

## Caractérisation de métaux particulaires par voie chimique et physique

Cindy Priadi<sup>1\*</sup>, Sophie Ayrault<sup>1</sup>, Eric Robin<sup>1</sup>, Philippe Bonté<sup>1</sup>, Guillaume Morin<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement, CEA-CNRS-UVSQ / IPSL, 91198 Gif-sur-Yvette, France

<sup>2</sup> Institut de Minéralogie et Physique des Milieux Condensés (IMPMC), UMR CNRS 7590, Universités Paris VI et VII, IPGP, 4 Place Jussieu, 75252 Paris Cedex 05, France

\*cindy.priadi@lsce.ipsl.fr

### 1 Introduction

Les variabilités temporelle et spatiale de métaux dissous et labiles dans la Seine ont été observées à plusieurs reprises dans le cadre de PIREN Seine (Garban et al., 1995 ; Elbaz-Poulichet et al., 2006 ; Tusseau-Vuillemin et al., 2007 ; Groleau et al., 2008). Dans l'étude de mobilité des métaux dissous plus récemment, un suivi journalier a mis en évidence l'étroite corrélation entre le pH, pCO<sub>2</sub> et le calcite dans le dynamique de Zn dissous. L'étude de ces variabilités est indispensable dans le but de mieux comprendre la géochimie des milieux aquatiques comme la Seine. Les métaux dissous étant une forme plus bio-disponible, ces études sont également indispensables dans l'estimation de risque d'écotoxicité lié à l'augmentation de la disponibilité de ces métaux envers les organismes, bien que certains organismes surtout benthiques, sont également affectés par les métaux particulaires.

Malgré ces observations de variation dans la phase dissoute, une observation détaillée de la phase particulaire de métaux ne les accompagne que rarement. Pourtant, la phase particulaire joue un rôle très important car elle est à la fois un puits et une source pour la phase dissoute. (Elbaz-Poulichet *et al.*, 2006) a attribué la variation de métaux dissous, notamment le Mn, Cu et Cd par le relargage de métaux à partir de la phase particulaire. L'arsenic serait également associé au phytoplancton et aux matières organiques et la variation d'arsenic dissous dépend de la reminéralisation de ces dernières, donc encore une fois un relargage de la phase particulaire. Par ailleurs, les études de particules nous aident à comprendre les différentes sources car il existe des particules et éléments traceurs de certaines sources (Tessier, 2003 ; Ayrault et al., 2008).

À la suite de l'étude préliminaire sur la caractérisation de phases porteuses particulaires de métaux dans le sédiment du fond à la sortie de STEP Seine-Aval (Ayrault *et al.*, 2008), nous avons continué, cette fois-ci la caractérisation de particules métalliques dans les matières en suspension. L'étude précédente montre que l'analyse automatique de particules par le microscope en balayage (MEB) couplé par un spectromètre à dispersion d'énergie (Energie dispersive X-Ray spectrometry ; EDS) est une approche unique et puissante dans la reconnaissance d'association entre les métaux et les différentes phases porteuses. Les analyses peuvent également fournir des informations sur la détermination de sources de ces particules.

Cependant, il est également nécessaire d'appliquer en parallèle d'autres méthodes d'analyses chimique et physique complémentaires afin de compléter les informations obtenues. Bien que ce type d'approche soit répandu dans les études du sol pollué et des milieux aquatiques surtout avec des influences minières (Juillot et al., 2003 ; Grosbois et al., 2007), l'application dans les études de particules de rivières urbaines est quasi inexistante. Cette nouvelle approche d'aborder les problématiques de métaux dans la Seine donnera une partie des réponses aux questions liées à la compréhension de la variabilité de métaux dissous dans la Seine.

### 2 Échantillonnage

Les échantillons analysés proviennent de plusieurs campagnes, grâce aux collaborations avec plusieurs équipes dans le PIREN Seine. Les sites et les périodes de prélèvement sont détaillés au Tableau 1 où la localisation de chaque site est précisée dans *Figure 1*. Les matières en suspension analysées sont obtenues en laissant décantés par gravité 2 bidons de 10 L d'eaux brutes pendant plusieurs jours. Ensuite, les matières solides déposées dans le fond sont concentrées par centrifugation à 4000 RPM et lyophilisées.

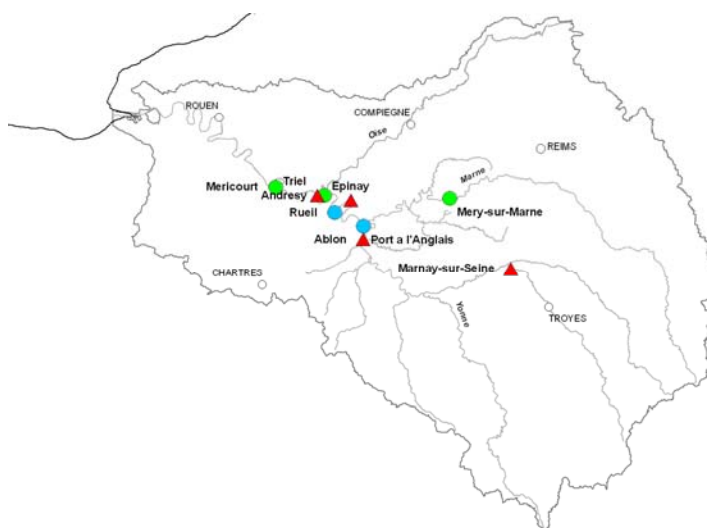


Figure 1 Localisation des sites de prélèvement dans le bassin de la Seine

Tableau 1 Sites et périodes d'échantillonnage

projet/programme	Date	Site
BIOMET (campagne par Cereve)	06-07	Méry-sur-Marne (12/4/06, 31/1/07, 29/6/07) Andrésey (29/6/07) Méricourt (4/7/07)
PIREN micropolluant (campagne par l'EPHE)	7/4/08	Marnay-sur-Seine Ablon Epinais Triel
MEDISIS (campagne par LSCE)	24/4/08	Pont du Port à l'Anglais Rueil-Chatou

### 3 Méthode analytique

Afin de pouvoir obtenir le maximum d'information, cette étude essaiera de combiner deux lignes de grandes méthodes analytiques qui sont la méthode chimique et la méthode physique.

La méthode chimique consistera de :

- a. Mise en solution avec un protocole d'attaque total de sédiment ; eau régale/HF/ HClO<sub>3</sub>/HNO<sub>3</sub> suivie par une analyse multi-élémentaires par l'ICP-MS pour la détermination de teneur en élément majeurs et traces
- b. Extraction séquentielle avec le protocole BCR. Elle vise à attaquer des différentes phases sur plusieurs étapes,
  - Etape 1 : attaque CH<sub>3</sub>COOH pour les phases solubles, cation échangeables, et carbonates
  - Etape 2 : attaque NH<sub>3</sub>OH-HCl pour les phases oxy-hydroxides de fer et manganèse (réductible)
  - Etape 3 : attaque H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub> pour les phases organiques et sulfures (oxydables)
  - Etape 4 (optionnelle) : attaque eau régale pour les phases résiduelles

Bien que l'extraction séquentielle soit une méthode analytique très débattue (Bacon et Davidson 2008), cette méthode permet d'avoir une vue globale de la spéciation de métaux. Alors que la plupart des études appliquant cette méthode analysent les résultats d'une manière quantitative, nous avons

choisi d'interpréter ces résultats qualitativement. Ils serviront comme une étude de base avant de se lancer dans les études plus pointues et ciblées.

De l'autre côté, la méthode physique sera l'application de :

- a. Microscopie en Balayage couplé par un spectromètre à dispersion d'énergie (MEB-EDS); nous avons démontré que la méthode microscopique est un outil important dans l'observation de métaux particulière dans le sédiment du fond (Ayrault *et al.*, 2008). Cet outil permet à la fois de regarder les particules en échelle microscopique, et également d'obtenir les contenants chimiques de ces particules. L'analyseur automatique peut balayer plusieurs milliers de particules afin d'avoir des résultats statistiquement représentatifs de l'ensemble de l'échantillon.

Cependant, un fond problématique de cette étude par rapport à l'étude précédente serait donc la différence des teneurs métalliques entre le sédiment du fond et la matière en suspension étudiée ici. La teneur métallique de cette dernière descend assez souvent en dessous de la limite de détection du microscope. Les observations des MES brutes par le MEB ne donnent pas une observation informative, la limite de détection de MEB étant de l'ordre de quelques centaines de mg/kg. Une méthode de pré-concentration sera donc nécessaire afin de pouvoir observer les particules. Selon la perspective produite en 2008 (Ayrault *et al.*, 2008), nous avons donc procédé à une autre méthode de pré-concentration que la séparation magnétique, qui est la séparation par densité. Elle se fait avec une solution de polytungstate de sodium ( $\text{Na}_6[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}]$ ) qui séparera la fraction solide ayant une densité de plus de  $3 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}$ . Ce processus vise à séparer surtout les sulfures et les minéraux (Franke *et al.*, 2007).

- b. La diffraction en Rayon-X à l'IMPMC pour avoir une vue globale de la minéralogie de ces matières en suspension.

## 4 Résultats

### 4.1 Teneur de métaux particuliers

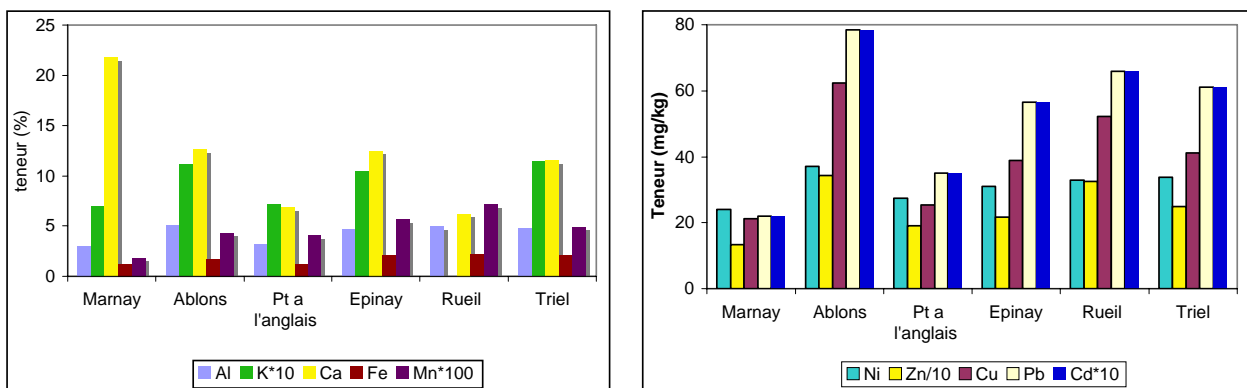


Figure 2 teneurs particulières de plusieurs éléments des échantillons la campagne Avril 2008 (figure de gauche teneur en pourcent et figure de droite teneur en mg/kg)

D'une première vue de figure 2, on observe un gradient marquant la légère augmentation générale des teneurs de métaux de l'amont en aval, à l'exception de la station d'Ablons. Ceci serait peut-être dû à l'influence de l'Orge qui est un cours d'eau avec une pression anthropique particulièrement importante sur une surface relativement petite. Les eaux traversant ce site ne seraient pas encore bien mélangées. Il faut également noter que les échantillons du port à l'Anglais et Rueil ont été collectés à des dates différentes des quatre autres sites. Cependant, on pourrait quand même remarquer que ces deux échantillons s'intègrent relativement bien dans l'ensemble de gradient à part une différence des teneurs de calcium, ce qui pourrait indiquer une évolution de son taux de saturation en calcite.

Outre les teneurs, les données seront également analysées par rapport à :

- a. Les **facteurs d'enrichissement**, qui sont calculés sur la base des teneurs d'échantillons en ramenant aux valeurs des teneurs fond de référence dans *Tableau 2*, où :

$$FE = \frac{\text{m\u00e9tal}_{\text{\u00e9chantillon}} / \text{aluminium}_{\text{\u00e9chantillon}}}{\text{m\u00e9tal}_{\text{r\u00e9f\u00e9rence}} / \text{aluminium}_{\text{r\u00e9f\u00e9rence}}}$$

b. Le **Kd** (L/kg)

$$K_d = \frac{\text{teneur\_particulaire}(\mu\text{g} / \text{kg})}{\text{concentration\_dissoute}(\mu\text{g} / \text{L})}$$

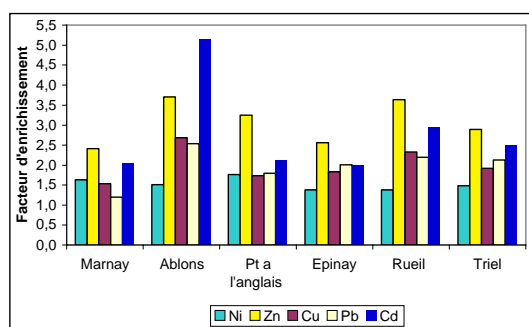
c. La **r\u00e9partition particulaire/totale** en pourcent, utilisant des valeurs de r\u00e9f\u00e9rence \u00e9tablies pour le bassin de la Seine (Tableau 2) :

$$\% P/t = \frac{\text{teneur\_particulaire}(\text{mg} / \text{kg}) \times \text{concentration\_MES}(\text{kg} / \text{L})}{(\text{teneur\_particulaire}(\text{mg} / \text{kg}) \times \text{concentration\_MES}(\text{kg} / \text{L})) + \text{concentration\_dissoute}(\text{mg} / \text{L})}$$

**Tableau 2 Valeurs de r\u00e9f\u00e9rence pour le fond de bassin de la Seine (Th\u00e9venot et al, 2002)**

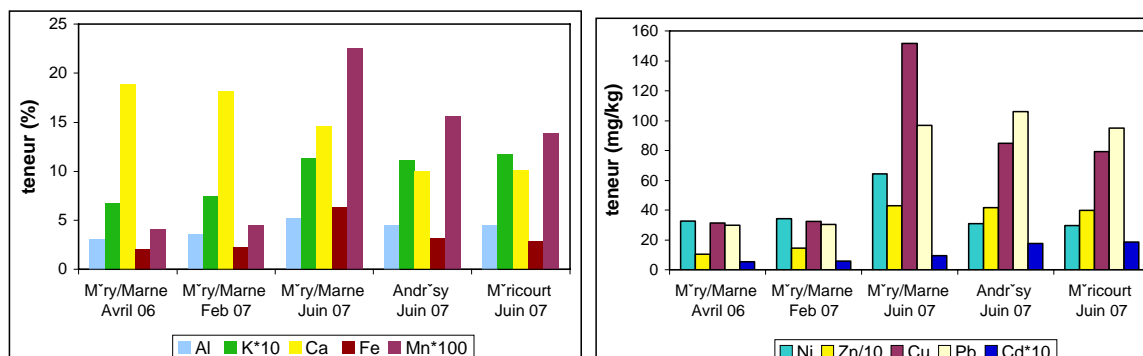
	Al	Cr	Fe	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb
teneur (mg/kg)	33000	40	15000	16	15	60	0,22	20
s		5		2	5	10	0,05	3

Le Pb, Cd, Zn et Cu semblent \u00eatre tr\u00e8s affect\u00e9s par des effluents urbains. Apr\u00e8s Paris, leurs facteurs d'enrichissement augmentent jusqu'\u00e0 deux fois pour le Pb dont la teneur en amont est proche des teneurs naturelles (facteur d'enrichissement presque \u00e0 1). Le Cd montre d\u00e9j\u00e0 une teneur \u00e9lev\u00e9e, avec un facteur d'enrichissement de 2 \u00e0 Marnay sur Seine. La multiplication d'au moins d'un facteur deux de teneurs en m\u00e9taux sur le site d'Ablons montre \u00e9galement l'influence de la pression urbaine sur la contamination m\u00e9tallique.



**Figure 3 Les facteurs d'enrichissement de quelques \u00e9l\u00e9ments des \u00e9chantillons de la campagne Avril 2008**

A part l'\u00e9chantillon de M\u00e9ry sur Marne du mois de Juin 2007, le nickel, quant \u00e0 lui, aurait un facteur d'enrichissement assez stable pendant les deux campagnes Biomet et PIREN micropolluants, de l'ordre de 1,5. L'effluent de la STEP Seine Aval qui a une influence importante sur le nickel dans la phase dissoute (Tusseau-Vuillemin et al., 2007) n'aurait pas fait le m\u00eame effet sur la phase particulaire.



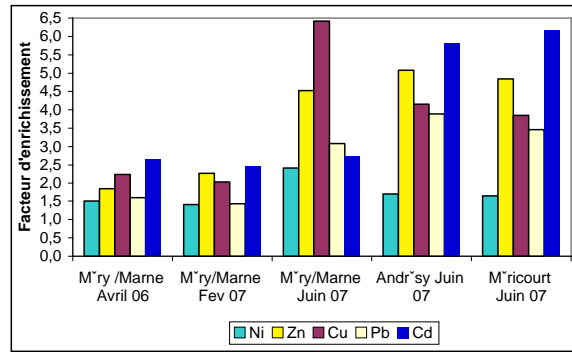


Figure 4 teneurs particulières de plusieurs éléments des échantillons la campagne Biomet (en haut : figure de gauche teneur en pourcent et figure de droite teneur en mg/kg, en bas facteur d'enrichissement)

Tableau 3 Rapport Kd (L/kg) et répartition particulière (%)

Site et date	MES (mg/L)	Cd		Cu		Ni		Pb		Zn		Ca		Fe		Mn	
		Kd	% p/t	Kd	% p/t	Kd	% p/t	Kd	% p/t	Kd	% p/t	Kd	% p/t	Kd	% p/t	Kd	% p/t
Méry/ Marne Avril 06	40	84	77,0	24,5	49,5	51	67,1	214	89,5	86	77,4	2,14	7,90	1386	98,2	83	76,7
Méry/ Marne Fev 07	50	144	87,8	37,4	65,1	65	76,6	3805	99,5	57	74,0	1,67	7,72	2757	99,3	109	84,5
Méry sur Marne Juin 07	9	67,7	37,1	92,9	44,7	52,5	31,4	1829	94,1	199	63,4	2,17	1,86	7645	98,5	302	72,5
Andrésy Juin 07	8	84,6	39,1	52,8	28,6	13,9	9,6	396	75,1	48	26,6	1,38	1,04	886	87,1	85	39,3
Méricourt Juin 07	9	71,5	39,4	39,9	26,6	13,4	10,9	325	74,7	47	29,9	1,34	1,20	1156	91,3	119	52,0

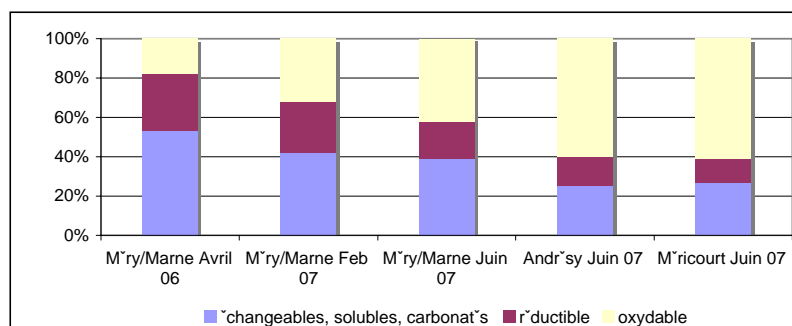
En regardant la répartition de métaux particuliers au tableau 3, on remarque une nette diminution de proportion de métaux dans la phase particulaire pour le zinc, le nickel, le cuivre et le manganèse en approchant vers l'aval. Avec une valeur stable pour la concentration de MES, il indique que les métaux dans la phase particulaire sont libérés au fur et à mesure que les MES se transportent dans le cours d'eau.

Il est également intéressant de remarquer l'évolution étroite de manganèse avec les métaux dans la campagne d'Avril 2008, et surtout avec le cuivre dans la campagne de Biomet. Elle pourrait donc pointer cet élément comme étant une phase porteuse importante. La tendance d'association de cuivre avec le manganèse a déjà été remarquée par (Elbaz-Poulichet *et al.*, 2006). L'analyse par la DRX de cette série montre que sa minéralogie est dominée par la calcite et le quartz (tableau 4). Elle n'a pas montré la présence d'oxyde de manganèse, qui traduirait que le oxyde de manganèse existerait dans une forme mal cristallisée, ou sous forme de couches adsorbées à la surface d'autres minéraux où les métaux peuvent s'adsorber facilement (forme non détectée avec la DRX). L'environnement réducteur étant une condition typique pendant l'été, elle favorisera la réduction de cette phase et le relargage des métaux qui y sont associés.

Tableau 4 Minéralogie des MES analysée par la DRX

Méry/ Marne Avril 06	Méry/ Marne Fev 07	Méry/ Marne Juin 07	Andrésy Juin 07	Méricourt Juin 07
Calcite	Calcite	Calcite	Calcite	Calcite
Quartz	Quartz	Quartz	Quartz	Quartz
Kaolinite		Illite		Kaolinite
Illite				

L'extraction séquentielle avec le protocole BCR supporte cette hypothèse, où elle montre une diminution de zinc dans la phase réductible, qui comprend les oxydes de manganèse (Figure 4). Par ailleurs, un point important de cette extraction est le niveau très important de la phase oxydable dans la série d'été. L'état réducteur observé l'été serait le résultat de l'augmentation des activités biologiques, qui consomment l'oxygène et qui augmentent la teneur en matières organiques particulières, dont les phases oxydables.



**Figure 4** La spéciation de Zinc dans la série de Biomet par l'extraction séquentielle de BCR

Pour le cadmium, sa forte augmentation dans la phase particulaire est accompagnée par l'augmentation de sa concentration dissoute, montrée par la stabilité de la répartition particulaire. Elle pourrait indiquer une source diffuse continue de cadmium le long de l'axe de Seine.

La série spatiale de Méry sur Marne permet de confirmer l'hypothèse de relargage de cadmium pendant l'été. L'enrichissement reste relativement stable d'avril 2006 au Juin 2007, mais par contre le reste du cadmium aurait été trouvé dans la phase dissoute. Le reste des éléments semble à évoluer dû, une grande partie, à la dilution par la concentration de MES. Avec trois périodes d'échantillonnage et un site assez en amont, il est difficile d'en tirer trop de conclusion. Des séries temporelles collectées depuis octobre 2008 nous donneront plus de résultats pour pouvoir bien observer la variabilité géochimique au cours du temps.

#### 4.2 Séparation par densité et observations par le MEB-EDS

L'efficacité de la séparation par densité est montrée dans le tableau 5. En général, la séparation par densité est une bonne méthode de pré-concentration pour le Ni, avec un rendement de 3 à 8 fois de teneur de départ (voir teneur de fraction lourd par rapport aux résultats de digestion totale) est le Cd. La pré-concentration est moins efficace pour le Cu est seulement dans l'ordre de 2 fois de teneur de départ, et le Pb et le Zn où ils sont concentrés à 3 fois après la séparation par densité.

**Tableau 5** analyse chimique de matières séparées par densité

	Cd	Cu	Ni	Pb	Zn	Ca	Fe	Mn	Al
<b>MES Méry Avr 06</b>									
teneur (µg/g de f.léger)	0,36	30,3	30,3	6,24	81	98250	12009	<LQ	32651
teneur (µg/g de f.lourd)	4,05	66,7	218,1	99,81	377	24579	60280	368	12675
teneur f.léger(µg/g de MES)	0,36	30,2	30,2	6,23	81	98046	11984	<LQ	32583
teneur f.lourd(µg/g de MES)	0,01	0,1	0,5	0,21	1	50,88	124,78	0,76	26,24
% lourd dans MES	2,27	0,46	1,47	3,21	0,96	0,05	1,03		0,08
Total (µg/g)	0,37	30,3	30,7	6,44	81	98097	12109		32609
Digestion totale (µg/g)	0,54	31,5	32,6	29,92	104	189552	20963	56	30872
<b>MES Méry Fév 07</b>									
teneur (µg/g de f.léger)	0,36	27,1	36,0	13,96	90	69183	12903	8	34169
teneur (µg/g de f.lourd)	9,50	57,3	288,3	96,10	495	15666	15498	<LQ	<LQ
teneur f.léger(µg/g de MES)	0,36	27,0	35,9	13,93	90	69040	12876	8	34098
teneur f.lourd(µg/g de MES)	0,02	0,1	0,6	0,20	1	32,43	32,08	<LQ	<LQ
% lourd dans MES	5,13	0,44	1,63	1,41	1,13		0,25		
Total (µg/g)	0,38	27,1	36,5	14,13	91	0	12909		
Digestion totale (µg/g)	0,57	32,4	34,2	30,44	145	69072	22829	60	35090
<b>MES Méry Juin 07</b>									
teneur (µg/g de f.léger)	0,46	66,6	73,0	17,00	157		24568	47	56433
teneur (µg/g de f.lourd)	1,58	48,2	155,6	41,76	274	10711	5713	<LQ	<LQ
teneur f.léger(µg/g de MES)	0,46	66,5	72,8	16,96	157	4362	24517	47	56316
teneur f.lourd(µg/g de MES)	0,00	0,1	0,3	0,09	1	10689	11,83	<LQ	<LQ
% lourd dans MES	0,71	0,15	0,44	0,51	0,36	9,03	0,05		
Total (µg/g)	0,46	66,6	73,2	17,05	157		24529		
Digestion totale (µg/g)	0,95	151,5	64,4	96,93	427	0	63207	152	51913

En regardant les éléments majeurs, on voit que la séparation par densité élimine essentiellement les calcites et le fer. Le niveau de manganèse et de l'aluminium est arrivé en dessous de la limite de mise en solution.

Il est également intéressant à noter l'évolution d'efficacité par rapport aux périodes d'échantillonnage ce qui pourrait indiquer des différents comportements et association de métaux vis-à-vis des différentes phases et minéraux qui sont éliminés ou retenus par la liqueur dense. Le pourcentage de métaux liés aux fractions lourdes diminue lors de l'étiage. Les métaux se retrouveraient donc de plus en plus dans les fractions légères, qui pourraient être surtout les matières organiques, dont la quantité augmente pendant l'été avec la hausse d'activité biologique.

Une observation intéressante était l'efficacité de cette méthode dans la pré-concentration de particules de sulfures de fer pendant une observation de particules lourdes de MES d'Andrésy. Ces particules étant sensibles aux conditions oxydo-réductrices, nous montre l'importance de conservation d'état de réduction pendant la préparation et filtration des échantillons.

De l'autre côté, l'efficacité de la mise en solution surtout au niveau de digestion de fraction légère est remise en question. La comparaison entre la digestion totale et le total de chaque fraction montre qu'il y a de l'espace pour une amélioration de récupération de matière. Ce problème serait probablement lié aux croûtes de tungstène formées avec la fraction légère qui rend la digestion plus compliquée due aux formations de dépôts pendant le processus.

Par ailleurs, la proportion de métaux se trouvant dans la fraction lourde n'est pas représentative de l'ensemble de métaux. Seulement le Cd dans la fraction lourde arrive jusqu'à 5 pourcent. Le reste de métaux est représenté à un peu près 1% dans la fraction lourde. Cette méthode de pré-concentration n'est donc pas adaptée dans cette étude où le manganèse qui pourrait être une phase porteuse importante aurait été éliminé. Au contraire, elle pourrait être intéressante dans l'observation d'autres phases telle que les sulfures et les minéraux lourds dans le cas des études de source, par exemple car cette séparation nous montre déjà une amélioration nette dans l'observation de particules de MES sous le MEB. Comme exemple, l'association entre la barytine et le zinc dans le sédiment du fond comme une bonne indicateur de pollution urbaine (Ayrault *et al.*, 2008) a été re-observée dans les MES (Figure 5).

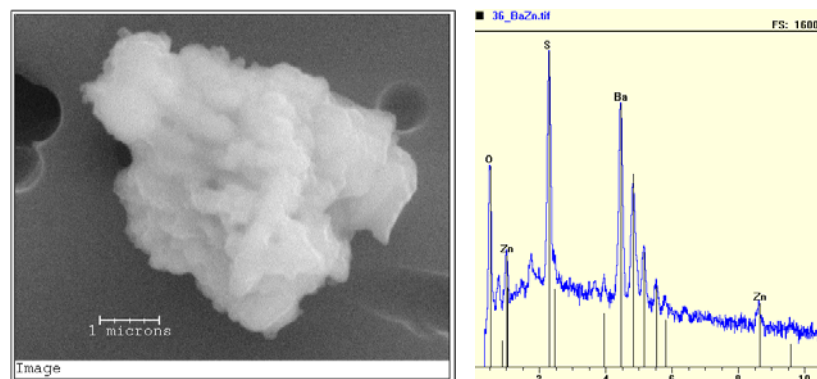


Figure 5 Particule de barytine avec du zinc associé

## 5 Conclusion et Perspectives

Cette étude montre tout d'abord l'importance d'augmenter la fréquence d'échantillonnage afin d'expliquer les phénomènes liés à l'évolution des sources et des conditions biogéochimiques. La campagne d'avril 2008 nous a permis de valider le gradient de métaux particuliers dans la Seine. Nous garderons les sites Marnay sur Seine, Bougival (proche d'Épinay), et Triel pour un suivi mensuel sur trois sites depuis octobre 2008. Ablons, étant trop influencé par l'Orge, n'est pas retenu pour le suivi temporel et spatial.

Cet échantillonnage mensuel durera au moins 12 mois où un suivi des paramètres majeurs, des concentrations en métaux, (dissous, labiles et particuliers), et des bio-monitoring seront mis en place en collaboration avec plusieurs équipes dans le cadre du projet EC2CO Medisis. Afin de pouvoir obtenir les



matériaux fins, le traitement des eaux brutes sera fait par des filtrations à 0,45 µm. Nous procédons à des échantillonnages ponctuels mais également des échantillons intégraux grâce à des installations de trappes à sédiment (Tessier, 2003). La quantité d'échantillons collectés par ces trappes nous permettra d'explorer différentes méthodes analytiques, notamment des analyses destructives par voie chimique.

L'analyse par le MEB devra être faite en parallèle avec d'autres méthodes adaptées aux teneurs métalliques plus faibles. Les associations élémentaires ont été étudiées par Extended X-Ray Absorption Fine Structure (EXAFS) au Stanford Synchrotron Radiation Lightsource (SSRL) pour quelques échantillons. Ces premiers résultats ont montré leur potentiel pour la spéciation du Zn où on observe une évolution assez marquante de l'amont en aval. Un effort sera fait pour optimiser le temps de faisceaux qui nous a été attribué à ESRF Grenoble en septembre 2009, pour cette fois considérer les évolutions temporelles, en ayant soin de conserver l'intégrité des échantillons. D'autres demandes de faisceau ont également été déposées pour pouvoir répondre à notre besoin pour la spéciation des métaux, notamment le Zn.

D'autres méthodes de spéciation chimique seront également explorées, en particulier l'extraction sélective afin de raffiner les spéciations par la méthode synchrotron et renforcer la pré-concentration pour les observations au MEB.

Le but de ces études très fines sont d'appréhender les mécanismes très rapides de piégeages des métaux dissous par les particules tels que nous les avons vus à l'œuvre lors de l'expérience de temps de pluies 2008 (Mouchel et al., ce rapport).

## 6 Bibliographie

Ayrault, S., Priadi, C., Robin, E. & Bonté, P. (2008) Méthodologie de caractérisation des phases particulières porteuses de métaux en Seine et résultats préliminaires pp. 17. PIREN Seine, Paris.

Elbaz-Poulichet, F., Seidel, J.-L., Casiot, C. & Tusseau-Vuillemin, M.-H. (2006) Short-term variability of dissolved trace element concentrations in the Marne and Seine Rivers near Paris. *Science of The Total Environment*, **367**, 278-287.

Franke, C., Frederichs, T. & Dekkers, M.J. (2007) Efficiency of heavy liquid separation to concentrate magnetic particles. *Geophysical Journal International*, **170**, 1053-1066.

Garban, B., Ollivon, D., Poulin, M., Gaultier, V. & Chesterikoff, A. (1995) EXCHANGES AT THE SEDIMENT-WATER INTERFACE IN THE RIVER SEINE, DOWNSTREAM FROM PARIS. *Water Research*, **29**, 473-481.

Groleau, A., Harrault, L., Viollier, E., Gaillard, A., Pepe, M. & Benedetti, M. (2008) Variabilité temporelle du pH et du système CO<sub>2</sub> carbonate dans la Seine à Paris pp. 17. PIREN Seine, Paris.

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

Juillot, F., Morin, G., Ildefonse, P., Trainor, T.P., Benedetti, M., Galois, L., Calas, G. & Brown, G.E., Jr. (2003) Occurrence of Zn/Al hydrotalcite in smelter-impacted soils from northern France: Evidence from EXAFS spectroscopy and chemical extractions. *American Mineralogist*, **88**, 509-526.

Tessier, L. (2003) Transport et Caractérisation des Matières en Suspension dans le bassin versant de la Seine: Identification de signatures naturelles et anthropiques, pp. 245. Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, Marne la Vallée.

Tusseau-Vuillemin, M.-H., Gourlay, C., Lorgeoux, C., Mouchel, J.-M., Buzier, R., Gilbin, R., Seidel, J.-L. & Elbaz-Poulichet, F. (2007) Dissolved and bioavailable contaminants in the Seine river basin. *Science of The Total Environment Human activity and material fluxes in a regional river basin: the Seine River watershed - Seine Special Issue*, **375**, 244-256.