponibles afin de mesurer la CEC. Dans notre cas, la CEC repose sur le dosage de la concentration finale en un réactif (cobaltihexamine, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$) resté en solution après déplacement des cations échangeables par ce réactif. La couleur orange de la cobaltihexamine permet son dosage par spectroscopie UV – visible (bande d'absorption à 473 nm). Les cations présents en solution après échange sont également analysés et une seconde valeur de la CEC est obtenue.

Le réactif utilisé dans cette étude est la cobaltihexamine de masse molaire 267,5 g.mol⁻¹. Une solution mère de chlorure de cobaltihexamine à $16,6 \cdot 10^{-3}$ mol.L⁻¹ est réalisée et est conservée à l'abri de la lumière et de la chaleur. Une prise d'essai en MES (1 g) est introduite dans un pot à centrifuger et est mélangée à 30 mL de solution de chlorure de cobaltihexamine. Après deux heures d'agitation, la suspension est centrifugée à 19 000 rpm pendant 1 h. Chaque échantillon est réalisé en doublon afin de vérifier la reproductivité de l'analyse. Ensuite deux dosages sont réalisés. Le premier consiste à doser l'ion cobaltihexamine restant en solution

après réaction. Ce dernier est dosé par colorimétrie sur un spectrophotomètre Shimadzu UV-2501PC dans la gamme 350 – 700 nm. La concentration est ensuite déterminée en se référant à une droite d'étalonnage établie à partir de solutions étalons. Le dosage des différents cations (Na, K, Ca, Mg, Fe, Al et Si) dans le surnageant est effectué au SARM par ICP-AES (voir partie I pour le détail de l'analyse).

2.2.3 Volumétrie d'adsorption d'azote

La volumétrie d'adsorption de gaz (dans notre cas, le gaz utilisé est le diazote) permet d'étudier les propriétés texturales des solides. Cette technique est utilisée pour comparer les surfaces spécifiques des différents composés et donc d'évaluer leur réactivité vis-à-vis des métaux.

Le principe consiste à mesurer la quantité d'azote adsorbée à la surface du composé modèle en fonction de la pression relative du gaz en équilibre avec les molécules adsorbées au-dessus de l'échantillon (normalisée par la pression de vapeur de l'azote P_0). Cette mesure s'effectue à la température de liquéfaction du gaz utilisé (77 K pour le diazote).

Les mesures de surfaces spécifiques ont été réalisées au LIEC Charmois sur un absorbomètre automatique (BET 2000). Environ 1 g de poudre de l'échantillon est introduit dans une ampoule en pyrex. L'échantillon est ensuite dégazé soit à 110 °C pour les MES et l'illite ou à 30 °C pour les composés mixtes ainsi que pour la ferrihydrite afin de ne pas déstabiliser la structure cristalline des oxyhydroxydes de fer par la chaleur (Hofmann et al. 2004). L'ampoule est ensuite placée dans un thermocryostat à 77 K. Le volume de l'ampoule non occupé par l'échantillon, ou volume mort, nécessaire à la suite des calculs est mesuré par la mesure de la détente de l'hélium, gaz inerte qui ne s'adsorbe pas sur l'échantillon à 77 K. L'isotherme d'adsorption est ensuite effectuée par l'introduction d'une quantité d'azote

(pureté > 99,995 %) connue dans l'ampoule. A chaque volume introduit, la pression dans l'ampoule chute jusqu'à atteindre une valeur d'équilibre. La quantité d'azote adsorbée est déterminée comme étant la différence entre la quantité introduite initialement et la quantité restante à l'état de gaz dans l'ampoule. La construction de l'isotherme d'adsorption se poursuit jusqu'à des pressions partielles P/P_0 de 0,98. L'adsorption est suivie d'une désorption afin notamment d'obtenir des informations sur la porosité de l'échantillon.

2.2.4 Isothermes d'adsorption du Zinc sur les différents composés modèles

Les isothermes d'adsorption permettent d'accéder à la quantité de zinc adsorbée sur les différents modèles et ainsi comparer la réactivité des composés modèles vis-à-vis du zinc. La technique dite en « batch » a été utilisée pour réaliser les isothermes d'adsorption sur les MES, l'illite purifiée, la ferrihydrite, les composés mixtes illite – Ferrihydrite et la calcite.

Cette technique consiste à mettre en contact une masse connue (m) de 10 mg de MES ou de composé modèle, sous forme de poudre dans un volume (V) de 35 ml de solution métallique à différentes concentrations (C_i) en Zn (10^{-6} à $5 \cdot 10^{-4}$ mol.L⁻¹ de Zn) dans des tubes de centrifugation de 40 ml. La solution est préalablement stabilisée à pH 7 grâce à KOH et à une conductivité de 300 ou 3000 $\mu\text{S.cm}^{-1}$ grâce à NaNO₃. Après 24 h d'agitation, les tubes sont centrifugés pendant 20 min à 7000 tours.min⁻¹ et le surnageant est filtré à 0,20 μm . Les filtres ont été au préalable testés afin de vérifier qu'ils ne retenaient pas de zinc. La solution est ensuite analysée au SARM pour doser le métal restant en solution (C_e). La quantité de métal adsorbée sur l'échantillon est calculée comme étant la différence entre la quantité de métal au départ dans la solution et la quantité subsistante à la fin de l'expérience :

$$Q_e = (C_i - C_e) \cdot V/m$$

2.2.5 Spectroscopie d'absorption des rayons X

Ce paragraphe n'a pas pour but de traiter le formalisme de la méthode qui est présenté en Annexe III mais de présenter les conditions expérimentales utilisées pour la spectroscopie d'absorption des rayons X.

Les expériences de spectroscopie d'absorption des rayons X ont été effectuées sur la ligne SAMBA au synchrotron SOLEIL (Orsay, France). La ligne SAMBA est consacrée à l'analyse EXAFS. Le détecteur de fluorescence X utilisé est un détecteur Canberra à 36 (35) éléments de Germanium, bien adapté pour l'analyse des échantillons très dilués (quelques dizaines de ppm).

Les MES ainsi que les composés modèles ont été broyés en incorporant environ 50 % de cellulose afin de constituer des pastilles résistantes et homogènes quand la quantité de poudre n'était pas suffisante (cas des culots d'isotherme). L'échantillon est ensuite placé dans un cryostat à azote, sous vide, et à 45° du faisceau incident. Les spectres d'absorption ont été enregistrés en mode fluorescence sur une gamme allant de -100 eV à 800 eV autour du seuil d'excitation du Zn avec un pas de (0.5 eV) dans le seuil d'absorption. Pour chaque échantillon, entre trois et six spectres ont été enregistrés afin d'obtenir un spectre moyen représentatif. La calibration en énergie a été vérifiée en plaçant une feuille de Zn métal derrière l'échantillon. Par la suite, les spectres sont calibrés en énergie, normalisés, déglitchés et un spectre moyen des différents scans a été recalculé grâce au logiciel ATHENA (Newville 2001). Les simulations des différentes couches atomiques ont été réalisées par le logiciel ARTEMIS (Ravel & Newville 2005). La fenêtre d'apodisation de Hanning a été utilisée sur le domaine 1 – 4 Å pour les différents échantillons. Les structures cristallines utilisées pour

calculer les chemins de rétrodiffusion individuels (pas de rétrodiffusion multiple réalisées)
sont Zn-O, Zn-Zn, Zn-Fe et Zn-Al.

3 Résultats

3.1 Propriétés de surface

3.1.1 Mobilité électrophorétique des composés modèles

Afin de préciser la charge de surface et son évolution en fonction de la composition et/ou des modifications de surface, des expériences de mobilité électrophorétique ont été effectuées sur les différents composés modèles synthétisés au laboratoire en utilisant une force ionique de 0.01 mol.L^{-1} et un pH variant de 3 à 11. Les résultats concernant les composés de départ (illite du Puy purifiée et triée en taille, ferrihydrite) et les composés mixtes illite – oxyhydroxyde de fer sont présentés sur la figure III-12.

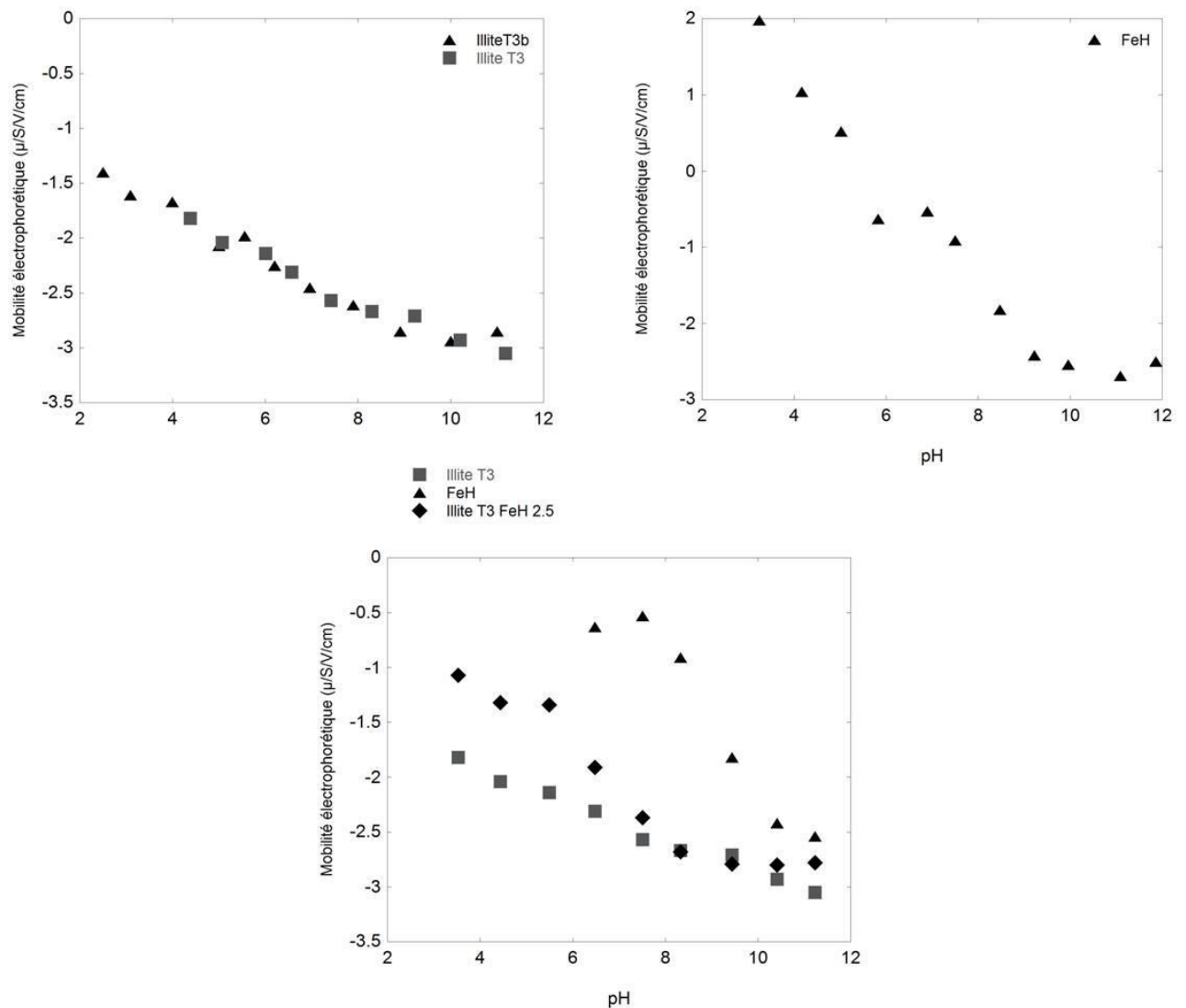


Figure III-12 Mobilités électrophorétiques en fonction du pH mesurées pour : (a) les illites de taille 3(40 - 100 nm) et 3bis (20-30 nm), (b) la ferrihydrite et (c) l'illite modifiée par des oxyhydroxides de fer

L'illite du Puy présente une charge de surface négative sur l'ensemble de la gamme de pH étudiée, la charge de surface étant principalement le fait des charges permanentes des surfaces basales. Cependant, la mobilité électrophorétique de l'illite décroît de $-2 \mu\text{s/V/cm}$ à $-4 \mu\text{s/V/cm}$ entre pH 3 et pH 11, et par conséquent est influencée par l'évolution des groupements de surfaces (Al-OH, Fe-OH, Mg-OH) qui passent de charge positive à négative

avec l'augmentation du pH ($M-O^+$, $M-OH$, $M-OH_2^-$). Le fait que les mesures de mobilité électrophorétique soient influencées par les charges variables pourrait s'expliquer par la relativement faible taille des minéraux argileux. Ainsi, deux fractions granulométriques de l'illite du Puy, la taille 3 (25700 g, taille des particules de 40 à 100 nm) et la taille 3bis (25700 34800 g, taille des particules de 20 à 30 nm) ont été utilisées pour les expériences de mobilité électrophorétiques. On obtient des courbes identiques pour les deux lots d'illite avec une très faible évolution des courbes en fonction de la taille. Cela suggère que les particules constituant ces lots sont identiques du point de vue de la charge de surface (Figure III-12a.). Les images de microscopie électronique en transmission montrent des agrégats de particules d'illite submicrométriques, de quelques dizaines de nm (Annexe 4). La variation de taille n'est peut être pas suffisante (on reste dans le même ordre de grandeur) pour que cela puisse modifier la forme de la courbe de mobilité (Stumm et Morgan 1996).

Le composé illite-oxyhydroxyde de fer, obtenu par hydrolyse basique du fer ferrique en présence de particules d'illite (Matériel et méthodes partie III) présente des mobilités électrophorétiques intermédiaires entre l'illite et la ferrihydrite suggérant des modifications des propriétés de surface résultant de la précipitation de fer à la surface de l'illite.

Des études conduites sur des sols tropicaux contenant différentes proportions en oxydes de fer (Osei & Singh 1999) ont montré que pour des quantités élevées en oxydes de fer, les sols montraient des mobilités électrophorétiques plus faibles en valeur absolue. Dans notre cas, la quantité d'oxyhydroxyde de fer précipitée à la surface des illites n'est pas suffisante pour neutraliser les charges négatives à la surface des illites comme le montrent Ohtsubo & Yoshimura (1991). Ces premiers résultats donnent une évaluation d'une part de la charge de surface d'un minéral argileux pur, proche des minéraux argileux communément rencontrés

dans les MES de la Moselle (Partie I) et d'autre part de l'amplitude des variations de la mobilité électrophorétique avec la modification de surface par des précipités d'oxyhydroxyde de fer qui sont également très communs dans les horizons de surface et qui ont pu être constaté à maintes reprises sur les échantillons de matières en suspension.

3.1.1 Mobilité électrophorétique des MES

Les mobilités électrophorétiques pour l'ensemble des MES pour des forces ioniques de 0.01 mol.L^{-1} et pH variant de 3 à 10 sont présentées Figure III-13. Le premier graphe (Figure III-13a) montre les courbes pour 4 échantillons collectés à 4 stations différentes, 3 sur la Moselle (Frouard, Argancy et Thionville, d'amont en aval) et une sur la Fensch à Florange. Pour ces 4 échantillons, ces mesures mettent en évidence une charge de surface globalement négative sur l'ensemble de la gamme de pH. Cette première observation suggère une contribution dominante des charges permanentes de minéraux argileux et se conforme à ce qu'on attendait au vu de la composition minéralogique des échantillons. L'échantillon de Florange ou FLO (Rivière Fensch) se distingue toutefois des 3 autres échantillons et montre pour toute la gamme de pH 2-6 des valeurs de mobilité plus faibles en valeur absolue avec une remontée sur la gamme acide des pH, de 2 à 6. On a vu auparavant que les matières en suspension de la Fensch étaient particulièrement marquées par des contributions industrielles et urbaines et comportaient une très faible proportion de minéraux argileux, marqueurs d'une contribution plus terrigène ou géologique. De plus, ces matières en suspension ont une très forte contribution en matière organique (généralement en surface – comme le montrent la comparaison des spectres FTIR en réflexion diffuse et en transmission, article 1), qui est certainement majoritairement de charge variable (groupements oxygénés). La vallée de la

Fensch est également marquée par une forte contribution des couches géologiques carbonatées, et l'échantillon FLO est caractérisé par une teneur en oxy-hydroxydes de fer élevée. Cette diminution aux pH acides peut être le résultat de la présence de ces oxy-hydroxydes de fer et des carbonates en plus grande proportion dans cet échantillon. Des expériences supplémentaires (notamment en faisant varier la force ionique) permettraient de mieux interpréter ces données.

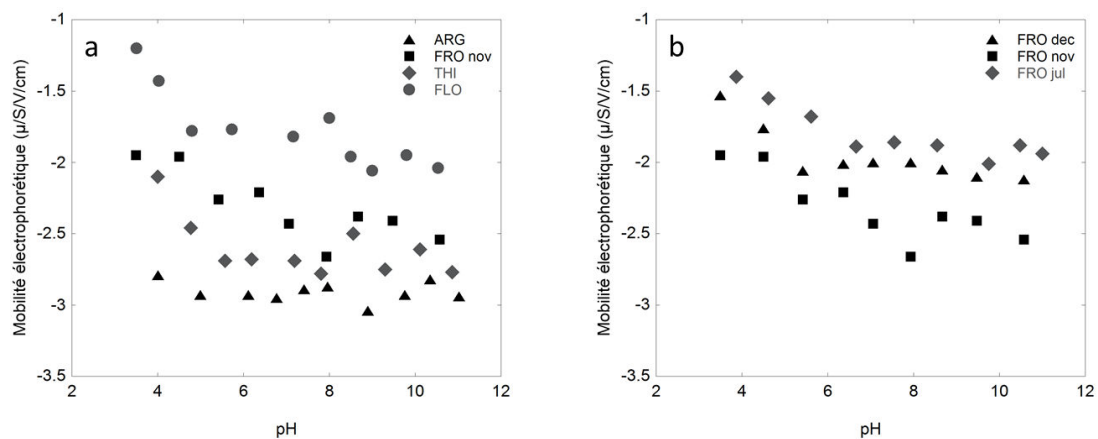


Figure III-13 Mobilités électrophorétiques en fonction du pH mesuré pour (a) les différentes MES du bassin versant de la Moselle (b) trois échantillonnages distincts sur la station de Frouard avec des débits de la Moselle différents (FRO dec12 $397 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, FRO nov12 $82 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, FRO jul13 $15 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$)

Le deuxième graphique de la figure III-13 montre l'évolution de la mobilité électrophorétique de particules collectées à la station de Frouard sous différentes conditions hydrologiques. Les mobilités restent globalement négatives et l'évolution entre les trois échantillons n'est pas corrélée à la présence de matière organique. L'interprétation de ces courbes de mobilité électrophorétique nécessite des mesures supplémentaires, notamment en faisant varier la force

ionique du milieu et tester ainsi l'écrantage des charges de surface par les ions en solution. La mesure de la mobilité électrophorétique a montré certaines variations entre les différents échantillons. Ces différents échantillons présentent des teneurs en matière organique ainsi que la présence en oxyhydroxides en proportion différente. Il serait donc intéressant d'étudier l'influence de cette composition différente sur la mobilité électrophorétique des MES naturelles.

3.2 Capacité d'échange cationique pour l'illite et les MES naturelles

Les capacités d'échange cationique des matières en suspension sont présentées sur le tableau III-2. Elles sont obtenues par méthode des restes après mise en contact avec des solutions de cobaltihexamine dont la concentration est mesurée avant et après par spectrométrie UV. L'ensemble des valeurs de CEC est dans le même ordre de grandeur et un peu supérieures à celle mesurée pour l'illite sélectionnée comme matériau modèle. Par comparaison la CEC d'une montmorillonite avoisine de 100 à 140 meq/100g (thèse de Delphine VANTELON).

Echantillon	CEC _{ads} moyenne (mEq.100g ⁻¹)
PSV-nov12	28,9
PSV-dec12	42,8
FRO-jul13	46,7
FRO-jun13	43,6
FRO-nov12	35,2
FRO-fev14	39,0
FRO-dec12	39,0
MIL-oct12	31,7
PAM-nov12	42,0
PAM-fev13	33,9
ARG-nov12	40,4
FLO-oct12	37,4
THI-dec12	41,6
Illite T3	20,3

Tableau III-2 Capacité d'Echange Cationique (CEC) pour les MES naturelles et l'illite ; données acquises par détermination de la quantité de cobaltihexamine absorbées par spectroscopie UV – visible (CEC_{ads}) en mEq.100g⁻¹

3.3 Surface spécifique des différents composés

3.3.1 Surface spécifique des composés modèles

Les surfaces spécifiques des différents composés modèles sont présentés dans le tableau III-3. Les différents composés mixtes présentent une surface spécifique comprise entre 152,5 et 161 m².g⁻¹. En conséquence, l'ajout de fer à la suspension d'illite semble faiblement modifier la surface spécifique du composé final. La microporosité augmente avec l'augmentation de la quantité de fer ajouté à la suspension d'illite. Cependant, la microporosité mesurée pour les différents composés mixtes n'atteint pas celle de l'illite seule.

	S BET ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)	S micro ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)
Illite-t3	155,6	28,1
Illite-t3b	168,5	15,5
Illite-t3-FeH/10	152,8	2,1
Illite-t3-FeH/5	152,2	2,3
Illite-t3-FeH1,5	161	14,3
Illite-t3-FEH2,5	152,5	21,7

Tableau III-3 Surface spécifique ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$) et Surface microporeuse ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$) pour les différents composés modèles utilisés dans l'étude

3.3.2 Surface spécifique des matières en suspension

Les surfaces spécifiques par volumétrie d'adsorption d'azote ont également été mesurées pour l'ensemble des échantillons prélevés sur la Moselle ainsi que sur les quatre affluents étudiés. Les valeurs de surface spécifique sont présentées dans le tableau III-4. Les valeurs de surface spécifique se répartissent entre 6,4 et 37 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ pour l'ensemble des stations. Des valeurs de surface spécifique plus basses sont observées pour les stations de FLA, FLO et RICH (Figure III-14 (a)).

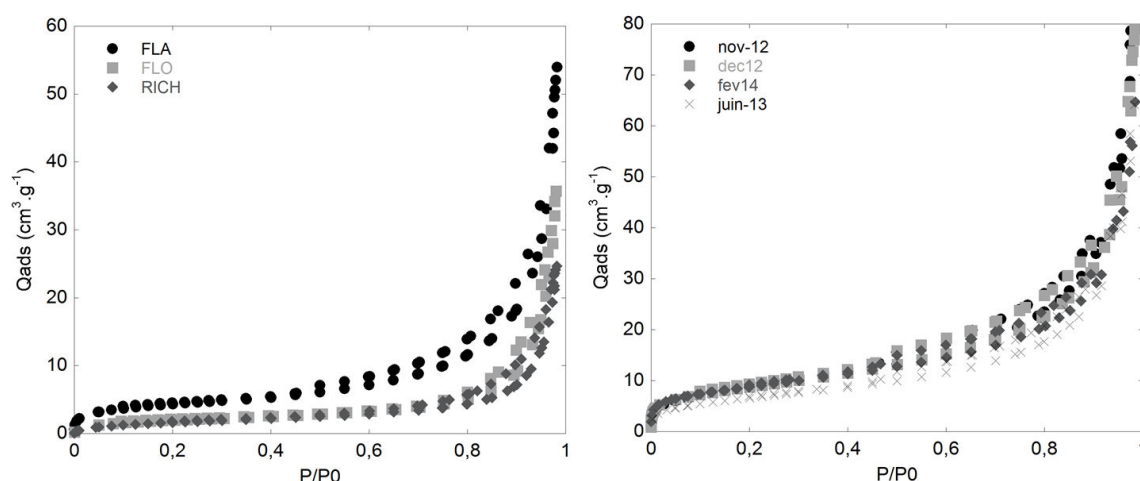


Figure III-14. Isothermes d'adsorption – désorption à l'azote à 77 K des MES (a) de Flavigny, Florange et Richemont et (b) de Frouard

Les isothermes d'adsorption – désorption des différentes MES de la station de Frouard sont présentées sur la figure III-14 (b). Ces isothermes sont de type II selon la classification de Brunauer *et al.* (1938) et sont caractérisées par une faible hystérèse entre la branche d'adsorption et de désorption en accord avec la présence de macropores. Les différents échantillons de Frouard présentent des isothermes similaires.

	S BET (m ² .g ⁻¹)	Q (m ³ .s ⁻¹)	Grain moyen (μm)	COT (%)	Weight loss (%)
FLA	15,5	71	17,11	5.6	12,55
PSV-nov12	35,5	7	7,37	3.3	8,58
PSV-dec12	37	28	8,57	2,7	6,27
FRO-jul13	17,2	15	13,75	4,6	10,95
FRO-jun13	24,4	35	10,71	3.9	10,42
FRO-nov12	32,3	82	7,51	3.7	8,38
FRO-fev14	32	124	8,15	2.5	7,82
FRO-dec12	31,9	397	13,35	4.2	7,04
BOU	22,1	35	9,265	3,7	-
PAM-nov12	24,4	81	10,32	3.4	9,13
PAM-fev13	32,9	475	5,9	2.7	6,19
ARG	22,9	171	10,39	3,2	-
RICH	6,4	8	20,76	3,1	-
FLO	7,4	1	25,7	16.2	22,07
THI	28	200	13,64	3.7	7,29

Tableau III-4 Surface spécifique (m².g⁻¹), débit (m³.s⁻¹), grain moyen (μm) pourcentage en carbone organique total (%) et perte de masse (%) pour les différents échantillons du bassin versant de la Moselle

Les données de surface spécifique ont été comparées avec les données de granulométrie ainsi que les données de teneur en matière organique dans les MES. Le grain moyen, qui correspond à la moyenne des grains compris dans le spectre a été calculé à partir de la relation de Folk & Ward (1957) : $GM = \frac{d_{16}+d_{50}+d_{84}}{3}$ pour chaque échantillon. Ce rapport est obtenu à partir des données de granulométrie (d16, d50, d84) présentées dans la partie I. Quand ce

rapport est mis en relation avec la surface spécifique, on peut voir que plus le grain moyen est élevé, plus la surface spécifique est basse (fig. III-15), ce qui suggère une surface spécifique fortement influencée par les caractéristiques physiques des particules, surtout si on a démontré auparavant que la composition variait peu.

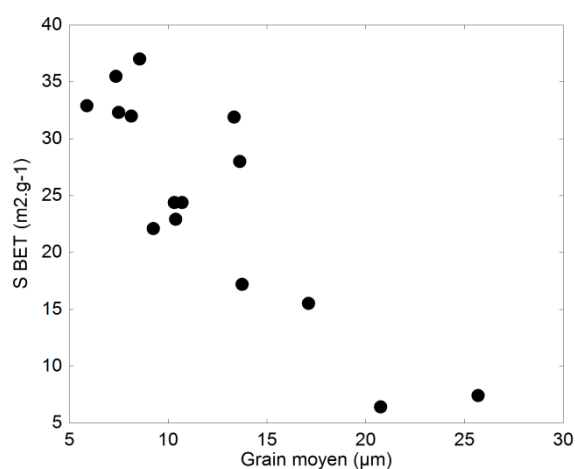


Figure III-15 Surface spécifique ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$) en fonction du grain moyen (μm) pour les différents échantillons du BV de la Moselle

De même, la surface spécifique montre une relation avec la teneur en matière organique (Figure III-16) dans les échantillons avec une diminution de la surface spécifique avec l'augmentation de la teneur en MO. Ceci est notamment observé pour la station de FRO qui montre une augmentation de la surface spécifique des particules avec le débit et en même temps une diminution de la teneur en MO. La station de FLA sur la Moselle présente également une valeur de surface spécifique basse ($15,5 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) qui est à mettre en relation avec la plus forte teneur en matière organique dans cet échantillon. Les deux rivières sidérurgiques (Orne, Fensch) présentent les valeurs de surface spécifiques les plus basses (6.4

et 7,4 pour RICH et FLO respectivement). Ces échantillons sont caractérisés par une teneur en MO élevée.

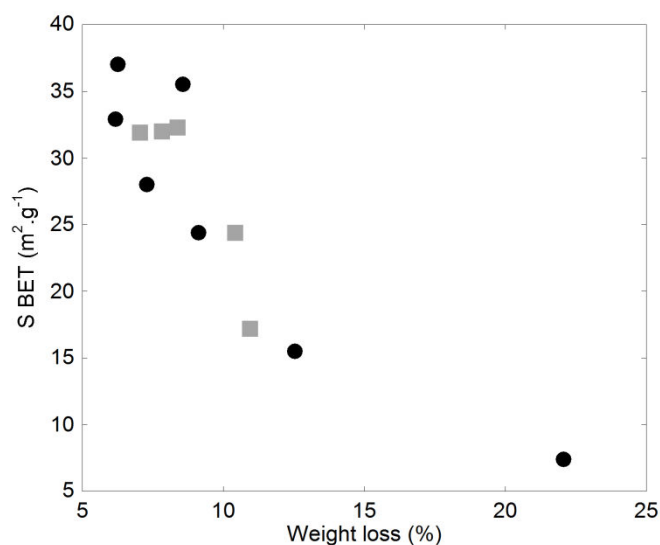


Figure III-16 Surface spécifique ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$) en fonction de la perte de masse mesurée par DSC (%) pour les différents échantillons du BV de la Moselle (ronds noirs) et les échantillons de Frouard (carrés gris)

L'influence de la matière organique sur la surface spécifique déterminée par volumétrie d'adsorption d'azote peut être multiple. Soit il s'agit effectivement d'une diminution de l'accès aux sites de sorption, soit il s'agit d'une modification à l'échelle des agrégats de l'organisation des particules entre elles. Enfin, étant donné que les mesures de surface ont été effectuées après lyophilisation, la mésoporosité et la macroporosité mesurées sont peut être « artificielles » ou simplement dues au conditionnement de l'échantillon.

3.4 Isothermes d'adsorption

3.4.1 Isothermes d'adsorption des composés modèles

Les isothermes d'adsorption du Zinc sur les différents composés modèles sont tracées en quantité adsorbée en fonction de la concentration résiduelle en solution après 24 h de réaction (fig. III-17 a). Une première analyse des isothermes montre une évolution similaire des différents composés avec une adsorption très rapide en début d'isotherme suivit par un pseudo plateau aux fortes concentrations en Zinc. Cette première analyse montre une très forte affinité du Zinc pour les composés modèles. Les quantités adsorbées sont variables selon les composés. Ainsi, les valeurs maximales d'adsorption de Zn varient entre 3,6 mg.g⁻¹ pour la ferrihydrite et 6,7 mg.g⁻¹ pour l'illite de taille 3. Les composés mixtes présentent des capacités d'adsorption intermédiaires (4,9 mg.g⁻¹ pour l'illite-FeH1.5CEC et 5,1 mg.g⁻¹ pour l'illite-FeH2, 5CEC). Cette adsorption rapide en début d'isotherme est typique des minéraux ou des oxydes (Lee *et al.* 2004). Les plus faibles adsorptions aux fortes concentrations suggèrent la sorption sur des sites moins réactifs, des processus de diffusion ou encore de précipitation Ford & Spark (2000). Nachtegaal & Sparks (2004) ont montré que le complexe kaolinite – goethite présentait une adsorption plus élevée que la kaolinite ou la goethite seule. Les auteurs ont expliqués cette adsorption préférentielle par la création de nouveaux sites de sorption créé lors de la formation du complexe. Dans notre cas, cette adsorption préférentielle par le composé mixte n'est pas observée. Les valeurs d'adsorption peuvent être rapprochées des valeurs de surface spécifique BET des différents composés modèles. Comparativement, les surfaces spécifiques BET (260, 156, 161, 152 m².g⁻¹ respectivement pour la ferrihydrite, l'illite taille3, l'illite-FeH1,5CEC et l'illite-FeH2,5CEC) ne sont pas en accord avec les niveaux

d'adsorption. En effet, la ferrihydrite qui détient la surface spécifique la plus élevée montre les niveaux d'adsorption les plus bas. Cependant, la charge de la ferrihydrite doit être prise en compte. Cette charge est proche de la charge nulle au pH de la solution de l'expérience batch (pH 7). Des expériences d'adsorption avec une conductivité plus élevée ($3000 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) ont également été réalisées pour la ferrihydrite et l'illite. Pour les deux composés, une adsorption inférieure est observée quand la conductivité est plus élevée (Fig. III-17 b). Trivedi *et al.* (2004) ont également étudié la capacité d'adsorption de la ferrihydrite en fonction de la force ionique de la solution. Les résultats ont montré qu'à partir du pH 4,5 le pourcentage d'adsorption du Zn sur la FeH était indépendant de la force ionique. Cependant, les forces ioniques utilisées par Trivedi et al. 2004 sont beaucoup plus élevées que dans notre cas (10^{-3} à 10^{-1} M NaNO_3). Des expériences précédentes (Papelis & Hayes 1996 ; Schlegel et al. 1999, 2001) ont également montré une adsorption préférentielle pour des conductivités basses concernant les phyllosilicates. Cet effet de la force ionique sur les capacités d'adsorption du Zn sur les différents composés montre qu'il existe différents mécanismes de sorption à la surface des phyllosilicates. Quand la conductivité est faible, l'adsorption est plus élevée qui est en accord avec l'adsorption sur des phases basales. Quand la conductivité est élevée, l'adsorption est moins élevée et correspond à l'adsorption sur des sites spécifiques sur les surfaces latérales. Les différentes isothermes d'adsorption montrent une adsorption élevée au départ suivit d'un pseudo plateau. Cette forme d'isotherme suggère la présence de plusieurs mécanismes de sorption à la surface. Dähn *et al.* (2011) ont étudié la sorption de Zn sur la montmorillonite avec différentes concentrations en Zn. Les résultats ont montré l'existence de deux groupes de sorption sur les sites variables en relation avec la teneur en Zn différente.

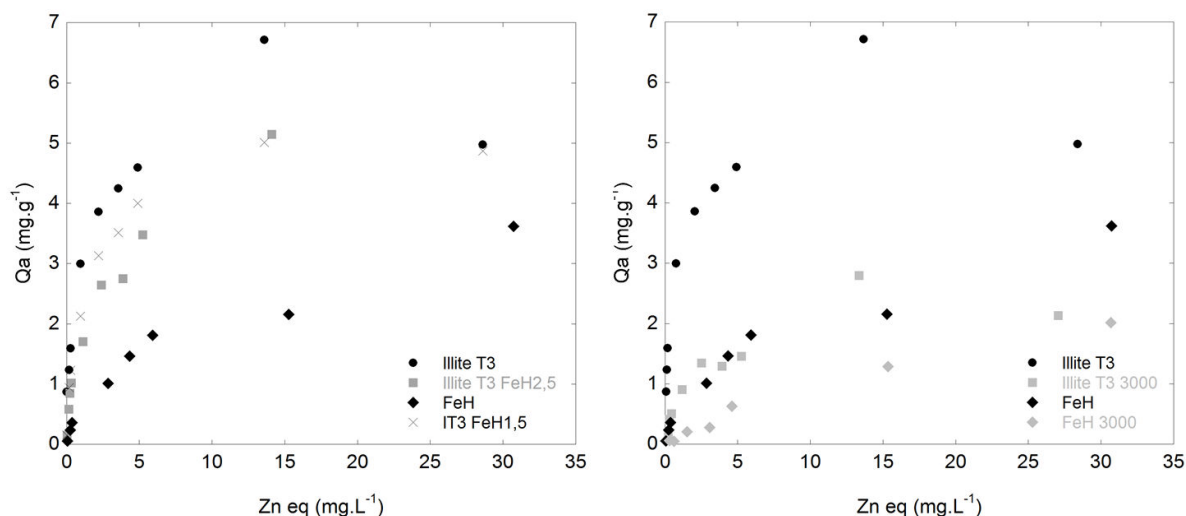


Figure III-17 (a) Isothermes d'adsorption du Zinc sur les différents composés modèles (pH 7, conductivité 300 $\mu\text{S.cm}^{-1}$, température 25°C) (b) isothermes d'adsorption du Zinc sur les différents composés modèles (pH 7, conductivité 3000 $\mu\text{S.cm}^{-1}$, température 25°C)

3.4.2 Isothermes d'adsorption des MES

Les isothermes d'adsorption du Zinc sur les différentes MES récoltées sur le bassin versant de la Moselle ont également été étudiées (Figure III-18). De même, Une première analyse des isothermes montre une évolution similaire avec une adsorption très rapide en début d'isotherme suivit par un pseudo plateau aux fortes concentrations en Zinc. Les quantités adsorbées sont variables selon les MES. Les valeurs maximales d'adsorption de Zn varient entre 13 et 35 mg.g^{-1} . Les valeurs les plus élevées sont retrouvées pour l'échantillon de FLO et les valeurs les plus basses pour l'échantillon de FLA. La station de FRO, échantillonnée à plusieurs reprises en hauts et bas débits montre des valeurs d'adsorption maximales variant de 14 à plus 19 mg.g^{-1} (FRO fev14). Les isothermes d'adsorption ont également été réalisées avec une conductivité supérieure (3000 $\mu\text{S.cm}^{-1}$). Les courbes d'isothermes montrent à chaque fois un maximum d'adsorption inférieur quand la conductivité est élevée (3000 $\mu\text{S.cm}^{-1}$). Hormis pour les stations de FLA et FLO, les adsorptions observées sont similaires.

Les CEC mesurées sur les différentes MES sont similaires pouvant expliquer l'adsorption similaires des MES. Pour FLO, l'adsorption est la plus élevée. Cette station est caractérisée par une teneur en matière organique élevée et une surface spécifique basse. Bibby & Webster-Brown (2006) ont montré, en utilisant la modélisation que les oxyhydroxides de fer seuls ne permettaient pas expliquer l'adsorption du Zn sur les MES et que d'autres composés devaient être pris en compte. Huang & Yang (1995) ; Lofts & Tipping (1998) ont notamment montré l'interaction entre le Zn et la matière organique. L'échantillon de FLO, du fait de sa composition particulière (MO élevée, oxyhydroxides de fer) présente la plus haute capacité d'adsorption.

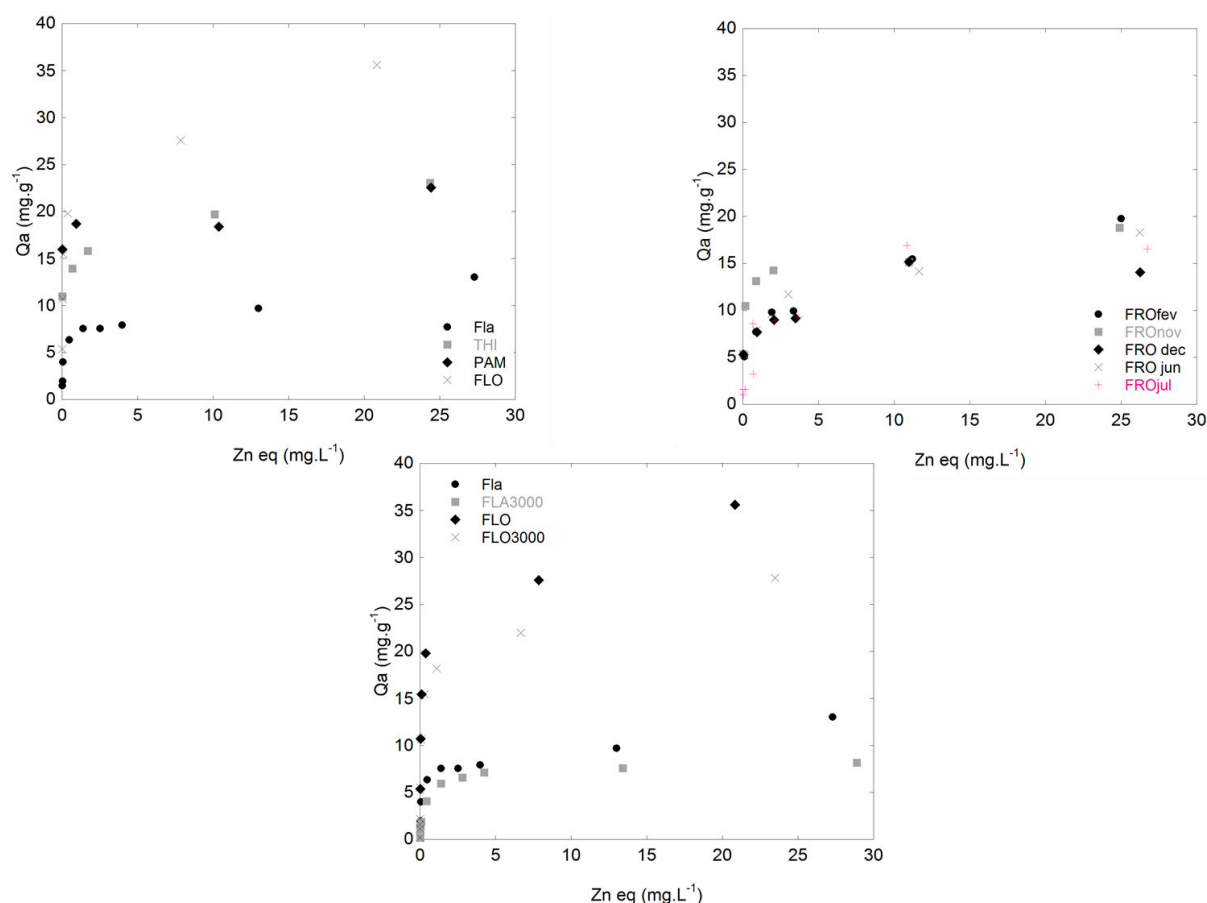


Figure III-18 (a) Isothermes d'adsorption du Zinc sur les différentes MES (b) isothermes d'adsorption du Zinc sur les différentes MES de Frouard et (c) Comparaison des adsorptions pour FLA et FLO pour des conductivités différentes (pH 7, conductivité 300 ou 3000 $\mu\text{S.cm}^{-1}$, température 25°C)

Les différentes isothermes réalisées sur les échantillons de Frouard montrent des évolutions similaires avec peu de variations de la quantité maximale adsorbée. Les débuts d'isotherme ($\text{Zn eq [0-5] mg.L}^{-1}$) se superposent pour les différents échantillons de Frouard, seul FRO-nov12 montre une adsorption plus élevée aux basses concentrations en zinc, en début d'isotherme. Les échantillons de Frouard, montrent une relative similarité de la capacité d'adsorption du zinc. Les différents échantillons de Frouard montrent une certaine homogénéité de composition pouvant expliquer cette similarité de capacité d'adsorption de zinc. Cependant la présence de diatomées en plus grand nombre est observée en période estivale (FRO jun13 et FRO jul13). Hamilton-Taylor *et al.* (1997) ont montré que les MES naturelles développent une capacité d'adsorption du Zn augmentée quand les algues et les diatomées sont présentes en plus grand nombre (période printanière ou estivale). Bien que l'échantillon de FRO-jul13 montre des diatomées en plus grand nombre relativement aux autres échantillons de MES, sa capacité à l'adsorption du Zn n'est pas augmentée, du moins pas décelée dans les conditions expérimentales choisies.

3.5 Détermination du mode d'association du zinc avec les matières en suspension par spectroscopie d'absorption des rayons X

Afin de déterminer le mode d'association du zinc à la surface des matières en suspension, les solides récupérés par centrifugation à la fin des isothermes d'adsorption de zinc ont été lyophilisés et analysés par spectroscopie d'absorption des rayons X au seuil K du zinc (Partie III matériel et méthodes et Annexe III). Les spectres obtenus ont ensuite été comparés aux spectres du zinc adsorbé sur des solides de référence : illite, calcite, illite modifiée par la pseudo-ferrihydrite.

3.5.1 Analyses qualitatives des spectres XANES des composés modèles au seuil du Zinc

L'adsorption du zinc sur des surfaces modèles a été largement étudiée (e.g. (Churakov & Dähn, 2012; Lee *et al.*, 2004; Schlegel & Manceau, 2006; Schlegel *et al.*, 2001; Trivedi & Axe, 2001; Trivedi *et al.*, 2001; Waychunas *et al.*, 2003)), notamment sur les oxyhydroxides de fer et sur les minéraux argileux. Etant donné que les matières en suspension sont des objets hétérogènes et complexes, nous avons sélectionné quelques surfaces minérales modèles, représentatives des phases minérales identifiées dans les matières en suspension (Partie I) pour comparer le signal du zinc adsorbé sur ces différentes surfaces et sur les MES étudiées.

La figure suivante présente la région XANES des spectres obtenus sur différents échantillons de référence. Des complexes organo-métalliques ont été préparés en solution afin de récupérer le signal XANES du zinc complexé par des fonctions organiques de type carboxylate.

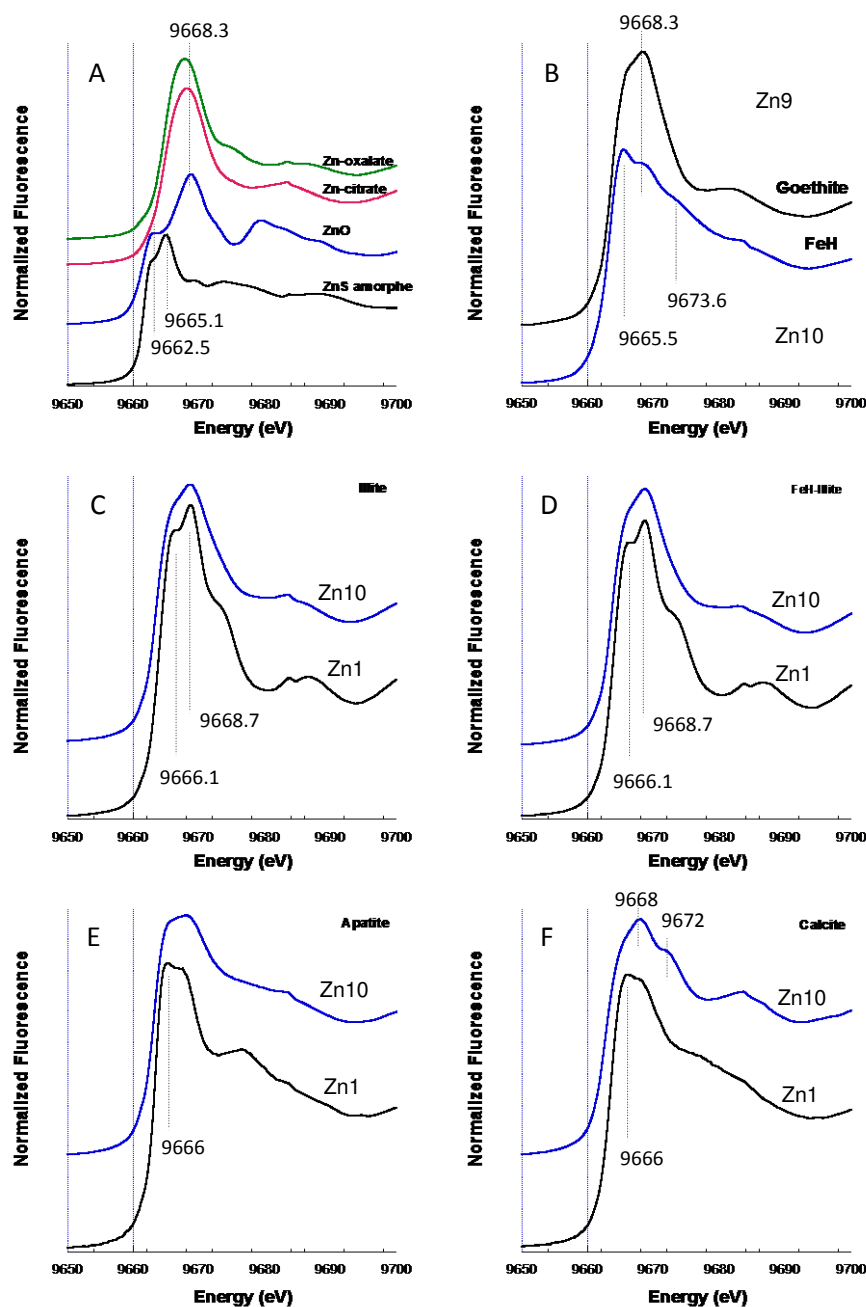


Figure III-19 Spectres XANES au seuil K du Zn, pour les composés de référence (A) et surfaces minérales modèles après adsorption de Zn, conductivité $300 \mu\text{S.cm}^{-1}$ par NaNO_3 , pH7 (B à F). A- solutions de citrate et d'oxalate de Zn, ZnO et ZnS amorphe ; B- Zn adsorbé sur goethite $[\text{Zn}]_{\text{ads}}=6.16 \text{ mg.g}^{-1}$, et sur ferrihydrite $[\text{Zn}]_{\text{ads}}=3.75 \text{ mg.g}^{-1}$; C- Zn adsorbé sur illite, $[\text{Zn}]_{\text{ads}}=0.2 \text{ mg.g}^{-1}$ ou Zn1 et $[\text{Zn}]_{\text{ads}}=5.0 \text{ mg.g}^{-1}$ ou Zn10 ; D- Zn adsorbé sur illite modifiée par hydrolyse du fer, FeH-illite, $[\text{Zn}]_{\text{ads}}=0.2 \text{ mg.g}^{-1}$ ou Zn1 et $[\text{Zn}]_{\text{ads}}=4.8 \text{ mg.g}^{-1}$ ou Zn10 ; E- Zn adsorbé sur apatite, $[\text{Zn}]_{\text{ads}}=0.25 \text{ mg.g}^{-1}$ ou Zn1 et $[\text{Zn}]_{\text{ads}}=23.3 \text{ mg.g}^{-1}$ ou Zn10 ; F- Zn adsorbé sur calcite, $[\text{Zn}]_{\text{ads}}=0.19 \text{ mg.g}^{-1}$ ou Zn1 et $[\text{Zn}]_{\text{ads}}=104.0 \text{ mg.g}^{-1}$ ou Zn10

Les solutions de Zn-citrate et Zn-oxalate ne comportent que du zinc en coordination octaédrique (Waychunas *et al.*, 2003), comme le confirment les spectre XANES (figure III-19 graphe A) montrant un seuil d'absorption principal (9668.3 eV), relativement intense, et suivi d'une seconde structure après seuil. Comme le composé est en solution, la structure après seuil est moins intense et plus élargie que s'il s'agissait d'un composé solide. Cette deuxième structure, à 9683 et 9684 eV pour Zn-citrate et Zn-oxalate respectivement, est sensible au nombre de seconds voisins (deuxième sphère de coordination) ou encore au nombre de polyèdres entourant les atomes de Zn. Cela apparaît clairement pour la zincite ou ZnO (même figure). Pour ZnO, le spectre XANES est un peu plus complexe. Zn est essentiellement en coordination tétraédrique et au moins trois structures peuvent être distinguées sur le spectre, à 9663, 9669 et 9678 eV. Pour le composé synthétique de sulfure de zinc amorphe ou ZnS amorphe, dans lequel Zn est en coordination tétraédrique, le spectre présente un épaulement à 9662.5 et un pic à 9665.1 eV. Comme pour ZnO, le premier pic ou première structure est décalé d'environ 5.5 eV vers les basses énergies par rapport à ce qui peut être observé sur le spectre de Zn en coordination octaédrique (Zn-citrate, Zn-oxalate). Le seuil d'absorption est donc un indicateur de la coordination de Zn^{2+} (Waychunas *et al.*, 2003).

Sur les composés suivants (graphes B à F), le zinc est supposé être en position de complexe adsorbé sur des surfaces minérales. Pour le Zn adsorbé sur la ferrihydrite (Zn_{10}), la concentration en solution à l'équilibre est de $4.7 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ et la quantité adsorbée de Zn est de 3617 mg.kg^{-1} ou encore $5.6 \text{ millimole.kg}^{-1}$. Le spectre obtenu (figure III-19 graphe B) est proche en allure du spectre reporté dans les travaux d'adsorption et de coprécipitation de Zn sur la ferrihydrite (Waychunas *et al.*, 2003). Les positions en énergie des premiers et seconds pics du seuil d'absorption, 9665.5 et 9668.3 eV, suggèrent que le Zn est en coordination tétraédrique, comme déjà démontré via des données EXAFS et plus précisément par la

modélisation de la première sphère de coordination qui montre une distance Fe-O de 1.96 Å (Juillot et al., 2008; Waychunas et al., 2002). Cette interprétation du pic à 9665 ou 9666 eV se fonde sur des calculs théoriques (FEFF) mais aussi sur la comparaison avec le spectre de la franklinite (ZnFe_2O_4 , spinelle directe, Zn^{2+} en coordination tétraédrique). Les mêmes structures sur les spectres XANES ont également été observées pour du zinc adsorbé sur des ferrihydrites substituées (Cismasu et al., 2013).

Pour la goethite, le spectre XANES montre un pic principal à 9668.3 eV, à rapprocher d'une coordination octaédrique. Les spectres pour des plus faibles quantités adsorbées sur ferrihydrite ou sur goethite, notamment pour des concentrations en solution proches de 10^{-6} mole/L (Zn1), n'ont pas pu être acquis lors de la session de mesures dédiée.

Pour les composés illite et illite+FeH, les spectres XANES pour les faibles quantités adsorbées de Zn (Zn1, figure III-19 graphes C et D), présentent deux pics à 9666.1 et 9668.7 eV. L'illite de départ, illite du Puy, purifiée et triée en taille comporte du Zn dans sa composition élémentaire (environ 180 mg.kg⁻¹ de Zn) et le spectre It3-Zn1 pourrait traduire l'environnement local du Zn initialement présent dans l'illite et non pas le signal du Zn adsorbé. Nous n'avons pas encore effectué la mesure au seuil du Zn de l'illite de départ (cela est prévu lors d'une prochaine session sur SAMBA à SOLEIL en juin 2016). Pour les plus fortes quantités adsorbées, on retrouve un signal très proche de celui de la solution de Zn-citrate, suggérant une coordination octaédrique du zinc adsorbé. Le caractère asymétrique du pic d'absorption, centré à 9668.7 eV peut être dû à la rémanence du signal de l'illite de départ, mais étant donné que les quantités de Zn adsorbé dans les cas respectifs de l'illite et de l'illite+FeH sont de 4974 mg.kg⁻¹ et 4870 mg.kg⁻¹, on s'attendrait plutôt à ce que le spectre exprime majoritairement le signal du Zn adsorbé. On peut cependant noter, qu'il n'y a pas de

différence entre le Zn adsorbé sur l'illite et le Zn adsorbé sur l'illite+FeH. Le taux de recouvrement des particules d'illite par la pseudo-ferrihydrite devait être insuffisant pour que l'on puisse noter une différence aussi bien quantitative (isothermes d'adsorption (figure III-17)) que qualitative.

Les graphes suivants présentent le signal du zinc adsorbé sur un phosphate de calcium, l'apatite et sur un carbonate de calcium, la calcite. Pour les faibles concentrations (Zn1), le spectre du Zn adsorbé sur la calcite et adsorbé sur le phosphate sont assez semblables avec un premier pic à 9666 eV. Le pic est élargi et marque le début d'un dédoublement avec une contribution vers 9668 eV. Le spectre suivant (graphe E, Apatite-Zn10) est certainement altéré par l'auto-absorption et ne montre qu'un seul pic avec un maximum vers 9668 eV. Pour la calcite, aux fortes quantités de Zn adsorbé, le spectre XANES comporte une structure après seuil, à 9672 eV, et la première oscillation à 9683 eV est très marquée. Dans la littérature (Elzinga and Reeder, 2002; Elzinga et al., 2006), l'adsorption du zinc sur la calcite se traduit par la formation de complexes monodentates de sphère interne, et le zinc s'adsorbe sous forme de tétraèdre, ce qui expliquerait la contribution à basse énergie sur le spectre XANES (9666 eV). Sur ces deux types d'oxydes, carbonate et phosphate, le zinc s'adsorbe sous forme de complexes de sphère interne avec une coordination tétraédrique (Bazin et al., 2009; Dessombz et al., 2013).

3.5.2 Spectres XANES du Zn adsorbé sur les matières en suspension

La figure III-20 reprend les résultats des isothermes d'adsorption du Zn sur deux échantillons de MES prélevés à la station Frouard en juillet 2013 et décembre 2012 (FROjul3 et FROdec12). Des spectres XANES au seuil K du Zinc ont été enregistrés pour les différents points de l'isotherme ainsi que pour les deux échantillons de départ de Frouard (FROdec12 et

FROjul13). On peut d'ores et déjà remarquer l'allure relativement proche des deux spectres (voir en annexe V la présentation et la discussion des spectres obtenus). Les spectres XANES des MES de départ se caractérisent par un double pic d'absorption, avec deux composantes à 9665.5 ; 9665.8 eV et 9668.8 ; 9668.6 eV respectivement. Ces structures et leurs positions sont assez proches de celles observées pour l'échantillon It3Zn1.

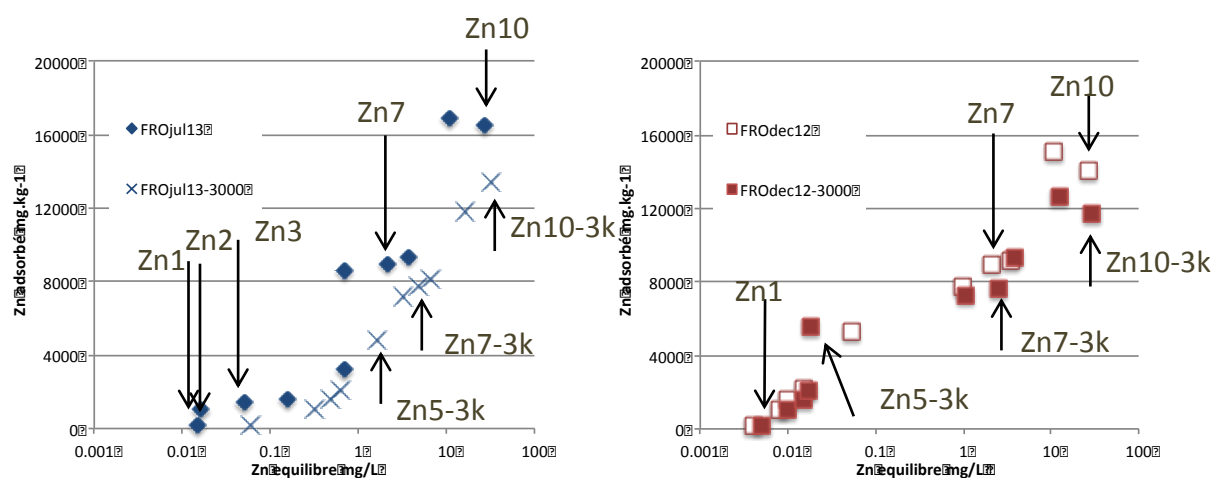


Figure III-20 Isothermes d'adsorption du zinc sur les MES collectées à Frouard en juillet 2013 et décembre 2012, pH 7, conductivité 300 et 3000 $\mu\text{S.cm}^{-1}$ (NaNO_3). Les flèches indiquent les échantillons sélectionnés pour les mesures en spectroscopie d'adsorption X

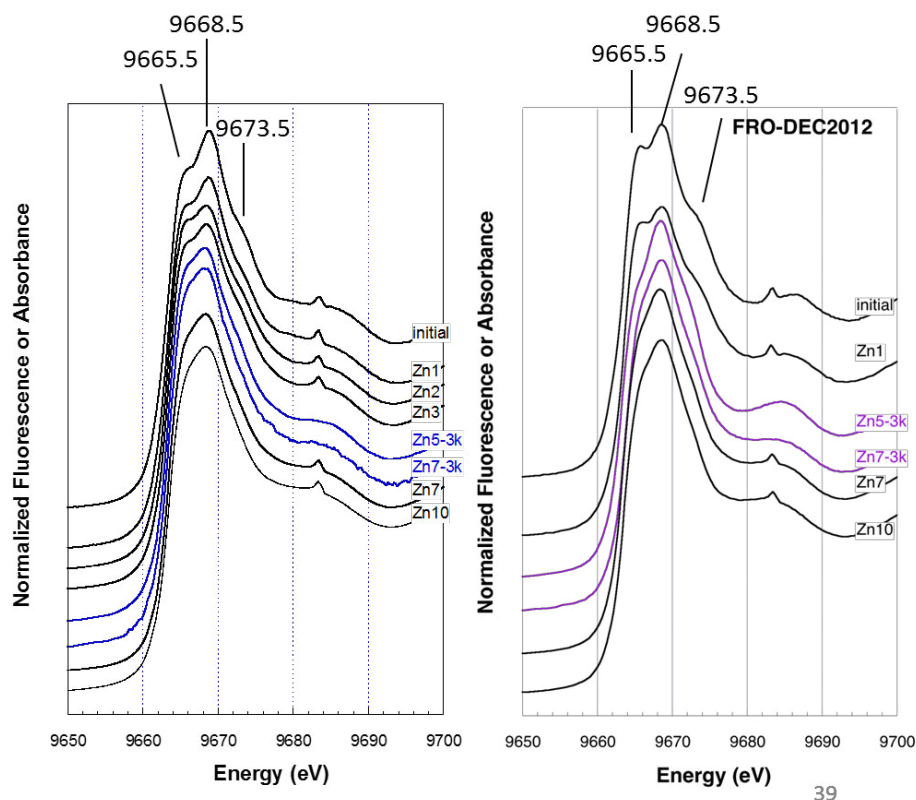


Figure III-21 spectres XANES sur les MES FROjul13 et FROdec12 avant et après adsorption de zinc. Les spectres en noirs ont été obtenus en mode fluorescence (ligne SAMBA-SOLEIL) et correspondent aux isothermes d'adsorption effectués avec une conductivité de 300 $\mu\text{S.cm}^{-1}$, les spectres de couleur ont été obtenus en transmission (XAFS-elettra) et correspondent aux isothermes d'adsorption effectués avec une conductivité de 3000 $\mu\text{S.cm}^{-1}$ (Zni-3k). FROJUL13, Zn1 à Zn10 quantités de zinc adsorbé de haut en bas, $[\text{Zn}]_{\text{ads}} = 0.2 - 1.04 - 1.46 - 5.54 - 7.69 - 8.94 - 16.56 \text{ mg.g}^{-1}$, FRODEC12 Zn1 à Zn10 quantités de zinc adsorbé de haut en bas, $[\text{Zn}]_{\text{ads}} = 0.2 - 4.86 - 7.79 - 9.00 - 14.05 \text{ mg.g}^{-1}$

Les graphes de la figure III-21 présentent les spectres obtenus après adsorption de zinc avec une force ionique en solution de 300 ou 3000 $\mu\text{S.cm}^{-1}$. Les spectres correspondant aux échantillons préparés avec une faible conductivité, ont été obtenus en fluorescence sur la ligne SAMBA à SOLEIL, les spectres correspondant aux échantillons préparés avec une conductivité plus élevée, ont été obtenus en transmission (pas d'auto-absorption), sur la ligne XAFS à Elettra (Trieste, Italie). Il n'y a plus l'artéfact de mesure à 9682 eV, propres aux spectres mesurés sur SAMBA.

Les spectres du zinc adsorbés sur les MES de Frouard de juillet 2013 (FROjul13) montrent la diminution de la contribution à basse énergie, vers 9666 eV ainsi que la perte de l'épaule à 9673 eV. La première oscillation à 9683.6 eV est relativement stable. Mêmes pour les plus hautes quantités de Zn adsorbé (Zn7, Zn10), le seuil d'absorption conserve un caractère légèrement dissymétrique, qui le distingue de celui du zinc en solution, complexé avec des ligands organiques (oxalate ou citrate, figure III-19). Pour l'autre échantillon de matières en suspension FROdec12, le premier spectre (Zn1) montre des modifications très marquées, avec notamment un déplacement de la première oscillation vers les basses énergies à 9680 eV. Comme pour FROjul13, il y a une diminution du signal à basse énergie (9666 eV) avec l'augmentation de la quantité de Zn adsorbé. Le signal du zinc s'apparente à du zinc en coordination octaédrique.

Du fait de la présence de zinc dans les échantillons de MES, il est difficile de distinguer la coordination des premiers atomes de zinc adsorbés en surface. Cependant, étant donné que la contribution à basse énergie (vers 9665-9666 eV), n'augmente pas pour les premiers échantillons (Zn1 ou Zn2), on peut suggérer que la complexation de surface du zinc se fait avec un maintien de sa coordination octaédrique.

1.5.3 Analyses EXAFS au seuil K du Zn pour du Zn adsorbé sur les différents composés modèles

Les spectres EXAFS obtenus au seuil K du zinc sur les composés modèles confirment, la plupart du temps, les observations effectuées sur les spectres XANES.

3.5.3.a Zn adsorbé sur la ferrihydrite

Pour la ferrihydrite (figure III-22, tableau III-5), le Zn adsorbé en surface donne des oscillations EXAFS dominées par les oscillations de rétrodiffusion de la première sphère de coordination, donc des premiers voisins oxygène.

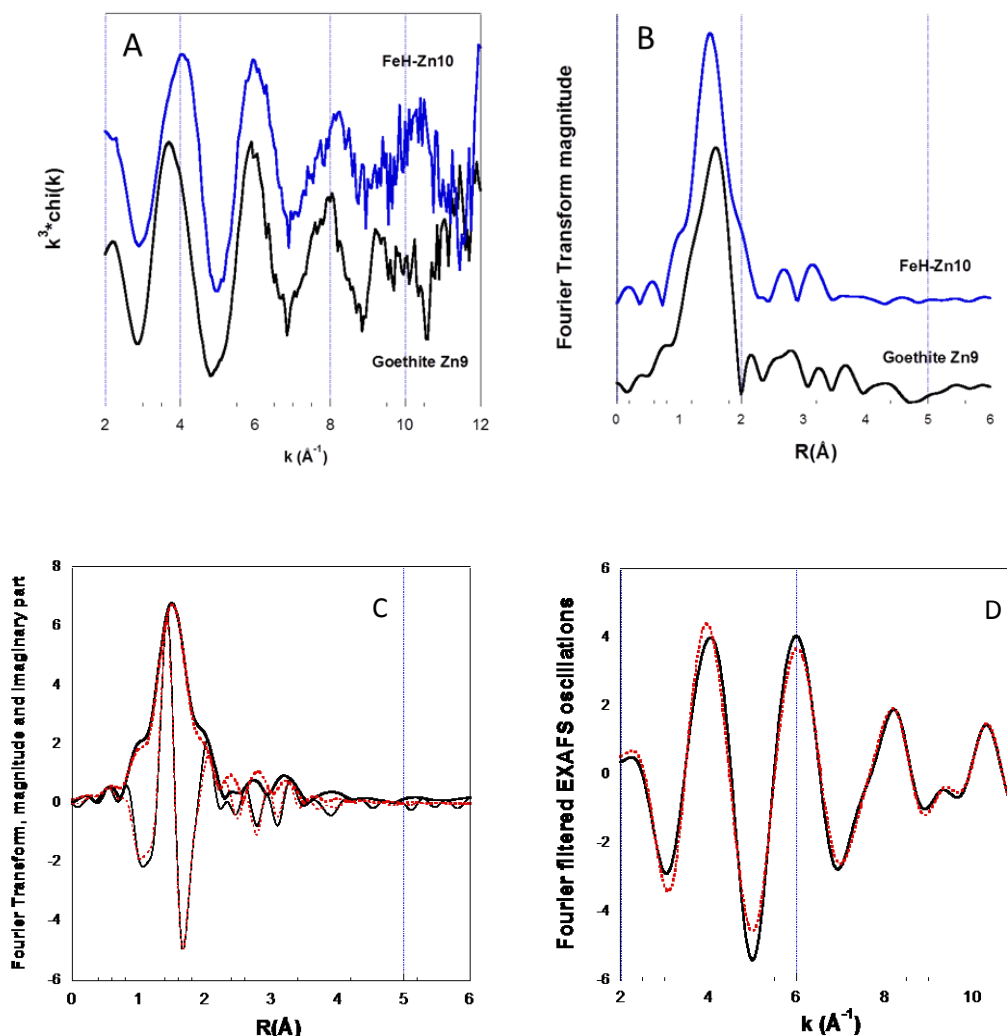


Figure III-22 Zn(II) adsorbé sur la ferrihydrite (FeH-Zn10 ; $[\text{Zn}]_{\text{ads}} = 3.75 \text{ mg.g}^{-1}$) ou sur la goethite (Goethite-Zn9 ; $[\text{Zn}]_{\text{ads}} = 6.16 \text{ mg.g}^{-1}$) - (A) Oscillations EXAFS ; (B) Amplitude de la transformée de Fourier correspondante ; (C) Amplitude et partie imaginaire de la transformée de Fourier des oscillations EXAFS obtenues pour l'échantillon FeH-Zn10 (tracés noirs) et comparaison avec la modélisation FEFFIT(tracés rouges en pointillés) (D) comparaison des oscillations EXAFS filtrées par Transformée de fourier expérimentales (tracé noir) et théoriques (tracé rouge)

La modélisation sous FEFFIT a donc été effectuée via des chemins de rétrodiffusion Zn-O théoriques calculés à partir de structures cristallines de la zincite (Zn en coordination tétraédrique) et de l'hydrozincite (Zn en coordination octaédrique). Différents essais ont été menés et démontrent que dans le cas de l'échantillon FeH-Zn10, le zinc est certainement à la

fois en coordination tétraédrique et en coordination octaédrique. La formation de complexes de type sphère interne à la surface de la ferrihydrite, avec modification de la coordination initiale a déjà été reportée dans la littérature (Waychunas et al. 2002 ; Trivedi et al. 2004 ; Cismasu et al. 2013). Cependant, dans le cas de FeHZn10, la modélisation du signal expérimental ne convient pas si on simule une sphère de coordination par 4 atomes d'oxygène à $1,97 \text{ \AA}$ ou par une sphère de coordination de 6 atomes d'oxygène $2,03 \text{ \AA}$. Des résultats similaires ont déjà été observés pour des quantités adsorbées de Zn élevées à la surface de ferrihydrite, et s'expliquent par la formation complémentaire de complexes de surface de type sphère externe sans modification de la coordination octaédrique initiale du Zinc (Waychunas et al. 2002). La seconde sphère de coordination du zinc a été modélisée en incorporant des contributions Zn-Fe à des distances Zn-Fe 3.2 et $3.44 \text{ \AA}$, suggérant des liaisons par arête et par sommet partagés. Des résultats similaires ont déjà été obtenus pour des adsorptions de Zn à la surface de la ferrihydrite (Waychunas et al. 2002 ; Trivedi et al. 2004 ; Cismasu et al. 2013).

Nombre et nature des rétrodiffuseurs	Chemin de retrodiffusion	(sigma ²) (Å ⁻²)	R (Å)
3.5 O	Zn-O de Zincite	0.0026	1.965
2.5 O	Zn-O de Zn-Al-Fe hydrotalcite	0.0026	2.131
0.6 Fe	Zn-Fe de Zn-Al-Fe hydrotalcite	0.006	3.185
0.6Fe	Zn-Fe de hydrozincite	0.005	3.435

$S_0^2 = 0.7$, $\Delta E = 5 \text{ eV}$, $\chi^2 43.5$ χ^2 réduit 4.7 R-factor 0.0007

Tableau III-5 Paramètres de modélisation EXAFS au seuil K du Zn pour la ferrihydrite (FeH-Zn10 ; $[Zn]_{ads} = 3.75 \text{ mg.g}^{-1}$)

3.5.3.b Zn adsorbé sur la calcite

Pour la calcite (figure III-23, tableaux III-6, III-7), pour des petites quantités adsorbées de Zn ($Zn1$, $[Zn] = 120 \text{ mg.Kg}^{-1}$) sur la surface (tableau III-6), la première sphère de coordination

du Zn a été représentée par des atomes d'oxygène en coordination tétraédrique à une distance radiale de 1.97 Å. D'autres études ont également reportées une coordination tétraédrique avec des premiers voisins oxygènes à une distance Zn – O = 1.95 Å pour du Zn adsorbé à la surface de calcite (Elzinga & Reeder 2002). Ce résultat est également en accord avec les analyses qualitatives des spectres XANES de la calcite (Figure III-19). La seconde sphère de coordination a été modélisée en incorporant des liaisons Zn-Zn à une distance de 3,3 Å (tableau III-6). Pour les plus hautes quantités adsorbées de Zn (Ca-Zn10, 10400 mg.Kg⁻¹), la modélisation de la première sphère de coordination montre que le Zinc est toujours entouré de quatre atomes d'oxygène à une distance de 1,97 Å (tableau III-7). Le deuxième pic de la transformée de Fourier, qui par extrapolation, peut être considéré comme la seconde sphère de coordination est plus prononcé que pour Ca-Zn1 indiquant une contribution des seconds voisins plus élevée que pour les faibles quantités adsorbées de Zn. Les résultats de la modélisation montrent la présence de second voisins Zn à deux distances 3.13 et 3.55 Å. Ce résultat suggère la présence de Zn sous forme de précipité à la surface de la calcite. Des études d'adsorption de Pb(II) à la surface de calcite a également montré la présence de précipité type hydrocerussite ou cerussite pour les plus fortes quantités de Pb(II) adsorbées (Rouff *et al.* 2004). Quand on rajoute à la première sphère de coordination du Zn en coordination octaédrique en plus du zinc en coordination tétraédrique, la qualité de la modélisation n'est pas améliorée. Cependant, la présence de Zn en coordination octaédrique pour les plus fortes quantités de zinc adsorbées à la surface de calcite peuvent traduire la présence d'un précipité de type hydrozincite ($\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$) qui contient trois sites pour le Zn dont deux sont en coordination octaédrique avec des distances Zn-O = 2.10 et 2.11 Å et un site tétraédrique (Zn-O = 1.97 Å) (Ghose 1964).

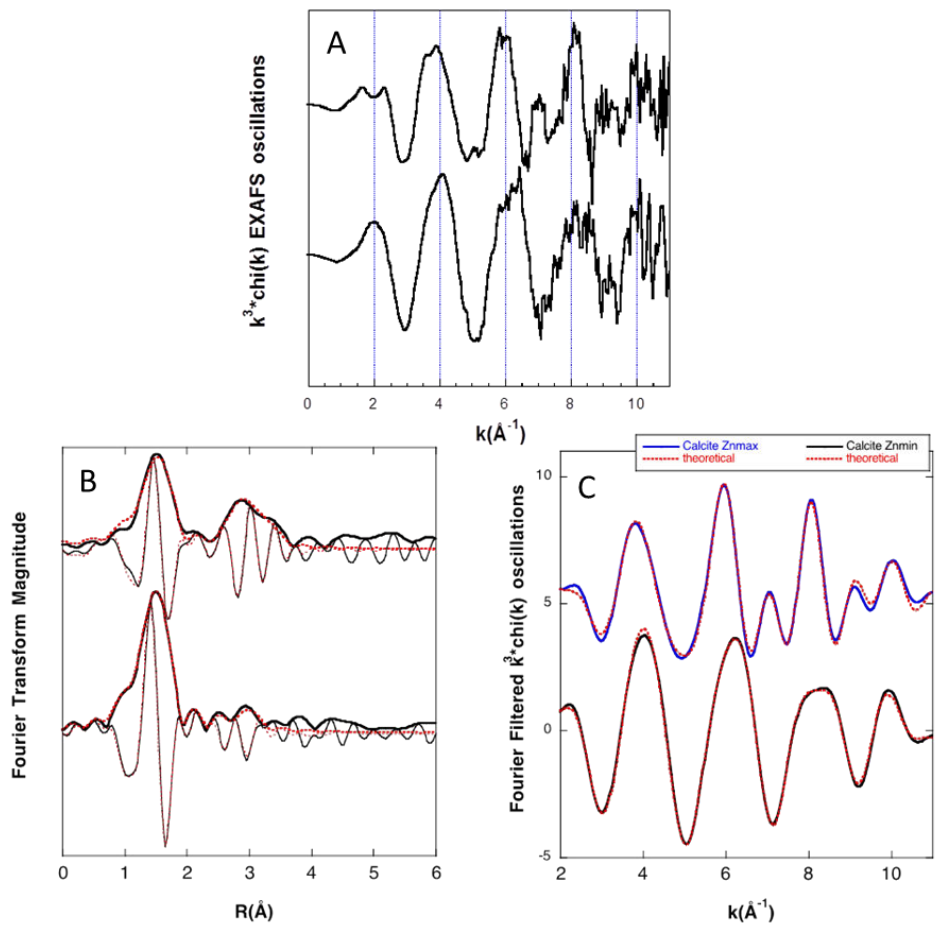


Figure III-23 (A) Spectres EXAFS pour Zn(II) adsorbé sur la Calcite (en bas, Ca-Zn1 ; $[Zn]_{ads} = 0.19 \text{ mg.g}^{-1}$ et en haut, Ca-Zn10 ; $[Zn]_{ads} = 104.0 \text{ mg.g}^{-1}$) - (A) Oscillations EXAFS ; (B) Amplitude et partie imaginaire de la transformée de Fourier des oscillations EXAFS obtenues pour Ca-Zn1 et Ca-Zn10 (tracés noirs) et comparaison avec la modélisation FEFFIT (tracés rouges en pointillé) (C) Comparaison des oscillations EXAFS filtrées par Transformée de Fourier expérimentales (tracé noir) et théorique (tracé rouge)

Nombre et nature des rétrodiffuseurs	Chemin de retrodiffusion	(sigma ²) (Å ⁻²)	R (Å)
4 O	Zn-O de Zincite	0.0080	1.969
0.9 Zn	Zn-Zn de Zincite	0.0082	3.309

$S_0^2 = 0.7$ $\Delta E = 5 \text{ eV}$, χ^2 3.86 χ^2 réduit 0.46 R-factor 0.00006

Tableau III-6 Résultats de modélisation EXAFS au seuil K du Zn pour la calcite (Ca-Zn1)

Nombre et nature des rétrodiffuseurs	Chemin de retrodiffusion	(sigma ²) (Å ⁻²)	R (Å)
4 O	Zn-O de Zincite	0.0090	2.011
2.8 Zn	Zn-Zn de Zincite	0.0111	3.132
1.6 Zn	Zn-Zn de hydrozincite	0.0060	3.551

$$S_0^2 = 0.7, \Delta E = 5 \text{ eV}, \text{Chi}^2 10.30 \quad \text{Chi}^2 \text{ réduit } 0.99 \quad \text{R-factor } 0.0007$$

Tableau III-7 Résultats de modélisation EXAFS au seuil K du Zn pour la calcite (Ca-Zn10)

3.5.3.c Zn adsorbé sur l'illite

Les analyses EXAFS ainsi que les modélisations des premières sphères de coordination ont été effectuées pour le Zn adsorbé sur l'illite (figure III-24, tableaux III-8, III-9). Une première analyse qualitative des oscillations EXAFS (figure III-24a) montre un dédoublement de la première oscillation pour les faibles quantités de Zn adsorbées (180 mg.Kg⁻¹). Ce signal est très semblable à celui obtenu pour du Zn incorporé dans la couche octaédrique des illites, montmorillonites ou autres minéraux lamellaires (Churakov & Dähn 2012 ; Jacquat *et al.* 2009 ; Juillot *et al.* 2006, 2011). Pour les plus fortes quantités adsorbées de Zn (4970 mg.Kg⁻¹ l'illite) les oscillations EXAFS ne montrent plus de dédoublement de la première oscillation qui sont typiques d'oscillations de rétrodiffusion engendrés par des atomes de faible numéro atomique, comme l'oxygène. La modélisation des différentes sphères de coordination pour différentes quantités de Zn adsorbé sur l'illite est présentée sur la figure III-24 b,c. Pour les petites quantités de Zn adsorbé, la modélisation de la première sphère de coordination indique que le Zn est en coordination octaédrique avec des distances Zn-O = 2.06 Å. Ces résultats sont en accord avec les observations de la littérature qui montrent, pour différents phyllosilicates, une coordination octaédrique du zinc avec des distances Zn-O comprises entre 2.02 et 2.12 Å (Ford & Sparks 2000 ; Schlegel *et al.* 2001 ; Lee *et al.* 2004). La seconde sphère de coordination a été modélisée en utilisant des liaisons Zn – Al, Zn – Si et Zn – Fe à

respectivement 3.02, 3.22 et 4.14 Å (tableau III-8). Ce modèle théorique de reconstruction du signal suggère que le Zn initialement présent dans l'illite est prédominant, et/ou que le Zn adsorbé est sous forme de complexe de sphère interne.

La quantité de Zn adsorbé à la surface de l'illite est relativement basse au début de l'isotherme (180 mg.Kg⁻¹) et la quantité de Zn présente au départ (sans Zn adsorbé) est de 171 mg.Kg⁻¹ (Analyses élémentaires du SARM). La faible quantité adsorbée à la surface de l'illite (180 mg.kg⁻¹) ne serait pas suffisante pour modifier le signal qui proviendrait du Zn initialement présent dans l'illite. L'illite pure sera analysée au synchrotron SOLEIL sur la ligne SAMBA en juin 2016 afin de vérifier l'hypothèse de signal de zinc initialement présent dans l'illite. Des expériences d'adsorption de Zn sur de l'hectorite (Schlegel *et al.* 2001) ont également montré la présence de différents voisins Mg, Si et O indiquant la formation de complexes de sphère interne à la surface de l'hectorite.

En ce qui concerne les plus fortes quantités de Zn adsorbé (Il-Zn10, 5.0 mg.g⁻¹), la modélisation de la première sphère de coordination indique que le Zn se maintient en coordination octaédrique avec une distance Zn – O = 2.06 Å. Cette modélisation indique que le zinc conserve sa coordination octaédrique quelle que soit la quantité de Zn adsorbé à la surface de l'illite. Des résultats similaires ont été reportés pour l'adsorption de Zn sur de la montmorillonite (Lee *et al.* 2004) et de la pyrophyllite (Ford & Sparks 2000) (Tableau III-9).

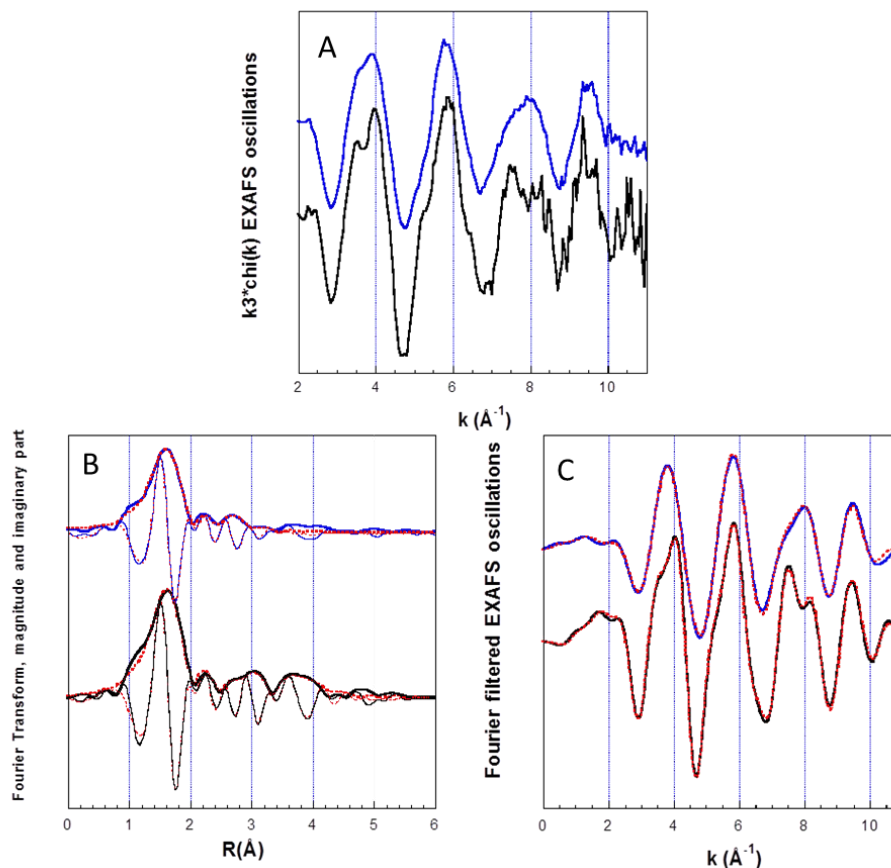


Figure III-24 Spectres EXAFS pour Zn(II) adsorbé sur l'illite (en bas, Il-Zn1 ; $[Zn]_{ads} = 0.2 \text{ mg.g}^{-1}$ (courbe noire) et Il-Zn10 $[Zn]_{ads} = 5.0 \text{ mg.g}^{-1}$ (courbe bleu))(A) Oscillations EXAFS ; (B) Amplitude et partie imaginaire de la transformée de Fourier des oscillations EXAFS obtenues pour Il-Zn1 (en bas) et Il-Zn10 (en haut) et comparaison avec la modélisation FEFFIT (tracés rouges en pointillé) (C) Comparaison des oscillations EXAFS filtrées par Transformée de Fourier expérimentales (tracé noire et bleu) et théorique (tracé rouge) de l'illite (Il-Zn1(en bas) et Il-Zn10 (en haut))

Nombre et nature des rétrodiffuseurs	Chemin de retrodiffusion	(sigma ²) (Å ⁻²)	R (Å)
6 O	Zn-O de hydrozincite	0.0097	2.065
2.4 Al	Zn-Al de hydrotalcite	0.0052	3.025
3 Si	Zn-Si de willemite	0.0047	3.223
2.2 Fe	Zn-Fe de willemite	0.0064	4.137

$S_0^2 = 0.7$, $\Delta E = 5 \text{ eV}$, $\chi^2 14.90$ χ^2 réduit 1.64 R-factor 0.00008

Tableau III-8 résultats de modélisation EXAFS au seuil K du Zn pour l'illite (Il-Zn1)

Nombre et nature des rétrodiffuseurs	Chemin de retrodiffusion	(sigma ²) (Å ⁻²)	R (Å)
6 O	Zn-O de Zaccagnaite	0.0091	2.054
1.3 Al	Zn-Al de Ghanite	0.0098	3.064
1.1 Zn	Zn-Zn de hydrozincite	0.0071	3.081

$S_0^2 = 0.7$, $\Delta E = 5$ eV, χ^2 49.37 χ^2 réduit 5.81 R-factor 0.00011

Tableau III-9 résultats de modélisation EXAFS au seuil K du Zn pour l'illite (Il-Zn10)

Les résultats de la modélisation de la seconde sphère de coordination montrent la présence de Zn à une distance de 3.08 Å. L'ajout de voisins aluminiums à une distance de 3.06 Å améliore la correspondance entre signaux expérimental et théorique. Ce résultat a également été reporté par Ford & Sparks (2000) qui montrent une modélisation en incorporant des liaisons Zn-Zn et Zn-Al dans la seconde sphère de coordination pour des quantités de Zn adsorbées de 4629 mg.Kg⁻¹. La présence de Zn en seconds voisins indique la possible formation de précipités en surface, et la présence de voisins Al peut également suggérer la présence d'un précipité de type Zn-Al LDH (Zn-Al layered double hydroxide) ou encore l'adsorption sur les surfaces latérales par la formation d'un complexe de sphère interne. Un tel précipité est également mis en évidence par Ford & Sparks (2000) pour des temps de mise en contact bien plus élevés que les nôtres, (500 h au lieu de 24h).

Les résultats pour les plus petites teneurs en Zn à la surface de l'illite sont en accord avec les résultats de Juillot *et al.* de 2006. Les auteurs ont montré pour différents phyllosilicates un atome de zinc entouré par 6 atomes d'oxygène en coordination octaédrique. La seconde sphère de coordination a été modélisée par des atomes de la structure des phyllosilicates (Mg ou Si). Ces résultats indiquent que l'on a du Zn incorporé dans les feuillets octaédriques. Il est

donc nécessaire d'analyser l'illite naturelle sans adsorption pour comparer avec les spectres obtenus par adsorption de Zn.

3.5.3.c Zn adsorbé sur l'illite-FeH

Les résultats concernant l'adsorption de Zn (Zn_{10} , $[Zn] = 4.8 \text{ mg.g}^{-1}$) sur le composé mixte Illite-FeH sont présentés sur le tableau III-9b. La première sphère de coordination a été modélisée en incorporant des atomes d'oxygène en coordination octaédrique à une distance $Zn - O = 2.06 \text{ Å}$. La deuxième sphère de coordination a été modélisée en incorporant des liaisons $Zn - Al$ et $Zn - Fe$ à 3.06 et 3.09 Å . La présence de liaisons $Zn - O$ en conformation octaédrique pour la première sphère de coordination a déjà été observée lors de l'étude d'un composé kaolinite – Goethite (Nachtegaal & Sparks 2004). Les résultats concernant la seconde sphère de coordination montrent que la distance de liaison est similaire aux résultats concernant l'illite seule. De plus, le nombre de voisins Al trouvés est inférieur à celui de l'illite seule suggérant l'effet du fer sur le retard de formation du précipité de type Zn-Al LDH. Les capacités d'adsorption moins élevées pour le composé illite-FeH (Fig. III-17) pourraient être le résultat du mode d'association différent entre l'illite – FeH et l'illite seule. Ceci pourrait également venir de la quantité relative de sites moins élevée par gramme d'échantillon. En effet, 1g d'illite seule offre plus de sites sur l'illite que 1g illite-FeH.

Nombre et nature des rétrodiffuseurs	Chemin de retrodiffusion	(σ^2) (Å^{-2})	R (Å)
6 O	Zn-O de hydrozincite	0.0076	2.063
1 Al	Zn-Al de hydrotalcite	0.0072	3.064
0.66 Zn	Zn-Zn de hydrozincite	0.0050	3.096

$S_0^2 = 0.7$, $\Delta E = 5 \text{ eV}$, χ^2 111.12 χ^2 réduit 11.38 R-factor 0.00036

Tableau III-9b résultats de modélisation EXAFS au seuil K du Zn pour l'illite (Illite-FeH Zn_{10})

3.5.4 Analyses EXAFS au seuil K du Zn pour du Zn adsorbé sur les différents échantillons naturels

Les analyses de réactivité des échantillons naturels vis-à-vis du Zn ont également été effectuées par des analyses EXAFS. Le mode d'association du Zn à la surface des matières en suspension a également été étudié via des analyses EXAFS. Les résultats se focalisent sur deux échantillons représentatifs de Frouard collectés en décembre 2012 ($397 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) et juillet 2013 ($15 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$). Les échantillons sont ceux des expériences d'adsorption (Figure III-20). Les résultats concernant l'échantillon de FRO-juil13 sont présentés figure III-25 et III-26. L'analyse qualitative des spectres EXAFS (figure III-25) montre comme pour les échantillons de référence Zn-illite et Zn-illite-FeH, une évolution des caractéristiques de la première oscillation avec présence d'un dédoublement de cette dernière pour les petites teneurs adsorbées en Zn (FRO jul13 Zn1) ainsi que l'échantillon de départ (sans adsorption de zinc FROjul13) qui s'estompe avec l'augmentation des teneurs en zinc adsorbées.

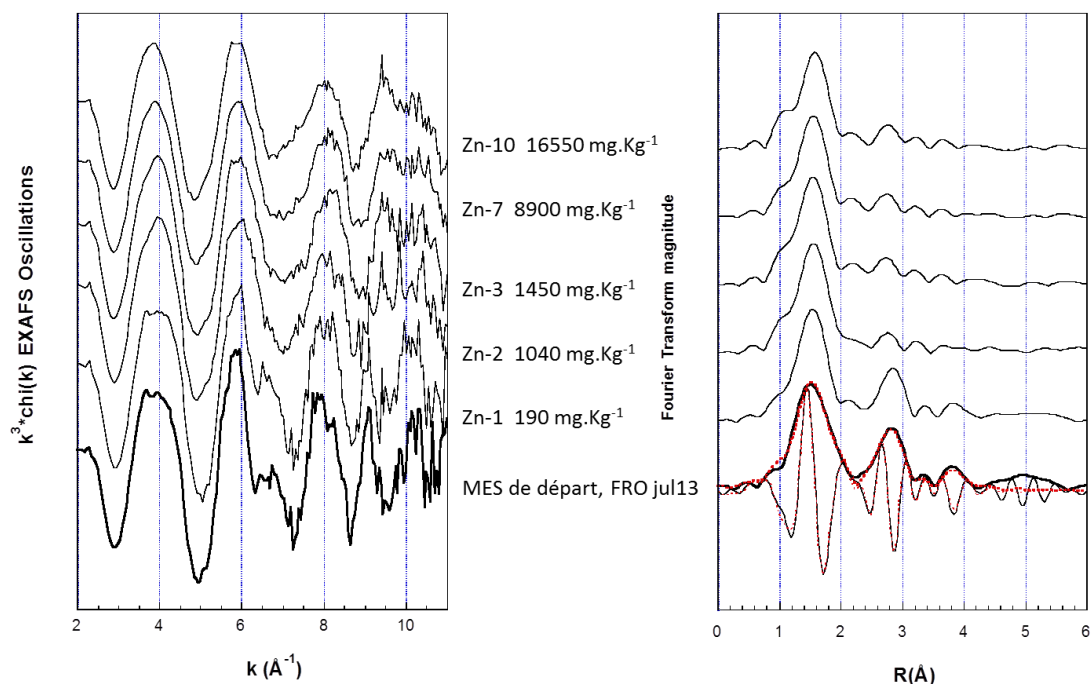


Figure III-25 (A) Oscillations EXAFS $k^3 \cdot \chi(k)$ des échantillons de FROjul13, Zn1 à Zn10 quantités de Zn adsorbé de bas en haut $[Zn]_{ads} = 0.2 - 1.4 - 1.46 - 8.94 - 16.56 \text{ mg.g}^{-1}$ (B) Amplitude et partie imaginaire de la transformée de Fourier des oscillations EXAFS obtenues pour la MES de départ de FROjul13 et différentes Amplitudes de la transformée de Fourier des oscillations EXAFS obtenues pour les différents échantillons FROjul13 Zn1 à Zn10

Nombre et nature des rétrodiffuseurs	Chemin de retrodiffusion	(sigma ²) (Å ⁻²)	R (Å)
6 O	Zn-O de hydrozincite	0.0073	1.986
1 S	Zn-Al de sphalérite	0.0042	2.323
2 Zn	Zn-Zn de hydrozincite	0.0116	3.185
1 Zn	Zn-Zn de hopéite	0.0109	4.148

$S_0^2 = 0.7$, $\Delta E = 5 \text{ eV}$, χ^2 21.32 χ^2 réduit 1.85 R-factor 0.01040

Tableau III-10 résultats de modélisation EXAFS au seuil K du Zn pour FROjul13

Un travail de modélisation a été effectué sur l'échantillon de départ. Les résultats montrent que la première sphère de coordination pour FROjul13 est composée de six atomes d'oxygène en coordination octaédrique avec des distances Zn-O = 1.98 Å (Tableau III-10). Les résultats

montrent également la présence de liaisons Zn-S à une distance de 2.32 Å et des liaisons Zn-Zn à 3.18 et 4.14 Å. La modélisation de la première sphère de coordination pour FROjul13 Zn1 montre que le Zn est entouré de six atomes d'oxygène en coordination octaédrique avec des distances Zn-O = 2 Å. (tableau III-11). La deuxième sphère de coordination a été modélisée en introduisant des contributions Zn-Zn à 3,20 Å. Ces résultats indiquent la présence de complexation de surface du Zn.

Pour les plus fortes quantités de Zn adsorbées (FRO jul13 Zn10, $[Zn]_{ads} = 16.56 \text{ mg.g}^{-1}$), la modélisation de la première sphère de coordination montre que le Zn est toujours entouré par six atomes d'oxygène à une distance Zn-O = 2.03 Å (tableau III-12). Ces résultats indiquent un maintien de la coordination octaédrique quelle que soit la quantité de Zn adsorbée à la surface. Avec l'augmentation de la quantité de Zn adsorbée, sur la MES (FRO jul13 Zn10), la contribution de la seconde sphère de coordination diminue sur la transformée de Fourier. La modélisation de cette seconde sphère indique la présence de voisins Zn-Zn à une distance de 3,13 Å (Tableau III-12). La diminution du nombre des seconds voisins Zn pour les plus fortes quantités de Zn adsorbées suggère la présence de complexes de sphères externes.

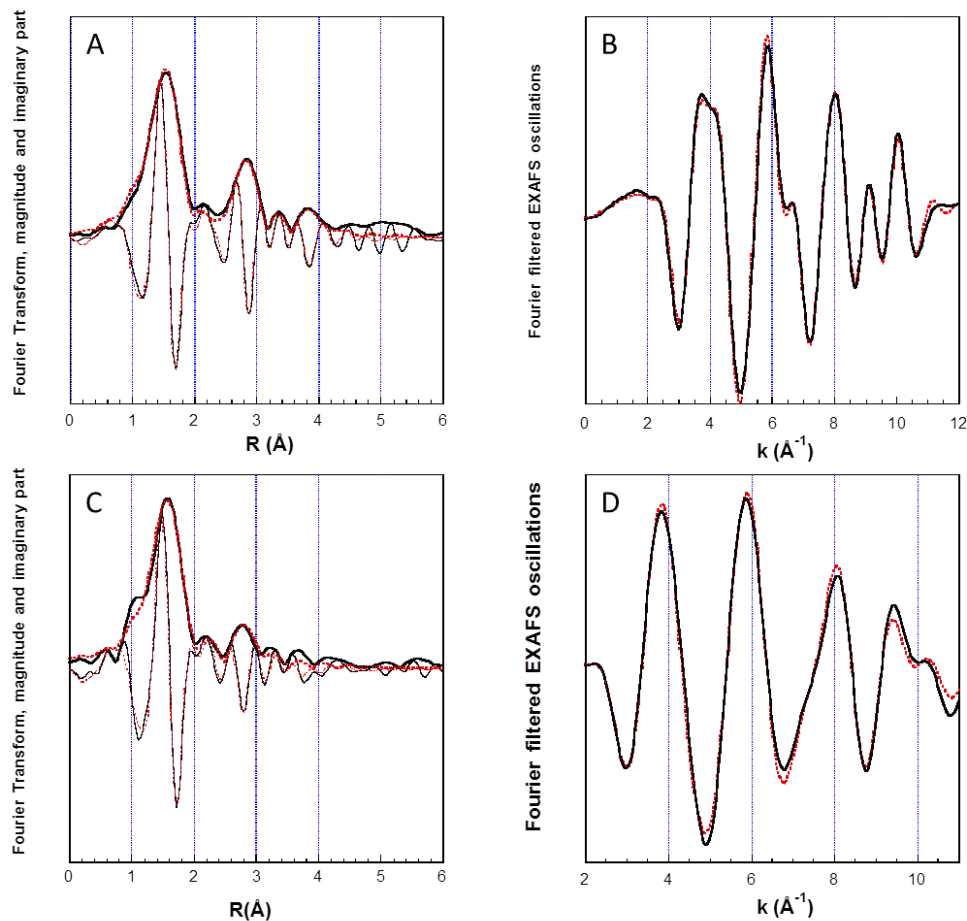


Figure III-26 (A) Amplitude et partie imaginaire de la transformée de Fourier des oscillations EXAFS obtenues pour FROjul13 Zn1 $[Zn]_{ads} = 0.2 \text{ mg.g}^{-1}$ et comparaison avec la modélisation FEFFIT (tracés rouges en pointillé) ; (B) Comparaison des oscillations EXAFS filtrées par Transformée de Fourier expérimentales (tracé noir) et théorique (tracé rouge) pour FRO jul13 Zn1 ; (C) Amplitude et partie imaginaire de la transformée de Fourier des oscillations EXAFS obtenues pour FROjul13 Zn10 $[Zn]_{ads} = 16.56 \text{ mg.g}^{-1}$ et comparaison avec la modélisation FEFFIT (tracés rouges en pointillé) ;(D) Comparaison des oscillations EXAFS filtrées par Transformée de Fourier expérimentales (tracé noir) et théorique (tracé rouge) pour FRO jul13 Zn10

Nombre et nature des rétrodiffuseurs	Chemin de retrodiffusion	(sigma ²) (Å ⁻²)	R (Å)
6 O	Zn-O de hydrozincite	0.0099	2.001
3 Zn	Zn-Zn de hydrozincite	0.0101	3.193
3.4 O	Zn-O de hydrozincite	0.0079	3.781
3.3 O	Zn-O de Zincite	0.0028	4.539

$S_0^2 = 0.7$, $\Delta E = 5 \text{ eV}$, $\chi^2 = 11.85$ χ^2 réduit 0.88 R-factor 0.0001

Tableau III-11 résultats de modélisation EXAFS au seuil K du Zn pour FRO-jul13 (FRO-Zn1)

Partie III – Réactivité des composés modèles et des matières en suspension naturelles

Nombre et nature des rétrodiffuseurs	Chemin de retrodiffusion	(sigma ²) (Å ⁻²)	R (Å)
6 O	Zn-O de hydrozincite	0.0098	2.034
3 Zn	Zn-Zn de hydrozincite	0.0075	3.122

$$S_0^2 = 0.67, \Delta E = 5 \text{ eV}, \text{Chi}^2 77.30 \quad \text{Chi}^2 \text{ réduit } 7.30 \quad \text{R-factor } 0.0004$$

Tableau III-12 résultats de modélisation EXAFS au seuil K du Zn pour FRO-jul13 (FRO-Zn10)

L'échantillon de FRO-dec12, FRO-dec12 Zn1 et FRO-dec12 Zn2 présentent un dédoublement de la première oscillation plus prononcé que pour l'échantillon de FRO jul 13 (figure III-27). L'échantillon de FRO-dec12 Zn1 a été analysé mais présente une seconde sphère de coordination contenant beaucoup de voisins Zn et consisterait à la formation d'un précipité. Ceci n'est pas possible pour une quantité en Zn adsorbée faible $[Zn]_{\text{ads}} = 0.2 \text{ mg.g}^{-1}$. Cet échantillon n'est donc pas pris en compte et sera analysé une seconde fois. Une analyse de modélisation a été effectuée pour l'échantillon de départ (FROdec12). Les résultats montrent que la première sphère de coordination est composée de six atomes d'oxygène en coordination octaédrique avec des distances Zn-O = 2.05 Å (Tableau III-13). Les résultats montrent également la présence de liaisons Zn-S à une distance de 2.33 Å et des liaisons Zn-Zn à 3.13 et 3.89 Å.

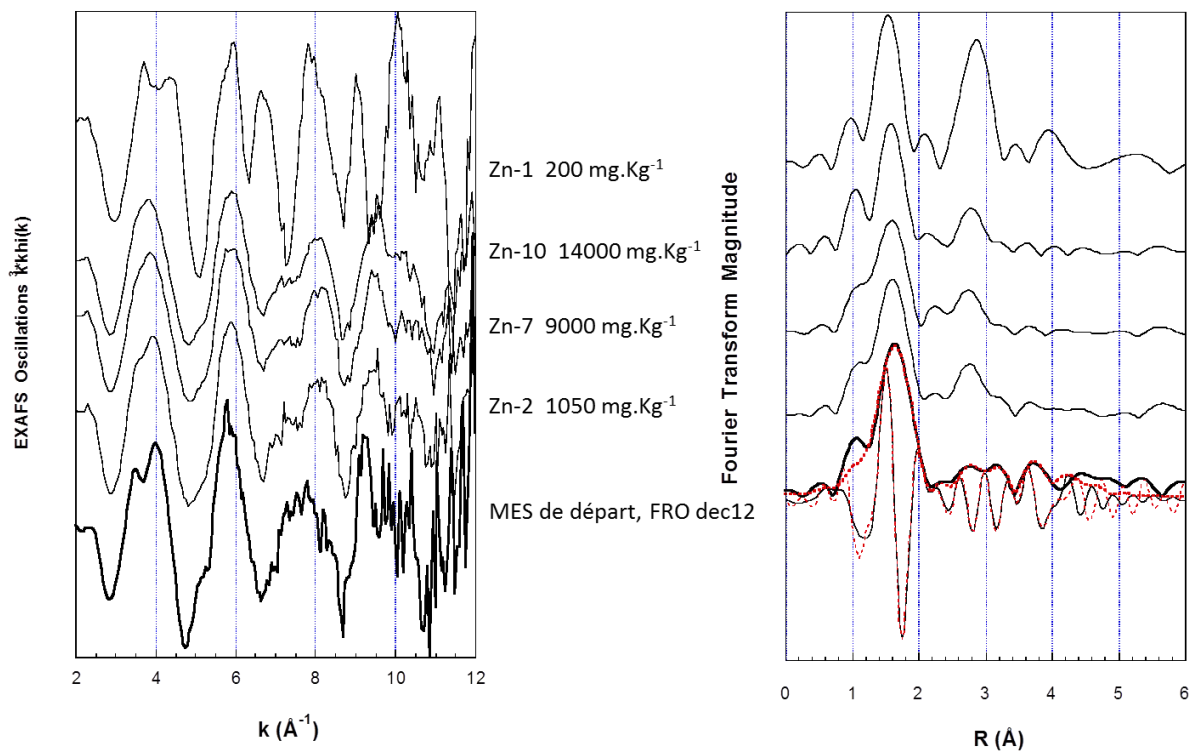


Figure III-27 (A) Oscillations EXAFS $k^3 \cdot \chi(k)$ des échantillons de FROdec12, Zn1 à Zn10 quantités de Zn adsorbé de bas en haut $[Zn]_{ads} = 0.2 - 1.4 - 9.00 - 14.05 \text{ mg.g}^{-1}$ (B) Amplitude et partie imaginaire de la transformée de Fourier des oscillations EXAFS obtenues pour la MES de départ de FROdec12 et différentes Amplitudes de la transformée de Fourier des oscillations EXAFS obtenues pour les différents échantillons FROdec12 Zn1 à Zn10

Nombre et nature des rétrodiffuseurs	Chemin de retrodiffusion	(sigma ²) (Å ⁻²)	R (Å)
6 O	Zn-O de hydrozincite	0.0061	2.051
1.6 S	Zn-S de sphalérite	0.0089	2.337
0.8 Zn	Zn-Zn de hydrozincite	0.0021	3.131
2 Zn	Zn-Zn de la sphalérite	0.0092	3.898

$S_0^2 = 0.7$, $\Delta E = 5 \text{ eV}$, $\chi^2 5.03$ χ^2 réduit 0.36 R-factor 0.00594

Tableau III-13 résultats de modélisation EXAFS au seuil K du Zn pour FRO dec12

Les résultats concernant l'échantillon FROdec12 Zn10 sont présentés figure III-28 et tableau III-14. La modélisation de la première sphère de coordination montre six atomes d'oxygène. La seconde sphère de coordination a été modélisée en incorporant des liaisons Zn-Zn à une distance 3,12 Å. Le nombre d'atomes de la seconde sphère de coordination est plus élevé pour l'échantillon FRO-dec12 (1,7) que pour l'échantillon de FRO-jul 13 (nombre inférieur à 1). Ceci pourrait être le résultat de la présence de matière organique en proportion plus élevée dans l'échantillon de FRO-jul13 (voir article partie II) qui privilégie la formation de complexes de sphère externe.

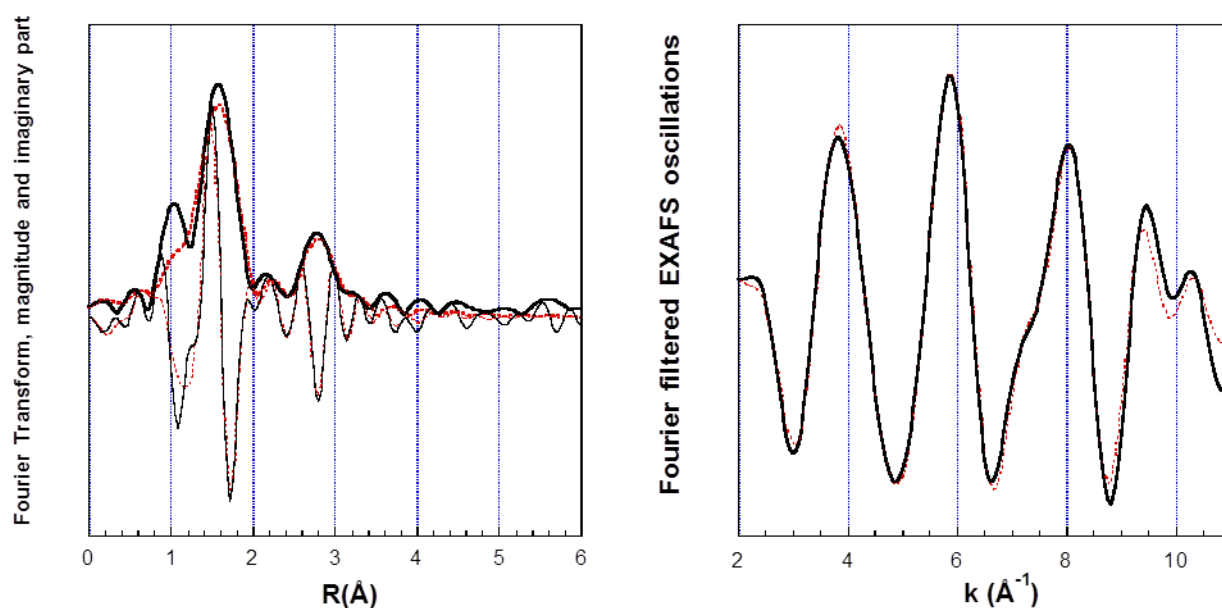


Figure III-28 (A) Transformées de Fourier (Amplitude (courbe noire épaisse) et partie imaginaire (courbe noire épaisse)) et comparaison avec la modélisation (Amplitude (courbe pointillée rouge) et partie imaginaire (courbe pointillée rouge)) (B) comparaison des oscillations EXAFS filtrées par Transformée de Fourier expérimentales (courbe noire) et modélisation (courbe rouge) pour Zn(II) adsorbé sur FRO-dec13 (Zn10 ; $[Zn]_{ads} = 14.05 \text{ mg.g}^{-1}$)

Nombre et nature des rétrodiffuseurs	Chemin de retrodiffusion	(sigma ²) (Å ⁻²)	R (Å)
6 O	Zn-O de hydrozincite	0.0089	2.041
1.7 Zn	Zn-Zn de hydrozincite	0.0069	3.122

$$S_0^2 = 0.7, \Delta E = 5 \text{ eV}, \text{Chi}^2 \text{ 392.89} \quad \text{Chi}^2 \text{ réduit } 35.56 \quad \text{R-factor } 0.0009$$

Tableau III-14 résultats de modélisation EXAFS au seuil K du Zn pour FRO-dec13 (FRO-Zn10)

3.5.5 Conclusion sur les résultats concernant le zinc adsorbé sur les MES

Pour les MES, le Zn adsorbé est majoritairement en coordination octaédrique. L'augmentation de la quantité de zinc adsorbé fait apparaître une contribution majoritaire de Zn adsorbé sous forme de complexes de sphère externe, certainement en lien avec la capacité d'échange cationique des minéraux argileux qui constituent les matières en suspension. Les deux échantillons présentés FROjul13 et FROdec12 présentaient toutefois des minéralogies un peu différentes, et des compositions différentes qui auraient pu générer si ce n'est une réactivité différente vis à vis du zinc, toutefois un mode d'association différent.

3.5.6 Discussion sur les données EXAFS, comparaison des échantillons de référence et des matières en suspension

La première sphère de coordination dans les différents composés modèles montre que le Zn est soit entouré d'oxygène en coordination octaédrique ou tétraédrique. La calcite montre une conformation tétraédrique pour les faibles quantités de Zn adsorbées ce qui est en accord avec les résultats de la littérature (Elzinga & Reeder 2002). Le Zn peut donc être utilisé comme une « sonde » de la réactivité des surfaces naturelles et permettre de distinguer le rôle des différences surfaces minérales. Si la teneur en carbonates augmente dans les MES, on pourrait s'attendre à une modification de la coordination du Zn absorbé. Cependant, dans notre cas, les MES sont toujours prédominées par les phyllosilicates de type illite ou illite/smectite et le Zn est majoritairement adsorbé en position échangeable sous forme de complexe de sphère

externe ou il conserve sa coordination octaédrique. Pour les plus fortes quantités de Zn adsorbé sur la calcite, les données XAS suggèrent la formation d'un précipité de type hydrozincite à la surface avec la présence de Zn en coordination octaédrique et tétraédrique. Dans les MES, ce mélange de coordination n'est pas décelé indiquant également que le Zn n'est pas associé aux carbonates présents dans les matières en suspension, ou en tout cas, pas de manière majoritaire. L'association du Zn avec la ferrihydrite, pour de faibles quantités de Zn adsorbées n'a pas pu être réalisée. Cependant, des études concernant l'adsorption de Zn sur la FeH pour différentes quantités de Zn adsorbées a montré que le Zn formait des complexes de sphère interne avec modification de la coordination en coordination tétraédrique (Waychunas et al. 2002 2003, Cismasu *et al.* 2013).

Pour les plus fortes quantités adsorbées, la première sphère de coordination comprend six atomes d'oxygène en conformation octaédrique et tétraédrique dans notre ferrihydrite.

L'illite utilisée dans cette étude (illite du Puy) montre, quelle que soit la quantité de Zn adsorbé à la surface de l'illite, une première sphère de coordination constituée de 6 atomes d'oxygène. Ces résultats ont déjà été observés pour la montmorillonite (Lee *et al.* 2004) et pour la pyrophyllite (Ford & Sparks 2000). Pour l'illite, la seconde sphère de coordination telle que donnée par la modélisation indiquerait la présence d'un précipité. La seconde sphère de coordination du Zn dans les MES évolue entre les faibles quantités de Zn adsorbées et les plus fortes. On passerait de Zn initialement présent dans l'illite à la présence de complexes de sphères externes en plus grand nombre pour les plus fortes quantités de Zn. Les différentes études concernant l'adsorption de Zn sur les phyllosilicates montrent que l'on a une évolution du mode d'association avec l'augmentation du temps de réaction qui se traduit par une augmentation du nombre de voisins Zn (Ford & Sparks 2000 ; Lee *et al.* 2004).

Dans le cas des travaux effectués, au contraire dans les MES, on voit le nombre de voisins dans la seconde sphère de coordination moins nombreux sur les MES traduisant la présence de complexes de sphère externe. Cependant, le fait que l'on ne voit pas de précipité type Zn Al LDH dans nos échantillons de MES naturels et notamment l'absence de voisins Al pourrait venir du fait que le signal de d'un composé léger tel l'aluminium soit caché par le signal du Zn (Scheidegger *et al.* 1998 ; Manceau *et al.* 2000). Une autre hypothèse concernant le fait que l'on a moins de seconds voisins quand la quantité de Zn est élevée pourrait provenir de la présence de matière organique à la surface des MES. La matière organique (substances humiques) contient de nombreux groupes fonctionnels qui peuvent complexer des cations métalliques. Le Zn peut notamment former des complexes de sphère interne (Xia *et al.* 1997a, b). Cependant, un même élément peut changer sa coordination selon la concentration en métal. Sarret *et al.* (1998) ont montré que pour de faibles concentrations, le zinc forme des complexes de sphère interne et que pour les concentrations plus élevées, le zinc forme des complexes de sphère externe. Dans nos échantillons de MES, le fait d'avoir moins de seconds voisins pour les grandes quantités de zinc pourrait provenir de la complexation du zinc avec la MO. De plus, le nombre de seconds voisins est plus élevé pour FRO dec12 Zn10 que pour FRO jul13 Zn10. Ces deux échantillons diffèrent par des teneurs en MO différentes (11 % pour FROjul13 et 7 % pour FROdec12). Cette variation de composition pourrait expliquer la variation du nombre de seconds voisins entre les deux échantillons. Les différents résultats (analyse qualitative des spectres XANES et des oscillations EXAFS, la modélisation des différentes sphères de coordination) sembleraient indiquer que le Zn adsorbé sur les MES s'associe préférentiellement avec les phyllosilicates et la matière organique. Des analyses en combinaisons linéaires du spectre XANES ont également été effectuées sur l'ensemble des

MES du bassin versant de la Moselle (Annexe V) montrant également la contribution des phyllosilicates dans l'association avec le zinc.

4 Références

Alloway BJ (1995) Heavy metals in soils, second edition (eds. B. J. Alloway). Blackie academic and professional, London. pp 367

Aria F, Sen TK (2009) Removal of zinc metal ion (Zn^{2+}) from its aqueous solution by kaolin clay mineral: A kinetic and equilibrium study. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 348: 100 – 108

Bazin D, Carpentier X, Brocheriou I, Dorfmueller P, Aubert S, Chappard C, Thiaudière D, Reguer S, Waychunas G, Jungers P, Daudon M (2009) Revisiting the localisation of Zn^{2+} cations sorbed on pathological apatite calcifications made through X-ray absorption spectroscopy. *Biochimie* 91: 1294 – 1300

Beckett R, Le NP (1990) The role of organic matter and ionic composition in determining the surface charge of suspended particles in natural waters. *Colloids and Surfaces* 44: 35 – 49

Benjamin MM, Leckie JO (1981) Multi site adsorption of cadmium, cobalt, zinc, and lead on amorphous iron oxyhydroxide. *Journal of colloid and Interface Science* 79: 209 – 221

Bibby RL, Webster-Brown JG (2006) Trace metal adsorption onto urban stream suspended particulate matter (Auckland region, New Zealand). *Applied Geochemistry* 21: 1135 – 1151

Bradbury MH, Baeyens B (2000) A generalised sorption model for the concentration dependent uptake of caesium by argillaceous rocks. *Journal of Contaminant Hydrology* 42: 141 – 163

Bradbury MH, Baeyens B (2009) Sorption modelling on illite. Part I: titration measurements and the sorption of Ni, Co, Eu and Sn. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 73: 990 – 1003

Bradbury MH, Baeyens B (2011) Predictive sorption modelling of Ni(II), Co(II), Eu(III), Th(IV) and U(VI) on MX-80 bentonite and Opalinus Clay: a bottom-up approach. *Applied Clay Science* 52: 27 – 33

Brown GE, Calas G, Waychunas GA, Petiau J (1988). X-ray absorption spectroscopy and its applications in mineralogy and geochemistry. In: *Spectroscopic Methods in Mineralogy and Geology, Reviews in Mineralogy* (ed Ribbe PH). Mineralogy Society of America, Washington, DC

Brunauer S, Emmett PH, Teller E (1938) Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of American Chemical Society* 60: 309 – 319

Buseck PR, Adachi K (2008) Nanoparticles in the atmosphere. *Elements* 4: 389-394

Charlet L, Manceau A (1993) Structure, Formation and Reactivity of Hydrous Oxide Particles; Insights from X-ray Absorption Spectroscopy. In: *Environmental particles* J. Buffle et

H.P. Van Leeuwen Ed., IUPAC Environmental Analytical and Physical Chemistry Series, Lewis Publication, Chelsea, Michigan, 117 – 164

Churakov SV, Dähn R (2012) Zinc adsorption on clays inferred from atomistic simulations and EXAFS spectroscopy. *Environmental Science & Technology* 46: 5713 – 5719

Cismasu AC, Levard C, Michel FM, Brown Jr GE (2013) Properties of impurity-bearing ferrihydrite II: Insights into the surface structure and composition of pure, Al- and Si-bearing ferrihydrite from Zn(II) sorption experiments and Zn K-edge X-ray absorption spectroscopy. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 119: 46 – 60

Cismasu AC, Michel FM, Stebbins JF, Levard CM, Brown Jr GE (2012) Properties of impurity-bearing ferrihydrite I. Effects of Al content and precipitation rate on the structure of 2-line ferrihydrite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 92: 275 – 291

Cismasu AC, Michel FM, Tcaciuc AP, Brown GE (2014) Properties of impurity-bearing ferrihydrite III. Effects of Si on the structure of 2-line ferrihydrite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 133: 168 – 185

Cismasu AC, Michel FM, Tcaciuc AP, Tyliszczak T, Brown Jr GE (2011) Composition and structural aspects of naturally occurring ferrihydrite. *Compte Rendus Geoscience* 343: 210 – 218

Cornell RM, Schwertmann U (2003) *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions and Uses*. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co, Weinheim, 658 pp

Dähn R, Baeyens B, Bradbury MH (2011) Investigation of the different binding edge site for Zn on montmorillonite using P-EXAFS – The strong/weak site concept in the 2SPNE SC/CE sorption model. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 75: 5154 – 5168

Dähn R, Scheidegger AM, Manceau A, Schlegel ML, Baeyens B, Bradbury MH, Chateigner D (2003) Structural evidence for the sorption of Ni(II) atoms on the edges of montmorillonite clay minerals: A polarized X-ray absorption fine structure study. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 67: 1 – 15

Dähn R, Scheidegger AM, Manceau A, Schlegel ML, Baeyens B, Bradbury MH, Morales M (2002) Neoformation of Ni phyllosilicate upon Ni uptake on montmorillonite: A kinetics study by powder and polarized extended X-ray absorption fine structure spectroscopy. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 66: 2335 – 2347

Decarreau A (1990) *Matériaux argileux : structure, propriétés et applications*. Société Française de Minéralogie et cristallographie, Paris

Dessombz A, Nguyen C, Ea HK, Rouzire S, Foy E, Hannouche D, Rguer S, Picca FE, Thiaudire D, Liot F, Daudon M, Bazin D (2013) Combining μ X-ray fluorescence, μ XANES and μ XRD to shed light on Zn²⁺ cations in cartilage and meniscus calcifications. *J. Trace Elem. Med. Biol.* 27: 326 – 333

Echeverria JC, Zarranz I, Estella J, Garrido JJ (2005) Simultaneous effect of pH, temperature, ionic strength, and initial concentration on the retention of lead on illite. *Applied Clay Science* 30: 103 – 115

Eggleton RA, Fitzpatrick RW (1988) New data and a revised structural model for ferrihydrite. *Clays and Clay Mineralogy* 36: 111 – 124

- Ekstrom EB, Learman DR, Madden AS, Hansel CM (2010) Contrasting effects of Al substitution on microbial reduction of Fe (III) (hydro)xides. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 74: 7086 – 7099
- Elzinga EJ, Reeder RJ (2002) X-ray absorption spectroscopy study of Cu^{2+} and Zn^{2+} absorption complexes at the calcite surface: Implications for site-specific metal incorporation preferences during calcite crystal growth. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 66: 3943 – 3954
- Elzinga EJ, Rouff AA, Reeder RJ (2006) The long-term fate of Cu^{2+} , Zn^{2+} , and Pb^{2+} adsorption complexes at the calcite surface: An X-ray absorption spectroscopy study. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 70: 2715 – 2725
- Fendorf SE, Sparks DL, Lamble GM, Kelley MJ (1994) Applications of X-ray absorption fine-structure spectroscopy to soils. *Soil Science Society of America Journal* 58: 1583 – 1595
- Fernandes MM, Vér N, Baeyens B (2015) Predicting the uptake of Cs, Co, Ni, Eu, Th and U on argillaceous rocks using sorption models for illite. *Applied Geochemistry* 59: 189 – 199
- Folk RL, Ward WC (1957) Brazos River bar: a study in the significance of grain size parameters. *Journal of Sedimentary Petrology* 27: 3 – 26
- Ford RG, Sparks DL (2000) The nature of Zn precipitates formed in the presence of pyrophyllite. *Environmental Science and Technology* 34: 2479 – 2483
- Forstner U, Wittmann G (1981) Metal pollution in the aquatic environment, 2nd revised eds, pp. 110 – 270 Springer
- Gerritsen J, Bradley SW (1987) Electrophoretic mobility of natural particles and cultured organisms in freshwaters. *Limnology and Oceanography* 32: 1049 – 1058
- Ghose S (1964) The crystal structure of hydrozincite, $\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$. *Acta Crystallographica* 17: 1051 – 1057
- Ghose AJ, Hillner PE, Hansma PK (1993) Step dynamics and spiral growth on calcite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 57: 491 - 495
- Green-Pedersen H, Pind N (2000) Preparation, characterization, and sorption properties for Ni(II) of iron oxyhydroxide-montmorillonite. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 168: 133 – 145
- Grivé M, Duro L, Bruno J (2014) Fe(III) mobilization by carbonate in low temperature environments: study of the solubility of ferrihydrite in carbonate media and the formation of Fe(III) carbonate complexes. *Applied Geochemistry* 49: 57 – 67
- Hamilton-Taylor J, Giusti L, Davison W, Tych W, Hewitt, CN (1997) Sorption of trace metals (Cu, Pb, Zn) and natural (Esthwaite Water) freshwaters. *Colloids and Surfaces A* 120: 205 – 219
- Hofmann A, Pelletier M, Michot L, Stradner A, Schertenberger P, Kretzchmar R (2004) *Journal of Colloid and Interface Science* 271: 163 – 173
- Hofmann A, Vantelon D, Montargès-Pelletier E, Villain F, Gardoll O, Razafitianamaharavo A, Ghanbaja J (2013) Interaction of Fe(III) and Al(III) during hydroxylation by forced hydrolysis: the nature of al-Fe oxyhydroxy co-precipitates. *Journal of Colloid and Interface Science* 407: 76 – 88

- Horowitz AJ, Elrick KA (1985) Multielement analysis of rocks and sediments by wet digestion and atomic absorption spectroscopy. Varian Instruments at Work AA-47
- Horowitz AJ, Elrick KA (1986a) Interpretation of bed sediment trace metal data: methods for dealing with the grain size effect. In: Proceedings of the EPA Symposium on chemical and biological characterization of municipal sludges, sediments, dredge spoils and drilling muds, Cincinnati, OH
- Horowitz AJ, Elrick KA (1986b) An evaluation of air elutriation for sediment particle size separation and subsequent chemical analysis. Environmental Science and Technology Letter 7: 17 – 26
- Horowitz AJ, Elrick KA (1987) The relation of stream sediment surface area, grain size and composition to trace metal chemistry. Applied Geochemistry 2: 437 – 451
- Huang C, Yang YL (1995) Adsorption characteristics of Cu(II) on humus-kaolin complexes. Water research 29: 2455 – 2460
- Isaure MP, Laboudigue A, Manceau A, Sarret G, Tiffrau C, Trocellier P, Lamble GM, Hazemann JL, Chateigner D (2002) Quantitative Zn speciation in a contaminated dredged sediment by μ -PIXE, μ -SXRF, EXAFS spectroscopy and principal component analysis. Geochimica et Cosmochimica Acta 66: 1549 – 1567
- Isaure MP, Manceau A, Geoffroy N, Laboudigue A, Tamura N, Marcus MA (2005) Zinc mobility and speciation in soil covered by contaminated dredged sediment using micrometer-scale and bulk-averaging X-ray fluorescence, absorption and diffraction techniques. Geochimica et Cosmochimica Acta 69 : 1173 – 1198
- Jacquat O, Voegelin A, Kretzschmar R (2009) Soil properties controlling Zn speciation and fractionation in contaminated soils. Geochimica et Cosmochimica Acta 73: 5256 – 5272
- Juillot F, Marechal C, Morin G, Jouvin D, Cacaly S, Telouk P, Benedetti MF, Ildefonse P, Sutton S, Guyot F, Brown GE (2011) Contrasting isotopic signatures between anthropogenic and geogenic Zn and evidence for post-depositional fractionation processes in smelter-impacted soils from Northern France. Geochimica et Cosmochimica Acta 75: 2295 – 2308
- Juillot F, Maréchal C, Ponthieu M, Cacaly S, Morin G, Benedetti M, Hazemann JL, Proux O, Guyot F (2008) Zn isotopic fractionation caused by sorption on goethite and 2-Lines ferrihydrite. Geochimica et Cosmochimica Acta 72: 4886 – 4900
- Juillot F, Morin G, Ildefonse P, Calas G, Brown GE (2006) EXAFS signature of structural Zn at trace levels in natural and synthetic trioctahedral 2:1 phyllosilicates. Am. Mineral. 91: 1432 – 1441
- Jambor JL, Dutrizac JE (1998) The occurrence and constitution of natural and synthetic ferrihydrite, a widespread iron oxyhydroxide. Chemical Reviews 98: 2549–2585
- Lead JR, Hamilton-Taylor J, Davison W, Harper M (1999) Trace metal sorption by natural particles and coarse colloids. Geochimica et Cosmochimica Acta 63: 1661 – 1670
- Lee S, Anderson PR (2005) EXAFS study of Zn sorption mechanisms on hydrous ferric oxide over extended reaction time. Journal of Colloid and Interface Science 286: 82 – 89
- Lee S, Anderson PR, Bunker GB, Karanfil C (2004) EXAFS study of Zn sorption mechanisms on montmorillonite. Environmental Science and Technology 38: 5426 – 5432

- Le Pape P, Quantin C, Morin G, Jouvin D, Kieffer I, Proux O, Ghanbaja J, Ayrault S (2014) Zinc Speciation in the Suspended Particulate Matter of an Urban River (Orge, France): Influence of Seasonality and Urbanization Gradient. *Environmental Science and Technology* 48: 11901 – 11909
- Lofts S, Tipping E (1998) an assemblage model for cation binding by natural particulate matter. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 62: 2609 – 2625
- Lofts S, Tipping E (2000) Solid solution metal partitioning in the Humber Rivers: application of WHAM and SCAMP. *Science of the Total Environment* 251: 381 – 399
- Maillot F, Morin G, Wang Y, Bonnin D, Ildefonse P, Chaneac C, Calas G (2011) New insight into the structure of nanocrystalline ferrihydrite: EXAFS evidence for tetrahedrally coordinated iron (III). *Geochimica et Cosmochimica Acta* 75: 2708 – 2720
- Manceau A, Combes JM, Calas G (1990) New data and a revised structural model for ferrihydrite – comment. *Clays and Clay Mineral* 38: 331 – 334
- Manceau A, Drits VA (1993) Local structure of ferrihydrite and ferroxhyte by EXAFS spectroscopy. *Clay Mineralogy* 28: 165 – 184
- Manceau A, Lanson B, Schlegel ML, Hargé JC, Musso M, Eybert-Berard L, Hazemann JL, Chateigner D, Lamble GM (2000) Quantitative Zn speciation in smelter-contaminated soils by EXAFS spectroscopy. *American Journal of Science* 300: 289 – 343
- Manceau A, Marcus MA, Tamura N (2002a) Quantitative speciations of heavy metals in soils and sediments by synchrotron X-ray techniques. In: Fenter PA, Rivers ML, Sturchio NC, Sutton SR (eds), *Applications of Synchrotron Radiation in Low-Temperature Geochemistry and Environmental Science*, Vol. 49. Mineralogical Society of America and Geochemical Society, Washington, DC, pp. 341 – 428
- Manceau A, Lanson B, Drits VA (2002b) Structure of heavy metal sorbed birnessite. Part III. Results from powder and polarized extended X-ray absorption fine structure spectroscopy. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 66:2639 – 2663
- Manceau A, Marcus MA, Tamara N, Proux O, Geoffroy N, Lanson B (2004) Natural speciation of Zn at the micrometer scale in a clayey soil using X-ray fluorescence, absorption, and diffraction. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 68: 2467 – 2483
- Manceau A, Tamura N, Celestre RS, MacDowell AA, Geoffroy N, Sposito G, Padmore HA (2003) Molecular-scale speciation of Zn and Ni in soil ferromanganese nodules from loess soils of the Mississippi Basin. *Environmental Science and Technology* 37: 75 – 80
- Manceau A, Schlegel ML, Nagy KL, Charlet L (1999) Evidence for the formation of trioctahedral clay upon sorption of Co^{2+} on quartz. *Journal of Colloidal and Interface Science* 220:181 – 197
- Meunier A (2002) *Argiles*, GB Science Publisher, Paris pp 434
- Michel FM, Barron V, Torrent J, Morales AP, Serna CJ, Boily JF, Liu Q, Ambrosini A, Cismasu AC, Brown GE (2010) Ordered ferrimagnetic form of ferrihydrite reveals links among structure, composition, and magnetism. *Proceedings of the National Academy of Sciences USA* 107: 2787 – 2792

- Michel FM, Ehm L, Antao SM, Lee PL, Chupas PJ, Liu G, Strongin DR, Schoonen MAA, Phillips BL, Parise JB (2007) The structure of ferrihydrite, a nanocrystalline material. *Science* 316: 1726 – 1729
- Mikutta R, Baumgärtner A, Schippers A, Haumaier L, Guggenberger G (2012) Extracellular Polymeric Substances from *Bacillus subtilis* Associated with Minerals Modify the Extent and Rate of Heavy Metal Sorption. *Environmental Science and Technology* 46: 3866 – 3873
- Murad E, Schwertmann U (1986) Influence of Al substitution and crystal size on the room-temperature Mossbauer spectrum of hematite. *Clay Clay Mineral* 34 :1 – 6
- Nachtegaal M, Marcus MA, Sonke JE, Vangronsveld J, Livi KJT, Van der Lelie D, Sparks DL (2005) Effects of in situ remediation on the speciation and bioavailability of zinc in a smelter contaminated soil. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 69: 4649 – 4664
- Nachtegaal M, Sparks D (2004) Effect of iron oxide coatings on zinc sorption mechanisms at the clay-mineral/water interface. *Journal of Colloid and Interface Science* 276: 13 – 23
- Neihof RA, loeb GI (1972) The surface charge of particulate matter in sea water. *Limnology and Oceanography* 17: 7 – 16
- Newville M (2001) EXAFS analysis using FEFF and FEFFIT. *Journal of Synchrotron Radiations* 8: 96 – 100
- Ohtsubo M, Yoshimura A (1991) Particle interaction and rheology of illite-iron oxide complexes. *Clays and clay Minerals* 39: 347 – 354
- Osei BA, Singh B (1999) electrophoretic mobility of some tropical soil clays: effect of iron oxides and organic matter. *Geoderma* 93: 325 – 334
- Panfili F, Manceau A, Sarret G, Spadini L, Kirpichtchikova T, Bert V, Laboudigue A, Marcus MA, Ahamdach N, Libert MF (2005) The effect of phytostabilization on Zn speciation in a dredged contaminated sediment using scanning electron microscopy, X-ray fluorescence, EXAFS spectroscopy and principal component analysis. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 69: 2265 – 2284
- Papelis C, Hayes KF (1996) Distinguishing between interlayer and external sorptions sites of clay minerals using X-ray absorption spectroscopy. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 107: 89 – 96
- Peak D, Regier T (2012) Direct observation of tetrahedrally coordinated Fe (III) in ferrihydrite. *Environmental Science and Technology* 46: 3163 – 3168
- Priadi C, Le Pape P, Morin G., Ayrault S, Maillot F, Juillot F, Hochreutener R, Llorens I, Testemale D, Proux O, Brown GE (2012) XAFS evidence for amorphous zinc sulfide as a major zinc species in suspended matter from the Seine River downstream of Paris, Ile-de-France, France. *Environmental Science and Technology* 46 : 3712 – 3720
- Poulton SW, Raiswell R (2005) Chemical and physical characteristics of iron oxides in riverine and glacial meltwater sediments. *Chemical Geology* 218: 203-221
- Ravel B, Newville M (2005) Athena, Artemis, Hephaestus: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT. *Journal of Synchrotron Radiation* 12: 537 – 541

Reeder RJ, Lamble GM, Northrup PA (1999) XAFS study of the coordination and local relaxation around Co^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , and Ba^{2+} . *American Mineralogist* 84: 1049 – 1060

Roberts DR, scheinost AC, Sparks DL (2002) Zinc speciation in a smelter-contaminated soil profile using bulk and microspectroscopic techniques. *Environmental Science and Technology* 36: 1742 – 1750

Ross CS (1946) Sauconite – a clay mineral of the montmorillonite group. *American Mineralogist* 31: 411 – 424

Rouff AA, Elzinga EJ, Reeder RJ (2004) X-ray Absorption Spectroscopic evidence for the formation of Pb(II) inner-sphere adsorption complexes and precipitates at the calcite – water interface. *Environmental Science and Technology* 38: 1700 – 1707

Scheidegger AM, Strawn DG, Lamble GM, Spark DL (1998) The kinetics of Mixed Ni-Al Hydroxide formation on clay and aluminium oxide minerals: a time resolved XAFS study. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 62: 2233 – 2245

Sarret G (1998) Biogéochimie structurale du zinc et du plomb par spectroscopie EXAFS: Interactions avec des acides humiques, des parois cellulaires de champignon et des lichens. Ph.D. thesis, University J. Fourier, Grenoble, France.

Scheinost AC, Kretzschmar R, Pfister S, Roberts DR (2002) Combining selective sequential extractions, X-ray adsorption spectroscopy, and principal component analysis for quantitative zinc speciation in soil. *Environmental Science and Technology* 36: 5021 – 5028

Schindler PW, Stumm W (1987) The surface chemistry of oxides, hydroxides, and oxide minerals. In: *Aquatic Surface Chemistry* (W Stumm ed), Wiley pp 83 – 110

Schlegel ML, Charlet L, Manceau A (1999) Sorption of metal ions on clay minerals. II. Mechanism of Co sorption on hectorite at high and low ionic strength, and impact on the sorbent stability. *Journal of Colloidal and Interface Science* 220:392 – 405

Schlegel ML, Manceau A (2006) Evidence for the nucleation and epitaxial growth of Zn phyllosilicate on montmorillonite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 70: 901 – 917

Schlegel ML, Manceau A, Charlet L, Chateigner D, Hazemann JL (2001) Sorption of metal ions on clay minerals. III. Nucleation and epitaxial growth of Zn phyllosilicate on the edges of hectorite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 65: 4155 – 4170

Schlegel ML, Manceau A, Charlet L, Hazemann JL (2001) Adsorption mechanisms of Zn on hectorite as a function of time, pH, and ionic strength. *American Journal of Science* 301: 798 – 830

Schwertmann U, Cornell RM (1991) *Iron Oxides in the Laboratory* VCH, Weinheim, Germany, 137 p

Schwertmann U, Fitzpatrick RW, Taylor RM, Lewis DG (1979) The influence of aluminum on iron oxides. Part II Preparation and properties of Al-substituted hematites. *Clay Clay Mineral* 27: 105 – 112

Schwertmann U, Friedl J, Stanjek H, Schulze DG (2000) The effect of Al on Fe oxides. XIX. Formation of Al substituted hematite from ferrihydrite at 25°C and pH 4 To 7. *Clay Clay Mineral*.48: 159 – 172

Partie III – Réactivité des composés modèles et des matières en suspension naturelles

- Schwertmann U, Murad E (1983) The effect of pH on the formation of goethite and hematite from ferrihydrite: *Clays & Clay Minerals* 31: 277 – 284
- Sparks D L (2003) *Environmental soil chemistry*. Second edition. Elsevier Science
- Sposito G (1992) Characterization of particles surface charge. In: *Environmental Particles*, eds Buffle J van Leeuwen HP IUPAC Series on Analytical and Physical Chemistry of environmental Systems, Vol. 1 Lewis, Boca Raton FL pp. 291 – 314
- Sposito G (1989) *The chemistry of soils*. Oxford University Press
- Stumm W, Morgan JJ (1996) [Aquatic Chemistry](#), Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters, 3rd ed. John Wiley & Sons, Inc., New York, 1022p
- Tipping E (1981) Adsorption by goethite (α -FeOOH) of humic substances from three different lakes. *Chemical Geology* 33: 81 – 99
- Tipping E, Cooke D (1982) The effects of adsorbed humic substances on the surface charge of goethite (α -FeOOH) in freshwaters. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 47: 1393 – 1397
- Trivedi P, Axe L (2001) Ni and Zn Sorption to Amorphous versus Crystalline Iron Oxides: Macroscopic Studies. *Journal of Colloid and Interface Science* 244: 221 – 229
- Trivedi P, Axe L, Tyson TA (2001) An analysis of zinc sorption to amorphous versus crystalline iron oxides using XAS. *Journal of Colloid and Interface Science* 244: 230 – 238
- Trivedi P, Dyer JA, Sparks DL, Pandya K (2004) Mechanistic and thermodynamic interpretations of zinc sorption onto ferrihydrite. *Journal of Colloid and Interface Science* 270: 77 – 85
- Van Damme A, Degryse F, Smolders E, Sarret G, Dewit J, Swennen R, Manceau A (2010) Zinc speciation in mining and smelter contaminated overbank sediments by EXAFS spectroscopy. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 74: 3707 – 3720
- Waychunas GA, Fuller CC, Davis JA (2002) Surface complexation and precipitate geometry for aqueous Zn (II) sorption on ferrihydrite: I. EXAFS analysis and simulation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 66: 1119 – 1137
- Waychunas GA, Fuller CC, Davis JA, Rehr JJ (2003) Surface complexation and precipitate geometry for aqueous Zn(II) sorption on ferrihydrite: II. XANES analyses and simulation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 67: 1031 – 1043
- Xia K, Bleam W, Helmke P A (1997a) Studies of the nature of binding sites of first row transition elements bound to aquatic and soil humic substances using X-ray absorption spectroscopy. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 61: 2223 – 2235
- Xia K, Bleam W, Helmke P A (1997b) Studies of the nature of Cu²⁺ and Pb²⁺ binding sites in soil humic substances using X-ray absorption spectroscopy. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 61: 2211 – 2221
- Zachara JM, Cowan CE, Resch CT (1991) Sorption of divalent metals on calcite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 55: 1549 – 1562
- Zazzi A, Jakobsson AM, Wold S (2012) Ni(II) sorption on natural chlorite. *Applied Geochemistry* 27: 1189 – 1193

Conclusion générale & perspectives

Conclusion générale & perspectives

Ce travail de thèse s'est attaché à caractériser les compositions organique, minérale et minéralogique des matières en suspension (MES) de la Moselle ainsi qu'à mieux comprendre la réactivité de ces particules naturelles vis-à-vis d'un contaminant métallique. Les matières en suspension sont des particules composites hétérogènes bio organo minéraux qui ont une très grande réactivité vis-à-vis des contaminants et notamment des contaminants métalliques.

Afin de caractériser les MES, la partie aval du bassin versant de la Moselle a été choisie dans cette étude. Ce bassin versant ainsi que cette région sont caractérisés par un passé industriel sidérurgique qui a pu affecter les sols, les cours d'eau et également la composition des matières en suspension. De plus, ce bassin versant présente de nombreux affluents qui drainent des sous-bassins versants caractérisés par leur spécificité géologique ou encore par l'utilisation et l'occupation des sols.

Le travail réalisé au cours de cette thèse s'est articulé autour de trois grandes étapes.

La première étape a consisté à caractériser la fraction minérale des matières en suspension et à évaluer la variabilité minéralogique et élémentaire des MES selon la localisation des stations, qui présentent une urbanisation diffuse sur le bassin versant de la Moselle et également selon le régime hydrique de la rivière. Cette caractérisation a englobé des analyses de la granulométrie, des analyses élémentaires et minéralogiques. Les résultats obtenus ont montré qu'hormis les deux rivières sidérurgiques (Orne, Fensch), qui sont impactées par un passé industriel et une occupation du sol différente (urbanisation plus élevée) la granulométrie, la composition élémentaire et la minéralogie des différentes stations sélectionnées sur le bassin variaient peu. Les MES de la Moselle sont principalement constituées de minéraux argileux alors que dans l'Orne et la Fensch les MES montrent une plus forte contribution de particules d'origine anthropique. Le gradient d'urbanisation diffus dans le bassin a été difficile à tracer en utilisant les ETM. Les deux rivières impactées par les

Conclusion générale & perspectives

industries sidérurgiques sont également caractérisées par des teneurs en ETM des MES plus élevées. Les teneurs en ETM dans les MES de la Moselle varient davantage avec le débit qu'avec la position le long du bassin et les résultats des partitions entre dissous et particulaire ont montré que les MES participent principalement au transport des ETM. La composition minéralogique des MES est principalement influencée par la minéralogie du bassin versant et l'influence des activités humaines sur la minéralogie ne peut être décelée que dans les cours d'eau fortement impactés par l'activité sidérurgique (Orne, Fensch). De plus, cette étude a montré la forte contribution des particules dans le transport des ETM et des terres rares (REEs).

Par l'étude de la variabilité spatiale des MES, les influences de l'ancienne activité sidérurgique au niveau du bassin nancéen ou l'activité industrielle actuelle à Pont à Mousson sur un site qui jouxte les bords de la Moselle, n'ont ni l'une ni l'autre étaient mises en évidence

La deuxième étape de ce travail de thèse a consisté à étudier la composition organique des MES. L'objectif était d'étudier les variations spatiales et temporelles dans les MES à l'aide de plusieurs marqueurs de la fraction extractible et réfractaire : HAPs, stérols, acides gras, composés ligneux et carbohydrates. Cette étude a montré une certaine stabilité de la composition organique. Les variations compositionnelles attendues, au vu des variations élevées d'usage des sols n'ont pas été observées. En revanche, certains paramètres, notamment le rapport Coprostanol/Cholesterol a montré une certaine variation avec une plus forte contribution du coprostanol dans la Fensch (rapport Coprostanol/Cholesterol élevé). Cet affluent est considéré comme pollué par les rejets directs d'eau usée des habitations dans le cours d'eau. La quantification des HAPs ainsi que le calcul de certains rapports de cette famille de composés organiques, a permis de montrer que dans le bassin versant de la

Conclusion générale & perspectives

Moselle, les HAPs représentent une pollution diffuse qui proviendrait de retombées atmosphériques. Avec l'augmentation du débit, l'augmentation des apports allochtones se traduit par une décroissance de la matière organique (MO) dans les MES et également de certains rapports, notamment ceux utilisant les acides gras (C16 :1/C16 :0, SEW*) traduisant la diminution de l'activité microbienne dans la colonne d'eau avec le débit. De plus, le degré d'altération des composés augmente avec le régime hydrique traduisant également l'apport d'une contribution allochtone d'horizons de subsurface des sols.

La troisième partie du travail a consisté à mieux comprendre la réactivité des matières en suspension vis-à-vis de certains contaminants. Dans notre cas, du fait du passé industriel du bassin versant de la Moselle, et pour son caractère ubiquiste, le zinc a été choisi. De plus, la littérature déjà parue sur l'adsorption du zinc sur des surfaces minérales modèles montre que le mode d'association ou encore le type de complexe formé avec les groupements de surface peut varier en fonction de la surface minérale étudiée, ou encore en fonction de l'électronégativité des groupements de surface. La première étape a consisté à étudier les propriétés de surface des MES et des différents composés modèles (illite, ferrihydrite (FeH), illite-FeH) : potentiel Zéta, capacité d'échange cationique, surface spécifique. La deuxième étape a consisté à réaliser des isothermes d'adsorption et d'ensuite utiliser ces échantillons pour des analyses EXAFS au seuil K du Zn. Les résultats concernant la mobilité électrophorétique ont montré que l'illite, la ferrihydrite et l'illite-FeH différents possèdent des mobilités électrophorétiques différentes avec l'illite-FeH qui possède une mobilité électrophorétique intermédiaire de l'illite et de la ferrihydrite. Les MES présentent une variation de la mobilité électrophorétique en fonction du pH plus faible par rapport aux différents composés modèles. Seul l'échantillon de FLO (Fensch) montre une variation plus élevée et une diminution de la mobilité électrophorétique aux pH faibles du fait de la présence

Conclusion générale & perspectives

d'oxyhydroxides de fer et de matière organique plus élevée. La surface spécifique des composés modèles est homogène et l'ajout de fer ne semble pas modifier de façon drastique la surface spécifique des composés. Les surfaces spécifiques mesurées sur les différents MES restent homogènes et seules les stations de FLO et RIC présentent une surface spécifique plus basse en relation avec la composition des particules présentant notamment plus de MO.

Les isothermes d'adsorption de Zn réalisées sur les différents composés modèles montrent des capacités d'adsorption plus élevées pour l'illite et l'illite – FeH que pour la FeH seule. L'adsorption de Zn diminue également quand on augmente la conductivité de la solution, ce qui montre que l'adsorption ne s'effectue pas sur des sites spécifiques mais majoritairement sur des sites d'échange cationique. Les MES montrent également des capacités d'adsorption diminuées avec la conductivité, qui suggèrent fortement une capacité d'adsorption liée à la capacité d'échange cationique de ces particules naturelles. De plus, hormis l'échantillon de Florange qui adsorbe le plus de Zn en rapport avec la teneur d'oxyhydroxides de fer et de MO plus élevée, les autres MES ont une capacité d'adsorption similaire. Ceci est à mettre en relation avec la composition minéralogique similaire ainsi qu'à leurs capacités d'échange cationique (CEC) homogènes.

Les analyses XANES au seuil K du Zn montrent, pour les différents échantillons, que l'on a des coordinations différentes selon les composés modèles pour la liaison Zn-O. Les spectres XANES au seuil K du Zn pour les MES avec du Zn adsorbé montrent des allures proches de celui de l'illite avec du Zn adsorbé. Le Zn montre une complexation de surface de type complexe de sphère externe avec un maintien de sa coordination octaédrique. Les modélisations théoriques des oscillations EXAFS confirment les analyses qualitatives des spectres XANES pour la première sphère de coordination. L'évolution de la teneur en Zn

Conclusion générale & perspectives

adsorbée à la surface des différents composés n'engendre pas de réelle évolution du mode d'association du Zn et la contribution des complexes de sphère externe devient majoritaire pour les données spectroscopiques.

Ce travail de thèse a permis de dégager plusieurs perspectives de travail qui peuvent se résumer sous quatre aspects différents.

Intérêt de coupler l'étude minéralogique et organique des MES

Les MES sont des composés complexes et hétérogènes qui sont notamment constituées de minéraux et de matière organique. L'étude couplée de la composition minéralogique et organique permet de mieux comprendre les interactions entre ces différents composés. Un travail supplémentaire pourrait être réalisé afin de mieux comprendre l'effet de la composition minéralogique sur la composition et la dégradation de la MO dans les MES. Les oxydes de fer peuvent intervenir dans la préservation de la lignine. Les fluctuations de l'oxygène dans des sols tropicaux agissent sur la dissolution et la précipitation de Fe facilitant de nombreuses interactions entre le fer et la lignine pouvant ainsi protéger la lignine. Il serait donc intéressant de comparer ces résultats de laboratoire avec les MES naturelles.

Travail complémentaire sur l'étude de la variabilité hydrologique

L'étude de la caractérisation des MES du bassin versant de la Moselle a permis de mettre en évidence une certaine homogénéité de composition minérale. Il serait donc intéressant de poursuivre les efforts de caractérisation des MES. D'une part, une étude de la caractérisation minérale et élémentaire pourrait être menée à Frouard lors d'un épisode de

Conclusion générale & perspectives

crue avec plusieurs échantillons récoltés. Ceci pourrait permettre de tester l'influence de la crue sur la composition minéralogique, élémentaire et organique des MES. D'autre part, l'utilisation de différents marqueurs minéraux pourraient être employés. Un couplage de différents marqueurs (signal XAS au seuil K du Zn dans les MES naturelle, isotopie du Zn) pourraient permettre de discriminer les sources d'apport du Zn dans les MES et ainsi permettre d'accéder aux sources des MES. L'isotopie du Zn varie selon qu'il provienne de sources naturelles ou d'activités industrielles. De même, la spéciation du Zn peut évoluer selon qu'il soit naturel ou anthropique.

Améliorer la caractérisation de la MO et la compréhension de la dynamique de la MOP en rivière

La caractérisation organique des MES du bassin versant de la Moselle a permis de montrer une homogénéité de composition organique basée sur des critères qualitatifs. A l'avenir, il serait intéressant de poursuivre cette recherche par la quantification de certains composés tels que les stéroïdes et les acides gras identifiés dans la fraction extraite de façon à quantifier les contributions des différentes sources. Les résultats ont également montré une matière organique particulaire plus dégradée en haut débit. Ce résultat diffère des données de la littérature sur la matière organique dissoute qui montre une MO plus fraîche en haut débit. Il serait donc intéressant (i) d'étudier l'influence de l'apport de MO provenant de la zone hyporhéique notamment en bas débit et (ii) d'étudier les cycles de resuspension-sédimentation dans la colonne d'eau en fonction du débit.

Conclusion générale & perspectives

Les perspectives concernant la caractérisation de surface et la réactivité

Les résultats concernant la caractérisation de surface nécessitent un approfondissement. Les échantillons naturels sont des composés hétérogènes formés de composés organiques et minéralogiques variables, il serait donc intéressant d'étudier l'influence de la composition sur la mobilité électrophorétique des MES naturelles. Il serait également intéressant d'utiliser des assemblages organo-minéraux synthétisés au laboratoire afin de mieux comprendre les MES naturelles.

L'échantillon de référence illite ainsi que les MES possèdent du zinc initialement et ce Zn peut interférer avec le Zn adsorbé sur les MES notamment quand les quantités adsorbées de Zn sont faibles. Il serait donc intéressant d'utiliser d'autres métaux (Pb, Cu, Cd) ayant des constantes de dissociations des molécules d'eau de la sphère d'hydratation variables afin de mieux comprendre les mécanismes d'interaction entre les particules et les métaux sans avoir l'influence du Zn initialement présent.

Le temps de réaction entre les composés de référence (ou MES) et le Zn lors de la réalisation des isothermes d'adsorption influence le mode d'association du Zn. Des études réalisées sur des composés argileux modèles (montmorillonite, pyrophyllite) ont montré la formation d'un phyllosilicate de Zn. Pour des temps longs de réaction il serait intéressant de comparer les résultats obtenus sur des composés modèles avec les MES naturelles.

Annexe 1: Présentation du « Supplementary Information » de l'article : *Characterization of suspended particulate matter in the Moselle River (Lorraine, France) : evolution along the course of the river and in different hydrologic regimes*

Characterization of Suspended Particulate Matter in the Moselle River (Lorraine, France); evolution along the course of the river and in different hydrologic regimes

Mathieu Le Meur¹, Emmanuelle Montargès-Pelletier¹, Allan Bauer¹, Renaud Gley¹, Sylvie

Migot², Odile Barres³, Claire Delus⁴, Frédéric Villiéras¹

¹ Laboratoire Interdisciplinaire des Environnements Continentaux, UMR 7360 CNRS-Université de Lorraine, 15 avenue du Charmois 54500 Vandœuvre-lès-Nancy, France, ¹mathieu.lemeur@univ-lorraine.fr

² Institut Jean Lamour, UMR 7198 CNRS-Université de Lorraine, Parc de Saurupt 54011 Nancy cedex ³ Georessources, UMR 7359 CNRS-Université de Lorraine, Campus des Aiguillettes, BP 70239, 54506 Vandœuvre-lès-Nancy Cedex, France

⁴ Laboratoire d'Observation des Territoires EA7304 Université de Lorraine, Campus Lettres et Sciences Humaines 23 boulevard Albert I 54015 Nancy Cedex, France

Supplement information

This supplementary material is presented in order to complete the results showed in the article concerning the SPM composition. The figure A1 shows the Moselle River hydrogram at Toul between November 2011 and October 2014, vertical lines refer to sampling campaigns at Frouard, Millery and Thionville stations (www.hydro.eaufrance.fr). The figure A2 presents the FTIR spectra in transmission mode (a) and in diffuse reflectance mode (b) for FLO sample centered on the vibration bands of alkyl groups. The figure A3 shows the DRX patterns and FTIR spectra of Pont Saint Vincent, Pont à Mousson collected during high flow and Frouard sampled during different regime conditions (low flow and high

flow), FRO: Frouard, PAM: Pont à Mousson, PSV: Pont Saint Vincent, Cl: chlorite, I: illite, Phyl: phyllosilicates, Q: quartz, Felds: feldspars, C calcite, D: dolomite. Figure A4 supplement the TEM examination and shows particles from Frouard harvested during low flow and high flow regime, IS: Iron Sulfide, Ch: chlorite, Sm: smectite, Cs: colloidal silica, I-CH: illite-chlorite, P: pyrite, D: diatoms, Ox: iron oxyhydroxide, CP: calcium phosphate, K: kaolinite, IL: interstratified, I: illite. The table A1 presents the major element, Total CO₂ and TOC contents in SPM from the different stations.

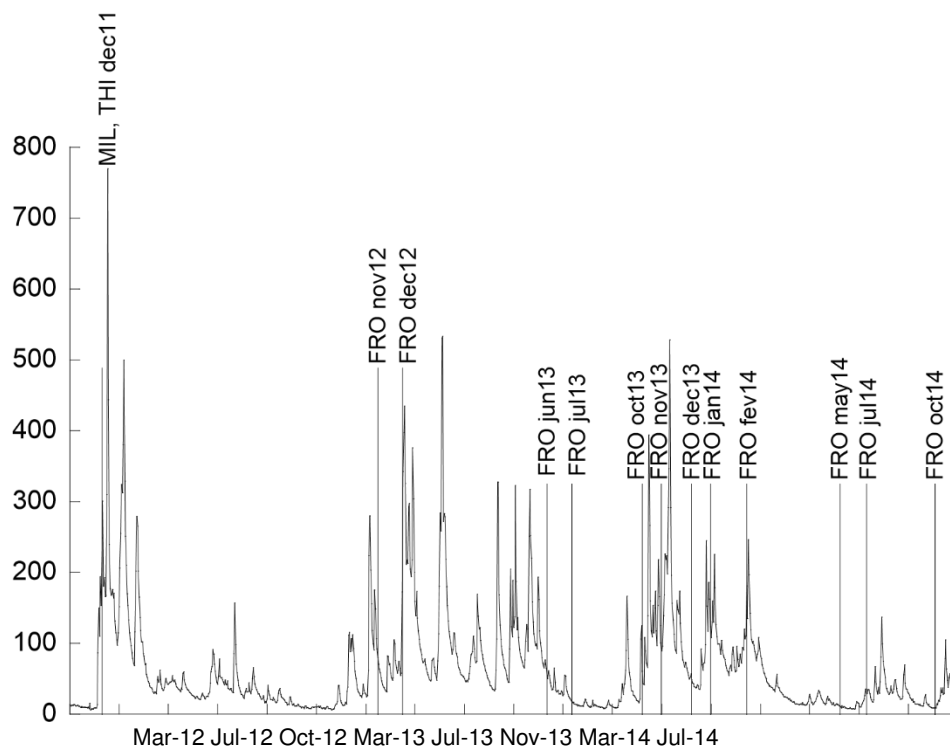


Fig A1 Moselle River hydrogram at Toul between november 2011 and october 2014; vertical lines refer to sampling campaingns at Frouard, Millery and Thionville stations (www.hydro.eaufrance.fr)

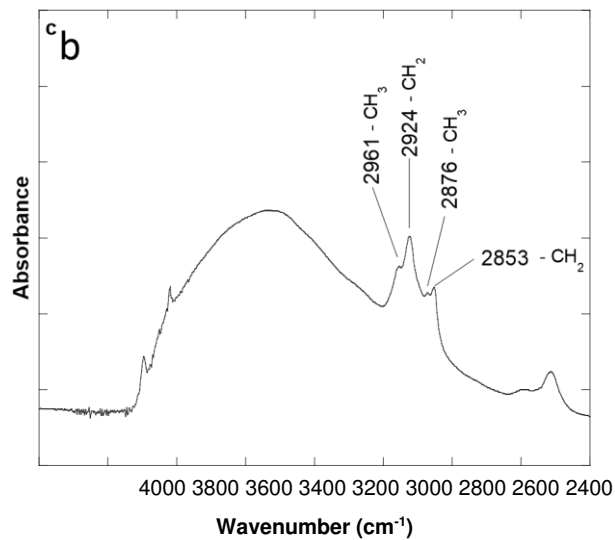
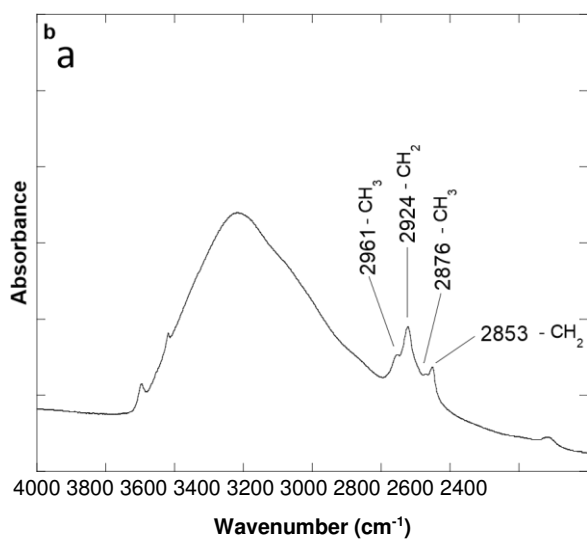


Fig A2 FTIR spectra in transmission mode (a) and in diffuse reflectance mode (b) for FLO sample centered on the vibration bands of alkyl groups

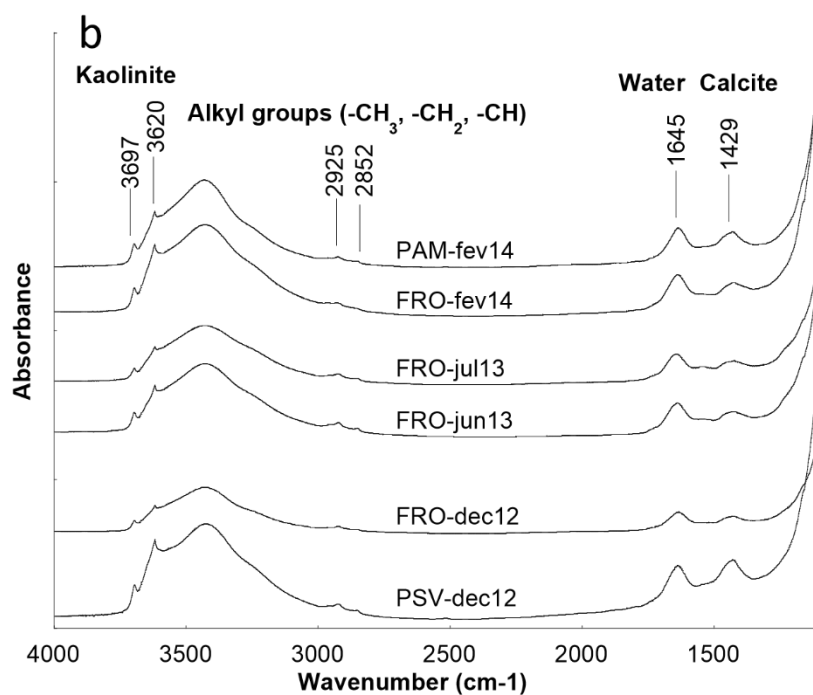
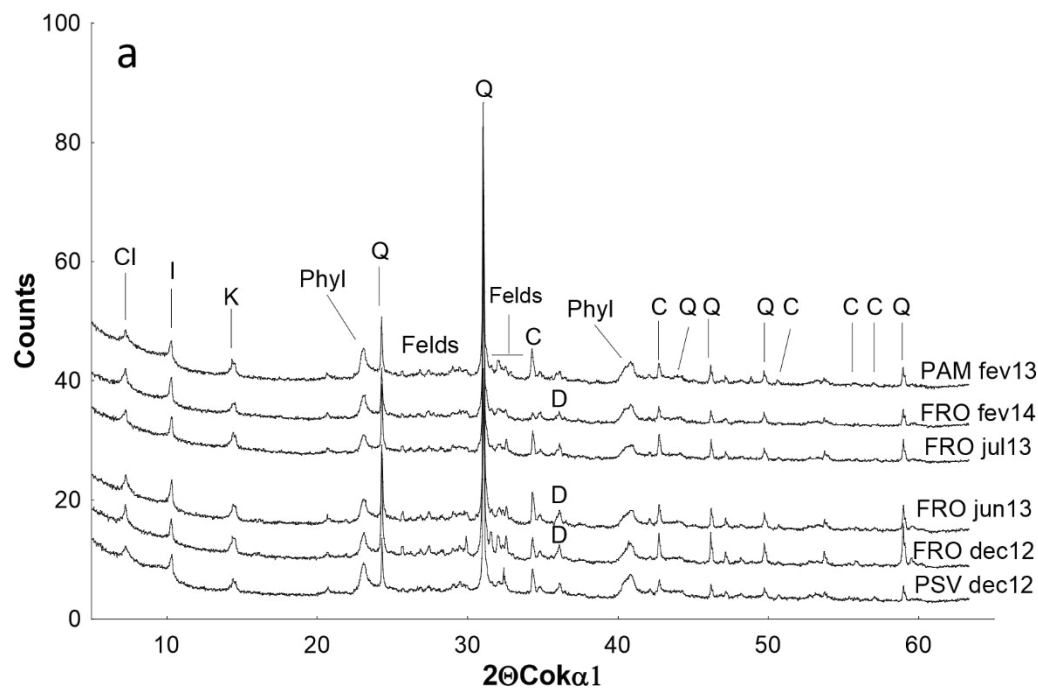


Fig A3 XRD patterns (a) and FTIR spectra (b) for SPM from Moselle River (FRO Frouard, PAM Pont à Mousson) and Madon River (PSV Pont Saint Vincent). Cl chlorite, I illite, K kaolinite, Phyl phyllosilicates, Q quartz, Felds feldspars, C calcite, D dolomite

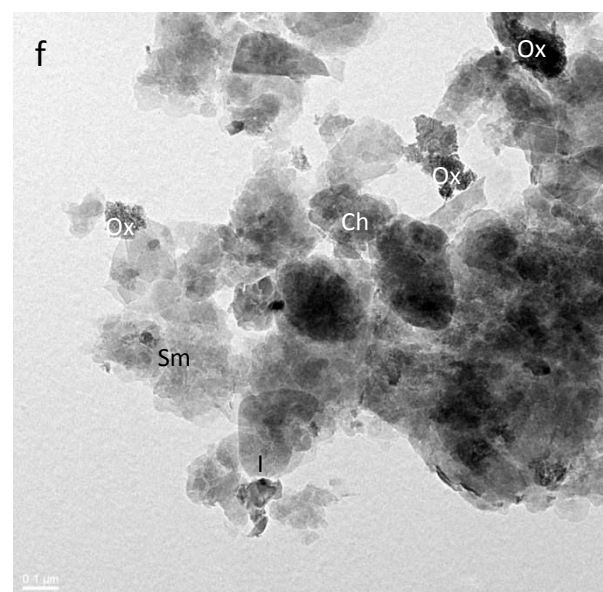
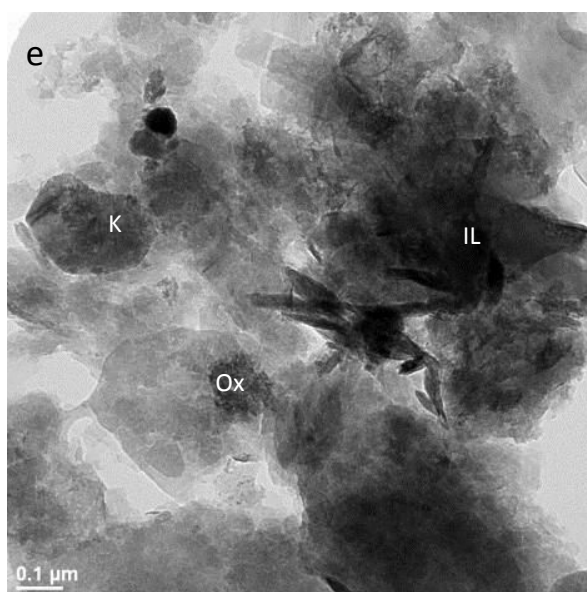
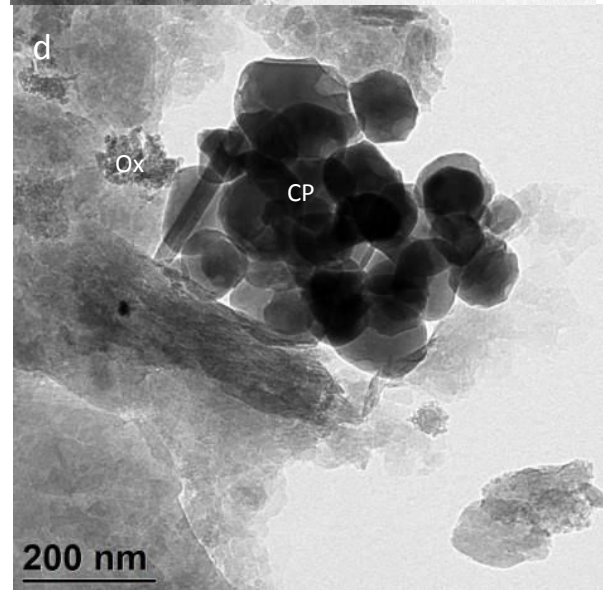
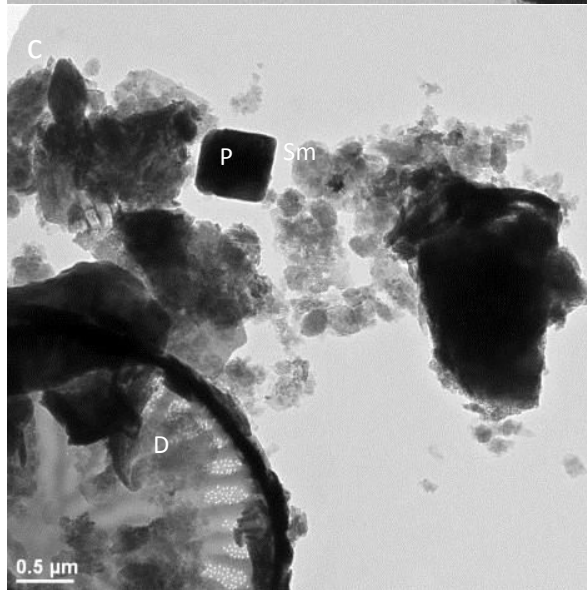
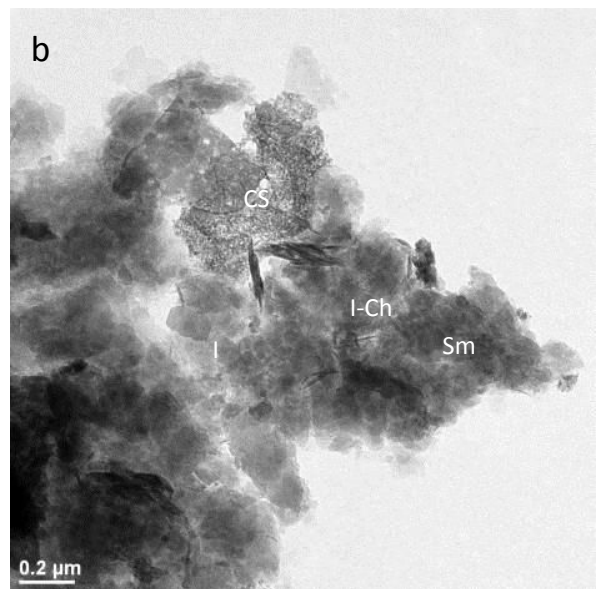
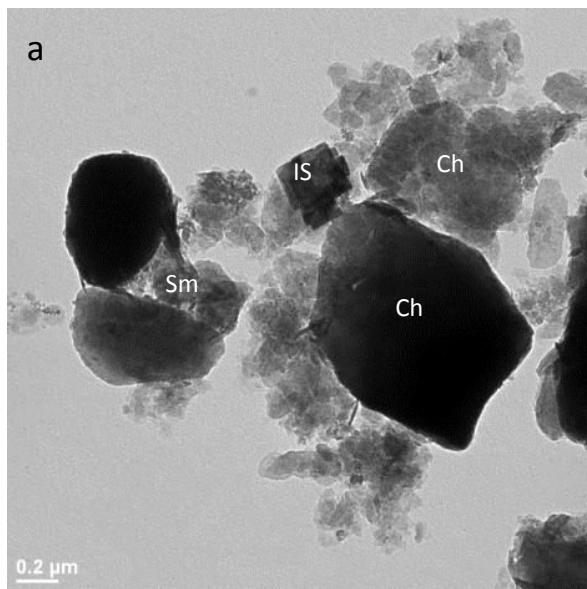


Fig A4 TEM micrographs of Frouard station SPM. IS: Iron Sulfide, Ch: chlorite, Sm: smectite, CS: Colloidal Silica, I-CH: Illite – Chlorite, P: Pyrite, D: Diatoms, Ox: Iron Oxyhydroxide, CP: Calcium Phosphate, K: Kaolinite, IL: Interlayered, I: Illite

	Q	Si	Al	Fe	Mn	Mg	Ca	Na	K	P	Total CO ₂	TOC
	m ³ .s ⁻¹	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
FLA-nov12	71	28.7	9.6	5.0	0.2	2.4	1.6	0.6	3.4	0.4	33.0	5.6
PSV-nov12	7	27.2	8.6	4.6	0.2	2.3	6.7	0.3	3.1	0.2	18.5	3.3
PSV-dec12	28	25.0	12.1	6.7	0.1	2.6	2.2	0.2	4.0	0.2	15.1	2.7
FRO-jul13	15	28.8	9.2	5.2	0.2	2.0	2.7	0.4	3.1	0.3	26.0	4.6
FRO-jun13	35	27.5	10.1	5.8	0.2	2.1	2.3	0.4	3.2	0.3	21.8	3.9
FRO-oct14	44	28.2	10.1	5.7	0.2	2.2	1.9	0.3	3.2	0.3	23.7	4.4
FRO-nov12	82	29.1	9.3	5.4	0.2	2.1	2.6	0.5	3.1	0.3	22.6	3.7
FRO-fev14	124	26.4	11.8	6.1	0.1	2.4	1.5	0.3	4.2	0.2	14.4	2.5
FRO-dec12	397	27.3	10.5	5.5	0.2	2.3	2.4	0.4	3.4	0.3	24.1	4.2
BOU-mar15	35	22.1	7.7	4.8	0.1	1.5	15.8	0.5	2.6	0.4	31.3	3.7
MIL-oct12	136	25.0	8.9	5.2	0.1	1.5	9.3	0.4	2.6	0.4	27.9	3.6
MIL-dec11	291	26.2	10.2	5.6	0.1	2.3	4.7	0.4	3.5	0.3	-	-
PAM-nov12	81	25.1	9.2	5.3	0.1	1.6	8.4	0.4	2.7	0.3	24.3	3.4
PAM-fev13	475	26.2	11.6	6.4	0.1	2.4	2.7	0.3	3.5	0.2	17.1	2.7
ARG-nov12	171	26.2	10.5	6.0	0.2	1.8	4.3	0.3	2.8	0.3	22.0	3.2
RIC-apr13	8	21.9	4.8	21.4	0.3	0.9	6.0	0.2	1.5	1.2	74.0	13.1
FLO-oct12	1	12.3	4.1	15.0	0.7	1.3	24.3	0.4	0.9	0.9	78.2	16.21
THI-dec11	339	25.8	9.2	5.1	0.2	1.8	7.8	0.4	2.8	0.3	-	-
THI-dec12	200	25.8	9.9	6.0	0.2	1.3	6.0	0.4	2.5	0.3	26.3	3.7

Table A1 Major elements contents in SPM from Moselle, Madon, Meurthe, Orne and Fensch Rivers ;
Q: water discharge in m³.s⁻¹; The different elements were corrected from the LOI (loss on ignition).

Annexe 2: Présentation du « Supplementary Information » de l'article: *Spatial and temporal variations of Particulate Organic Matter from Moselle River and tributaries: A multimolecular investigation*

Spatial and temporal variations of Particulate Organic Matter from Moselle River and tributaries: A multimolecular investigation

Le Meur Mathieu¹, Mansuy-Huault Laurence¹, Lorgeoux Catherine², Bauer Allan¹, Gley Renaud¹, Vantelon Delphine³, Montargès-Pelletier Emmanuelle^{1,4}

¹ *Laboratoire Interdisciplinaire des Environnements Continentaux, UMR 7360 CNRS-Université de Lorraine, 15 avenue du Charmois 54500 Vandœuvre-lès-Nancy, France, mathieu.le-meur@univ-lorraine.fr*

² *GeoRessources, UMR 7359 CNRS-Université de Lorraine, Campus des Aiguillettes, BP 70239, F-54506 Vandœuvre-lès-Nancy, France*

³ *Synchrotron SOLEIL Synchrotron SOLEIL L'orme des merisiers Saint Aubin BP48 91192 Gif sur Yvette cedex*

⁴ *LTER Zone Atelier Moselle - Laboratoire Interdisciplinaire des Environnements Continentaux, UMR 7360 CNRS-Université de Lorraine, 15 avenue du Charmois 54500 Vandœuvre-lès-Nancy, France*

Supplement information

This supplementary information is presented in order to complete the results showed in the article concerning the organic characterization of SPM.

The figure A1 shows the Moselle River hydrogram at Toul between October 2012 and October 2014, vertical lines refer to sampling campaigns at Frouard stations (www.hydro.eaufrance.fr).

The figure A2 shows the thermal analyses (Differential Scanning Calorimetry, DSC). The figure A2a shows the % of weight loss for the four FRO samples. These curves display weight losses with in the same range order. The figure A2b displays two peaks. The first endothermic peak centered at 90°C is due to loss of physically sorbed water, the second exothermic peak centered at 350 °C is due to loss of organic matter. The figure A2c explains the calculation of weight loss for one sample, FRO jul 13. This calculation is identical for the other samples. The weight loss was calculated on three ranges (180 – 400 °C, 180 – 460 °C and 180 – 500 °C) but the weight loss value at 180 °C and 460 °C was used for the interpretation of organic matter loss. For that purpose, the weight loss value at 460 °C measured during the DSC analyse was subtracted to the weight loss value at 180 °C. We got the weight loss in the range 180 – 460 °C. After, the initial mass of sample (before DSC analyze) was subtracted to the weight loss in the range 180 – 460 °C. Finally, the % of weight loss was calculated from the weight loss in the range 180 °C – 460 °C.

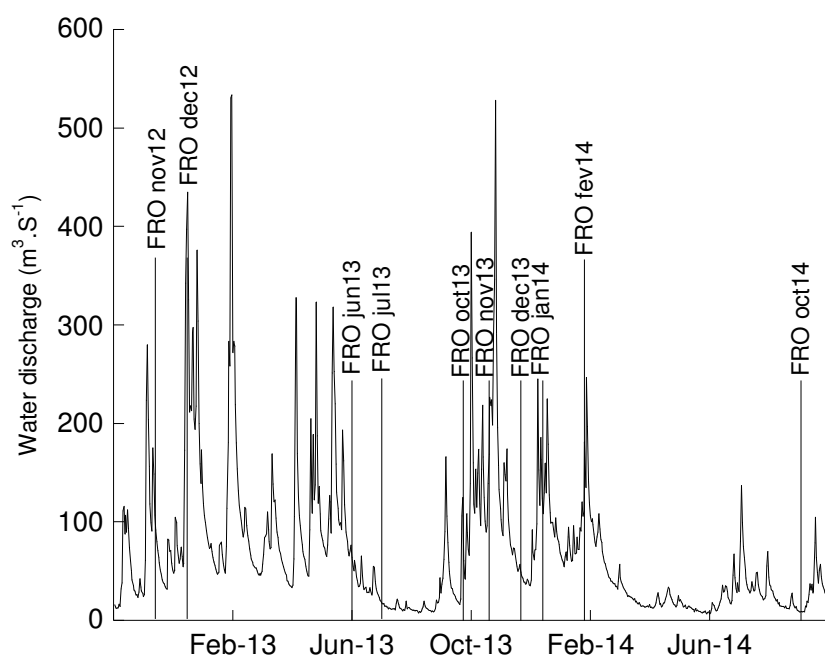
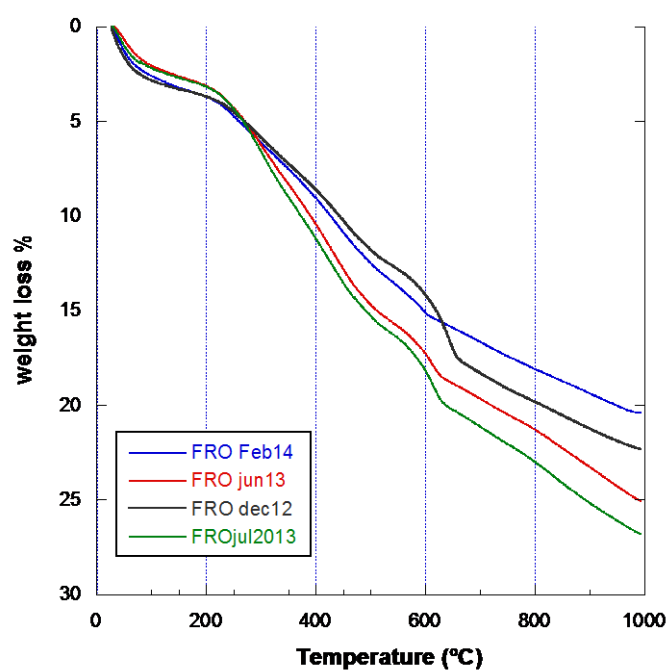


Fig A1 Moselle River hydrogram at Toul between October 2012 and October 2014; vertical lines refer to sampling campaigns at Frouard station (www.hydro.eaufrance.fr)



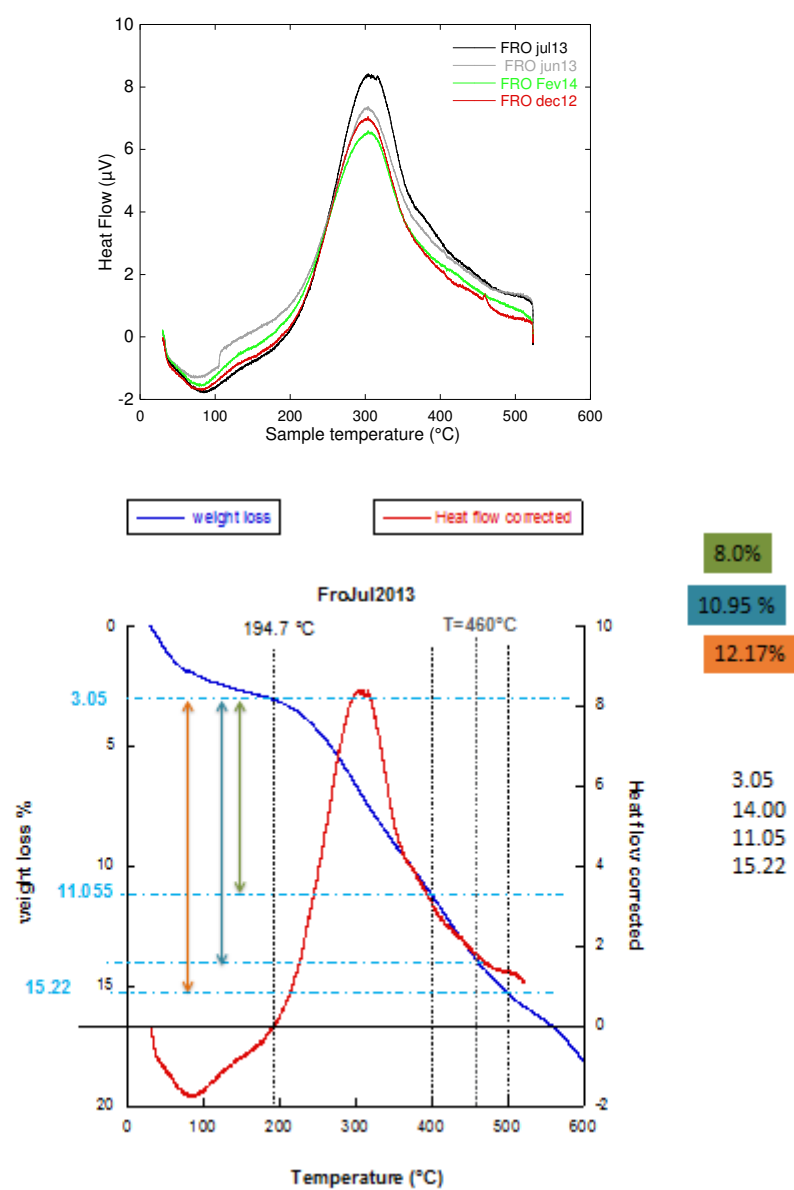


Fig A2 Weight loss curves (a), differential calorimetry curves (b) for four samples of FRO SPM, and plot of weight loss curve and differential calorimetry (c) for FRO jul13 sample

Annexe 3 : La spectroscopie d'absorption des rayons X (XAS)

Les paragraphes présentés ci-dessous permettent de donner les éléments nécessaires afin de comprendre les grandes lignes de cette méthode. Des ouvrages spécialisés sur la spectroscopie EXAFS permettent d'approfondir les informations détaillées ci-dessous (Teo 1986 ; Koningsberger & Prins 1988).

L'équation EXAFS

Le signal EXAFS est la somme de toutes les contributions des atomes voisins de l'atome étudié. On peut donc définir le signal EXAFS comme la somme des sinusoïdes amorties, chacune d'elle étant associée à une couche atomique entourant l'atome absorbeur. L'équation EXAFS s'écrit donc de la manière suivante :

$$\chi(k) = - \sum_{i=1}^N \frac{N_i S_0^2}{k R_i} |f_i(\theta, k, R_i)| e^{-2\sigma_i^2 k^2} e^{-\frac{2R_i}{\lambda(k)}} \sin(2kR_i + \Phi_i(k) + 2\delta_c(k))$$

N_i est le nombre de voisins situés à une distance R_i de l'atome absorbeur, R_i est la distance absorbeur voisin, σ_i est le facteur de Debye-Waller comprenant les termes de désordre structural et de désordre dynamique S_0^2 est un terme de réduction du aux effets multi-électroniques, $|f_i(\theta, k, R_i)| = A_i$ amplitude de rétrodiffusion de l'atome i , selon l'angle θ par rapport à la direction de l'onde incidente, $\lambda(k)$ est le libre parcours moyen du photon-électron éjecté, $\delta_c(k)$ est une fonction de déphasage induit par la traversée du potentiel de l'atome central, et $\Phi_i(k)$ est une fonction de déphasage de l'atome rétrodiffuseur.

La formule théorique des oscillations EXAFS se base sur certaines approximations : 1. Les ondes incidentes sont supposées planes et non sphériques ; 2. Seuls sont pris en compte les trajets aller et retour de l'électron de l'atome central vers chacun de ces voisins ; 3. Le champ électromagnétique est supposé uniforme ; 4. Les fluctuations de distances interatomiques demeurent limitées et peuvent être traduites par une distribution gaussienne de largeur σ .

Démarche expérimentale

L'expérience synchrotron consiste à mesurer le coefficient d'absorption. Cette mesure nécessite un flux de photons incident important afin d'avoir un meilleur rapport signal/bruit que seul le rayonnement synchrotron peut fournir. Des électrons sont introduits dans un anneau de stockage maintenu sous ultravide qui va se déplacer à des vitesses relativistes (1 à 6 GeV). La disposition d'éléments d'insertion et de courbure dans les sections droites de l'anneau va permettre de produire le rayonnement

Les lignes de lumière

Dans un synchrotron, plusieurs lignes de lumière sont installées et permettent de travailler à des énergies différentes ou encore sur des matériaux différents. En général une ligne de lumière est composée : 1. D'un monochromateur permettant de sélectionner une longueur d'onde selon la loi de Bragg, 2. D'un ou de plusieurs miroirs qui rejettent les longueurs d'ondes harmoniques et permettent de focaliser le faisceau, 3. De fentes verticales et horizontales qui définissent la divergence du faisceau sélectionné et 4. De trois détecteurs : un pour l'intensité du faisceau incident (I_0), un pour l'intensité du faisceau transmis (I_t) et un pour l'intensité de fluorescence (I_f).

Conditions expérimentales

Les expériences de spectroscopie d'absorption des rayons X ont été effectuées sur la ligne SAMBA du synchrotron soleil (Orsay, France). La ligne SAMBA est consacrée à l'analyse EXAFS. Son détecteur de fluorescence X, un détecteur Canberra 30 éléments en Germanium est très performant pour l'analyse des échantillons très dilués. (200 mg.Kg⁻¹). Plusieurs échantillons ont été analysés au seuil K du Zinc (9660 eV). Les composés modèles ont été

broyés en incorporant environ 50% de cellulose afin de constituer des pastilles résistantes et homogènes. L'échantillon est placé à 45° du faisceau incident. Les spectres d'absorption ont été enregistrés en mode fluorescence sur une gamme allant de -100 eV à 800 eV autour du seuil d'excitation du Zn. Pour chaque échantillon, une dizaine de spectres ont été enregistrés afin d'obtenir un spectre moyen représentatif. La calibration en énergie de chaque spectre a été vérifiée en plaçant une feuille de Zn métal derrière l'échantillon.

Afin de connaître le mode d'association et les mécanismes d'association des métaux et dans ce cas précis du Zn sur les composés modèles, l'utilisation de l'absorption des rayons X (XAS) sous rayonnement synchrotron est une méthode de choix. Cette technique a largement été utilisée dans des études environnementales afin de connaître le mode d'association entre les métaux et les surfaces minérales. La méthode XAS permet de connaître directement l'environnement atomique d'un métal donné. Le spectre d'absorption est le résultat des différents processus physiques qui se produisent lors de l'excitation des électrons de cœur et trois zones se distinguent (Figure A3 – 1) :

La zone de préseuil :

Dans cette zone, l'énergie des photons incidents est trop faible pour permettre l'excitation des électrons de l'élément étudié.

La zone du seuil (XANES : X-ray Absorption Near Edge Structure)

Cette zone est caractérisée par une brutale augmentation du coefficient d'absorption. Au niveau physique, l'électron de cœur possède l'énergie suffisante pour être éjecté et passe vers une couche électronique voisine. Cette région renseigne sur la structure et la symétrie de l'élément étudié ainsi que sur son degré d'oxydation.

La zone après seuil (EXAFS : Extended X-ray Absorption Fine Structure)

Cette zone s'étend entre 40 eV et jusqu'à 1000 eV au-delà du seuil d'absorption. Si l'on prend l'exemple d'un gaz monoatomique, aucunes oscillations EXAFS n'est observée. Au contraire,

quand l'atome est entouré par d'autres atomes, les interférences entre l'onde émise par l'atome central et l'onde rétrodiffusée donnent lieu aux oscillations EXAFS. Cette zone permet de donner des informations concernant la distance, la nature et le nombre de voisins de l'atome absorbeur.

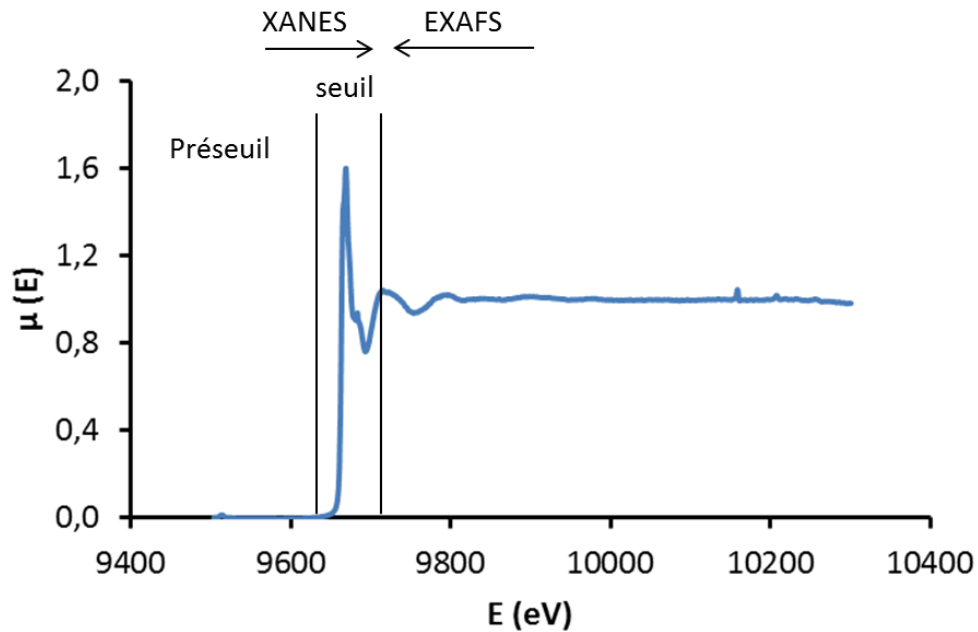


Figure A3 – 1 Spectre d'absorption X enregistré au seuil K du Zn

Extraction des oscillations EXAFS

L'analyse des spectres c'est-à-dire la soustraction de l'absorption atomique et normalisation de $\mu(k)$ pour obtenir $\chi(k)$, le passage dans l'espace k , vecteur onde du photoélectron, la double déconvolution à transformée de Fourier et la simulation des ondes sinusoïdales est réalisé par la chaîne de programmes écrite par Alain Michalowicz.

Le calcul de $\chi(k)$ commence par l'extraction de la partie EXAFS (partie oscillante) selon :

$$\chi(K) = \frac{\mu(K) - \mu_1(K)}{\mu_1(K) - \mu_0(k)}$$

Où $\mu(K)$ est le spectre d'absorption mesuré, $\mu_0(K)$ est le fond continu et $\mu_1(K)$ est l'absorption atomique de l'élément absorbant. Le spectre EXAFS $\chi(k)$ correspond à la somme des contributions de toutes les paires atomiques (rayon de 5 Å environ). Afin de visualiser chacune des contributions, une transformée de Fourier est appliquée au spectre et permet de passer de l'espace réciproque Å⁻¹ correspondant à l'espace du vecteur d'onde du photoélectron éjecté de l'atome central à l'espace réel en Å qui correspond à l'espace des distances atomes rétrodiffuseurs – atomes absorbeurs. On obtient une pseudo fonction de distribution radiale où chaque pic correspond à la fréquence d'une sinusoïde.

Simulation numérique

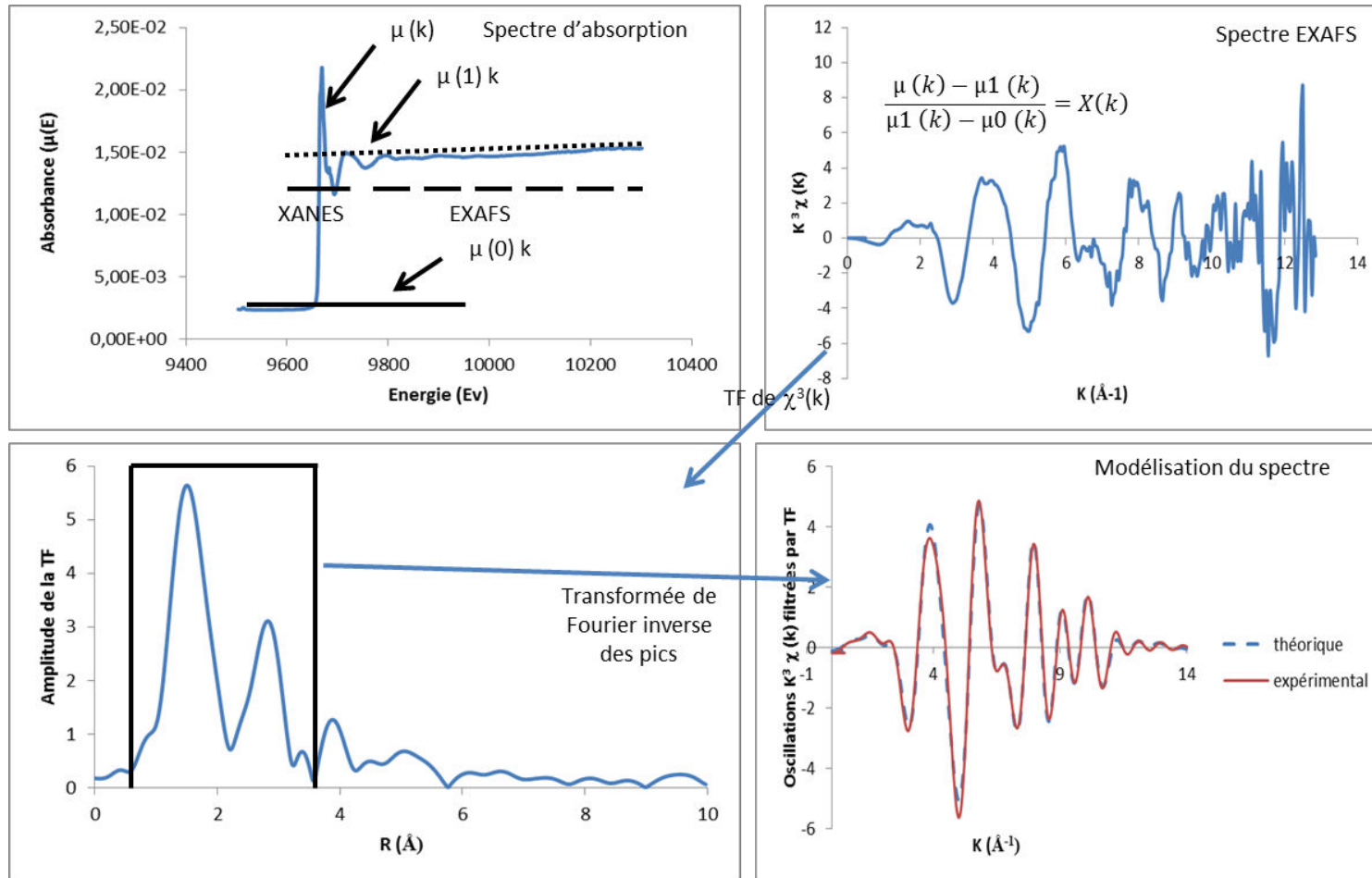
Le but de la simulation est d'obtenir des informations concernant le nombre, la nature et la distance des atomes voisins de l'atome absorbeur (Zn dans notre cas). Cette méthode consiste à simuler numériquement les différentes sphères de coordination obtenues à partir des pics de la transformée de Fourier du spectre EXAFS. La procédure consiste à isoler un pic de la pseudofonction de distribution radiale (Transformée de Fourier) et de lui appliquer une transformée de Fourier inverse afin d'isoler les contributions EXAFS qui correspondent à la contribution d'une ou plusieurs paires atomiques. Ce spectre est ensuite simulé et permet d'approcher les caractéristiques des atomes voisins de l'atome absorbeur (nature, nombre, distance). Ce travail de simulation est réalisé grâce au logiciel Artémis. Plusieurs paramètres peuvent s'ajuster et se répartissent en deux catégories :

Les termes structuraux : N_i le nombre de voisins, σ le facteur de Debye-Waller, λ le libre parcours moyen.

Les termes structuraux : A et Φ , les fonctions d'amplitude et de phase associées à chaque paires atomiques et S_0^2 un facteur de réduction.

Les différentes étapes d'extraction du signal EXAFS ainsi que sa simulation sont schématisées figure A3 – 2

Figure A3 – 2 Procédure d'extraction des oscillations EXAFS et modélisation du spectre expérimental



Références :

Koningsberger D, Prins R (1988) X-Ray Absorption: Principles, Applications, Techniques of EXAFS, SEXAFS, and XANES. Wiley, New York
 Teo BK (1986) EXAFS: Basic Principles and Data Analysis. Springer-Verlag, Berlin

Annexe 4 : Données supplémentaires concernant la purification de l'illite ainsi que de la synthèse du composé mixte illite-FeH

l'illite. Cette procédure a été présentée dans la section matériel et méthodes de la partie III. Les paragraphes suivants vont présenter la caractérisation de l'illite après purification et séparation en taille.

La figure A4 – 1 présente les diffractogrammes enregistrés pour l'illite brute, l'illite de taille 3 et l'illite de taille 3bis. Le diffractogramme de l'illite brute montre les minéraux supprimés après purification notamment la calcite. L'illite de taille 3 montre la présence de kaolinite, en revanche celui de taille 3 bis ne montre plus de pic correspondant à la kaolinite (d_{001} à 7,23 Å).

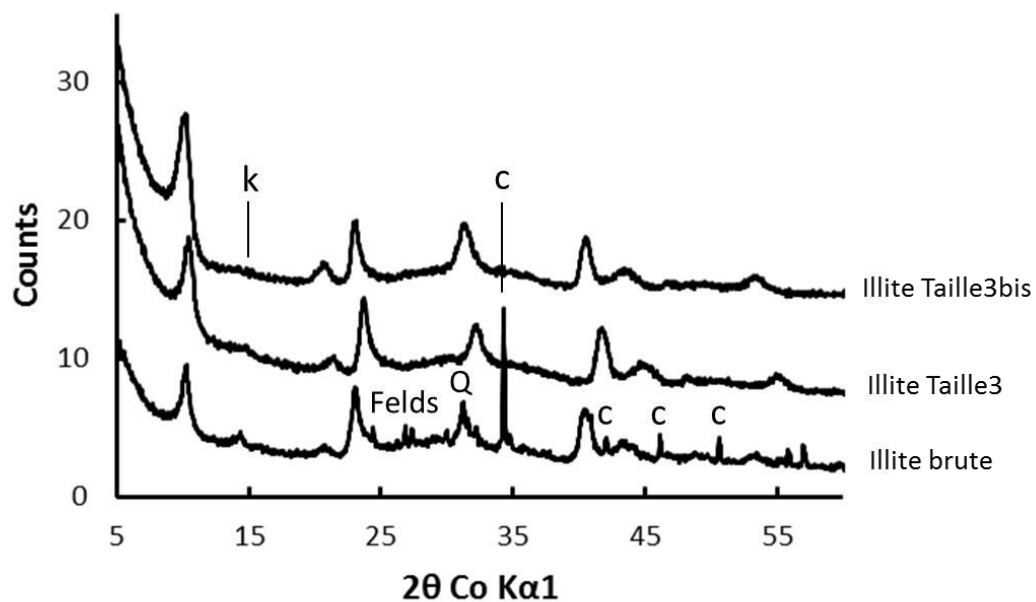


Figure A4 – 1 Diffractogrammes pour l'illite brute, l'illite de taille 3 et l'illite de taille 3bis. K kaolinite, Felds feldspaths, Q quartz, C calcite

De même, des spectres infrarouges ont été enregistrés (Figure A4 – 2) afin de pousser l'analyse et notamment de détecter la présence de kaolinite dans les argiles purifiées. L'illite de taille 3 montre

la présence de kaolinite (bandes à 3697, 3620 cm^{-1}). Pour l'illite de taille 3bis, ces bandes sont beaucoup moins prononcées.

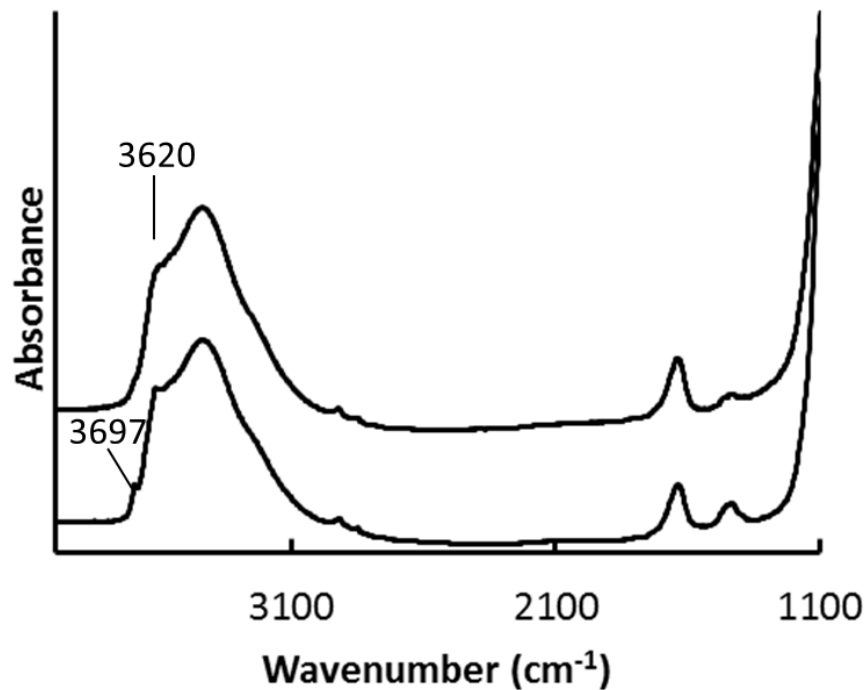


Figure A4 – 2 Spectres infrarouge pour l'illite de taille 3 et l'illite de taille 3bis.

Enfin, des clichés MET ont été réalisés (Figure A4 – 3) afin de mieux observer les différentes illites. Les micrographies réalisées sur l'échantillon d'illite de taille 3 présente des particules très bien définies. La taille de ces particules varie entre 40 et 100 nm. Des particules de taille supérieures sont également visibles au contour hexagonal. Des analyses EDS (Spectromètre en Dispersion d'Energie) ont montré la présence de kaolinite dans cet échantillon. Les clichés de l'illite taille 3bis montrent des particules dont la taille varie entre 20 et 30 nm avec une homogénéité supérieures à l'illite de taille 3.

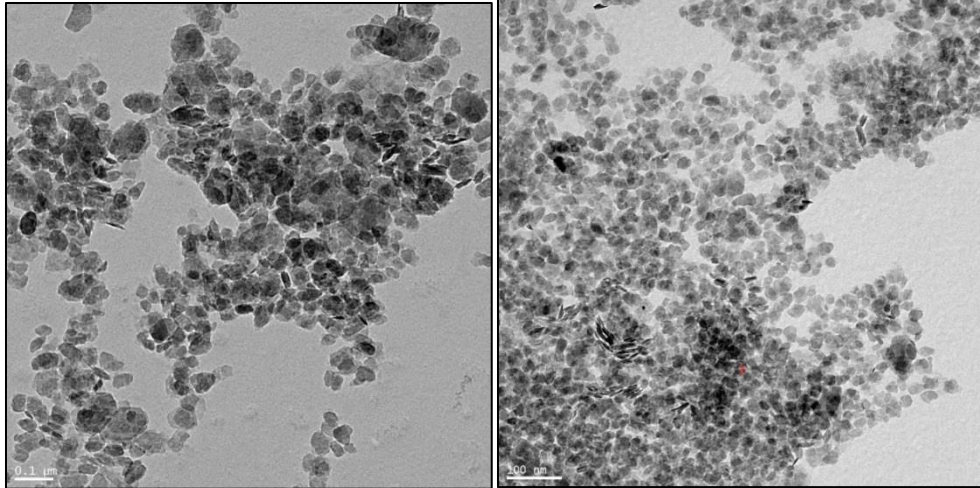


Fig. A3 – 3 (a) micrographie des particules d'illite Taille 3 et (b) d'illite taille 3bis

Après le travail de purification et de tri en taille, il a été choisis de travailler avec l'illite de taille 3 car ayant un meilleur rendement. Ensuite des expériences ont été mises en place afin de synthétiser un composé mixte illite – oxyhydroxide de fer. La figure A4 – 4 présente une courbe d'évolution de pH tout au long de la réaction de synthèse dans la suspension d'illite. L'ajout de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ dans la suspension entraîne inévitablement une diminution du pH de la suspension. Cette diminution peut entraîner la dissolution partielle des feuilles d'illite ou encore former des oxyhydroxides de fer de différentes formes avec la variation du pH. De ce fait, les vitesses d'ajout de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ et KOH ont été optimisées afin de faire varier le moins possible le pH durant la réaction.

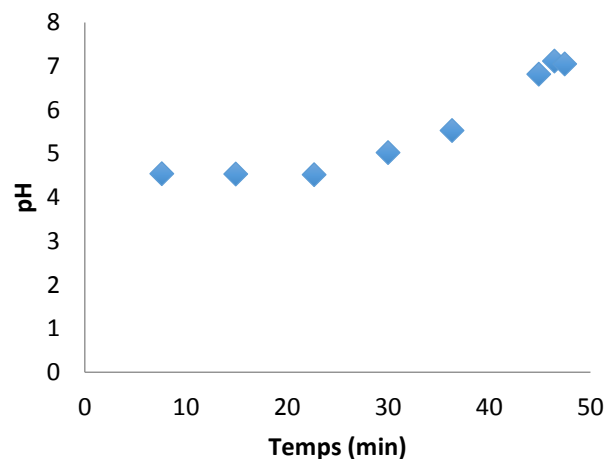


Fig. A4 – 4 Evolution du pH lors de la synthèse du composé mixte illiteT3 – FeH (1 CEC)

La figure A4 – 5 présente les clichés MET réalisés pour les composés mixtes Illite –FeH. Une première observation montre que l'on n'observe pas deux composés distincts illite et oxyhydroxide de fer. De plus, les contours des illites sont moins nets que pour les illites seules. Des analyses EDX réalisées en même temps que les clichés MET ont permis de calculer les rapports Si/Fe des particules. Ce rapport a diminué entre les illites seules ($\text{Si/Fe} = 10,11$) et les composés mixtes : illite taille 3 – FeH 1CEC ($\text{Si/Fe} = 9,24$) et illite taille 3 – FeH 2,5 CEC ($\text{Si/Fe} = 8,41$).

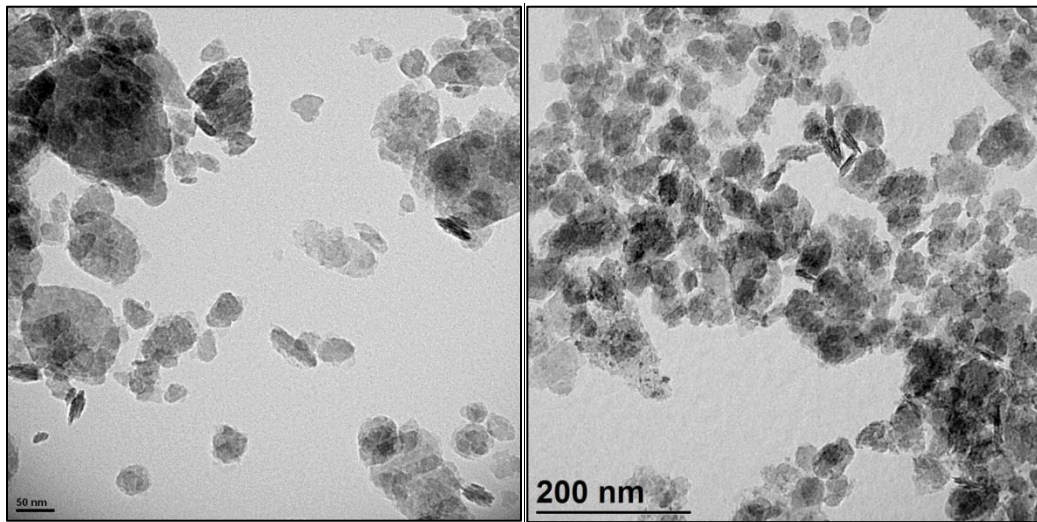


Fig. A4 – 5 (a) micrographie des composés mixtes (a) illite Taille 3 + FeH 1CEC et (b) illite taille 3 + FeH 2,5 CEC

Annexe 5 : Analyse en combinaison linéaire des spectres XANES au seuil K du Zn des MES de la Moselle à l'aide de spectres de référence de composés modèles

Afin de connaître le mode d'association du Zn dans les MES naturelles, la méthode de contribution par combinaison linéaire de spectres de composés de référence a été utilisée. Les résultats sont présentés dans le tableau A5-1 et la figure A5-1. Les différents composés utilisés pour réaliser la LCF sont le Zn adsorbé sur l'illite (Zn-illite à 0.2 et 5 mg.g⁻¹), le Zn adsorbé à la calcite (Zn-Ca à 0.10 et 100 mg.g⁻¹), le Zn adsorbé à la ferrihydrite (Zn-FeH à 4 mg.g⁻¹) et le Zn sous forme de sulfure ou sphalérite (ZnS). Ces composés ont été choisis en fonction des résultats de l'analyse minéralogique effectuée en amont (partie I). Les résultats montrent que le Zn dans les MES naturelles est principalement porté par l'illite (40 – 75% du spectre des MES expliqué par le spectre de référence de l'illite). Vient ensuite le Zn associé à la calcite (5 – 30%), le Zn associé à la ferrihydrite (10 – 30 %) et le Zn sous forme de sulfure (10 – 20 %). D'amont en aval de la Moselle, on peut voir une augmentation de la présence de Zn associé à la calcite en accord avec la géologie du bassin versant (voir partie I et article I). Il n'y a pas de tendance particulière concernant le Zn sous forme de sulfure ou encore le Zn associé à la FeH. Le Pape et al. (2014) montrent que le Zn, dans une rivière dont le bassinversant est fortement industrialisé, est associé à la ferrihydrite, à la calcite, à la silice et au phosphate organique. Le Zn présente également des conformations tétraédriques non identifiées dans nos MES. Ces résultats montrent que l'utilisation des sols ainsi que la géologie du bassin versant peut faire varier le mode d'association du Zn.

Station	Zn-illite	Zn-Ca	Zn-FeH	ZnS
THI	50%	20%	10%	20%
ARG	50%	30%	20%	
PAM	80%		10%	10%
MIL	40%	30%	30%	
FRO dec12	70%		15%	15%
FRO nov13	75%	5%	20%	
FRO fev14	65%		35%	
FRO jun13	65%		20%	15%
FLA	70%		30%	

Tableau A5-1 Combinaisons linéaires des spectres XANES de référence. Les contributions de chaque spectre de référence sont indiquées en % du total

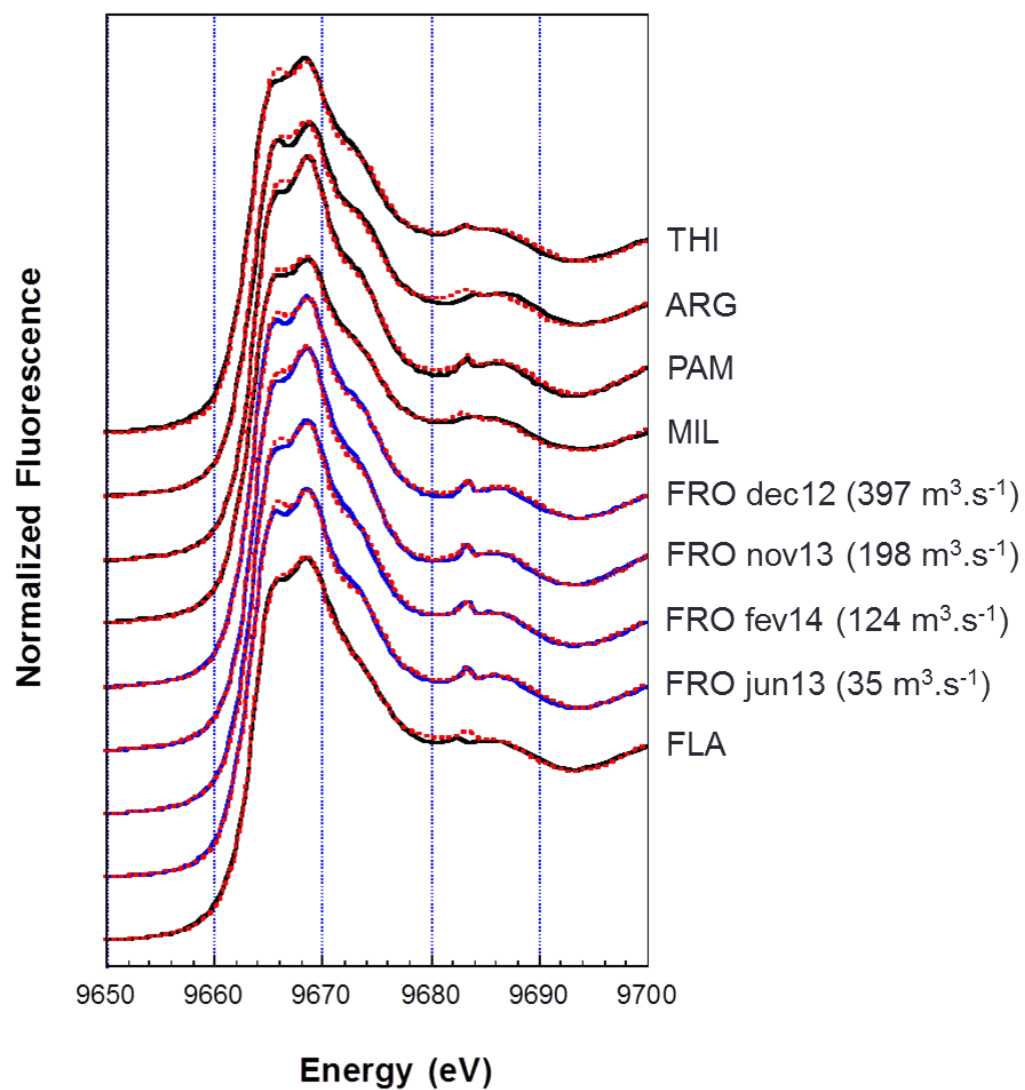


Figure A5-1 Combinaisons linéaires des spectres XANES au seuil K du Zn pour les MES de la Moselle

Matières en suspension de la Moselle (Lorraine, France): caractérisation minérale et organique et réactivité vis à vis des contaminants métalliques

Les matières en suspension (MES) sont constituées de colloïdes et particules et sont couramment décrites comme des agrégats hétérogènes formées de phases minérales, organiques et biologiques et possédant une forte réactivité de surface. Cette étude vise à étudier l'évolution de composition spatiale et temporelle des MES de la rivière Moselle (Lorraine, France) et également d'étudier la réactivité des MES vis-à-vis de contaminants métalliques. Les MES ont été collectées à différentes stations le long de la rivière Moselle et selon différents régimes hydriques. Des études microscopiques et macroscopiques ont été réalisées dans le but de caractériser les MES. Les résultats ont montré que la composition minérale des MES était relativement constante (1) le long de la Moselle (2) durant différents régimes hydriques et que la géologie du bassin versant contribuait grandement à la composition des MES. Les affluents de la Fensch et de l'Orne, deux rivières impactées par l'héritage industriel ont cependant montré la présence de particules d'origine anthropique. Cette étude a également montré le rôle majeur des MES dans le transport des TMEs et REEs quel que soit le débit. La caractérisation organique des MES a également montré des variations atténuées révélant l'aspect intégrateur d'un bassin versant de cette taille. Des variations saisonnières ont tout de même été observées avec une production autochtone plus élevée durant l'été. L'augmentation du débit a engendré une diminution de la teneur en matière organique ainsi que la présence d'une matière organique plus dégradée. Hormis les stations sur la Fensch et l'Orne, les propriétés de surface des MES sont homogènes, en relation avec la composition des particules. Les études ont également montré que le zinc s'associait de manière différente selon la quantité de zinc en solution. Enfin, l'étude comparée du mode d'association du zinc sur les composés modèles et les MES naturelles a montré la contribution des phyllosilicates dans le transport du zinc.

***Mots clés:** Matières en suspension – Moselle – Caractérisation organique – Caractérisation minérale – Réactivité*

Suspended Particulate Matter from Moselle River (Lorraine, France): Mineral, organic characterization and reactivity towards contaminants

Suspended Particulate Matter (SPM) in rivers, are constituted of colloidal and particulate matter, and described as heterogeneous aggregates of mineral, organic and biological phases which display high and reactive surface area. This study aimed to investigate the spatial and temporal composition evolution (Mineral and organic) of SPM along the Moselle River (Lorraine, France). SPM were collected at different stations along the river and at different regime flow. Macroscopic and microscopic studies were performed in order to characterize natural SPM. The second objective was to investigate the reactivity of SPM toward metallic contaminants. The results showed that the grain size distribution, elemental composition and mineralogy of SPM along the Moselle River and during different regime flow showed only slight variations, except for the Fensch and Orne tributaries, two rivers that were impacted by inherited steel making industrialization and different land use. The results also revealed that the catchment geology greatly contributed to the SPM composition in the river and highlighted the fact that SPM play a high contribution in TMEs and REEs transportation. The SPM organic matter characterization also showed slight variations through the catchment revealing the diffuse pollution in a catchment of this size. Seasonal variations were observed with strong autochthonous production during low flow level in summer. Regime flow increase resulted in the decrease of TOC content and in the presence of more degraded OM. Except for Fensch and Orne stations, surface properties of SPM are similar in relation with SPM composition. This study also showed that Zn association mode differed with different Zn concentrations. The comparison between Zn association mode on lab controlled particles and natural SPM revealed the contribution of phyllosilicates in zinc transport.

***Keywords:** Suspended Particulate Matter – Moselle River – Organic characterization – Mineral characterization – Reactivity*