

Géochimie et spéciation du zinc dans la colonne d'eau de l'Orge

Pierre Le Pape^{1,2*}, Cécile Quantin¹, Sophie Ayrault², Guillaume Morin³

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

² Laboratoire interactions et dynamique des environnements de surface, CNRS-Université Paris Sud, Orsay

³ Institut de Minéralogie et de Physique des Milieux Condensés (IMPMC), UMR 7590 CNRS-UPMC-IRD, Paris

*pierrelp.hm@gmail.com

1 Cadre de l'étude et objectifs

Le zinc est l'un des éléments traces les plus abondants à la surface de la terre, et c'est aussi un oligo-élément, essentiel à la survie de la plupart des organismes vivants. Lorsque cet élément s'accumule dans les sols ou les rivières, il peut présenter des risques de toxicité, et déséquilibrer le milieu récepteur, en modifiant par exemple l'activité bactérienne ou en affectant les plantes (Nriagu, 1988 ; Ling et Xing, 2008). Cet élément est particulièrement émis dans l'environnement en contextes miniers (Roberts et al., 2002), industriels (Hernandez et al., 2003) ou urbains (Duzgoren-Aydin et al., 2006), ce qui aboutit généralement à des contaminations dans les milieux aquatiques associés. En solution, le zinc est réparti entre la phase dissoute et la phase particulaire. Les paramètres influençant cette répartition sont les conditions biologiques et physico-chimiques ainsi que la nature des matières en suspension (MES) au sein de la colonne d'eau. Ainsi, en rivière, le zinc est principalement associé aux MES (Warren et al., 1994). La concentration en zinc dissous peut présenter une forte variabilité sur de petites échelles de temps (Lourino-Cabana et al., 2011), car en milieu urbain les sources de contamination sont nombreuses, diffuses et leurs rejets répartis dans le temps (Le Pape et al., 2012). La spéciation du zinc à un instant donné est un paramètre essentiel en rivière parce qu'il détermine la mobilité de l'élément dans la colonne d'eau et donc sa biodisponibilité pour l'écosystème (Brown et al., 1999).

Lors de la phase 6 du PIREN, l'étude spatio-temporelle de la spéciation du zinc dans les MES de la Seine a montré l'existence de phases réduites telles que les sulfures de zinc dans la colonne d'eau pourtant oxygénée (Priadi et al., 2012). Plusieurs hypothèses existent pour expliquer la formation de ces particules réduites qui concentrent fortement le zinc en environnements anoxiques: la formation dans les sédiments de fond, dans les réseaux d'assainissement, ou encore la formation liée au fonctionnement des STEP. Etant donnée la multiplicité des sources de contaminations possibles dans la Seine aux abords de l'agglomération parisienne, et connaissant la pression d'urbanisation exercée sur l'Orge (Tessier et al, 2001), nous avons donc choisi de nous focaliser sur ce bassin versant pilote, représentatif du bassin versant de la Seine en termes d'urbanisation et d'occupation des sols, afin de mieux discriminer les sources et caractéristiques des pollutions par les métaux traces, notamment le zinc.

Ainsi, la thèse de Pierre Le Pape (2012), a pu montrer que les masses d'eau et les particules transportant les métaux en milieu urbain provenaient essentiellement des eaux de ruissellement sur les surfaces urbaines et des eaux d'assainissement rejetées en rivière (Le Pape et al., 2013). Cette étude de la géochimie des éléments traces dans l'Orge a également mis en évidence les différences de comportement entre les différents éléments traces dans les compartiments dissous et particulaires, ainsi que la forte variabilité des concentrations en zinc dans la phase particulaire, variabilité bien supérieure à celle observée pour les autres métaux urbains (Le Pape et al., 2012). De plus, la contamination en zinc représente une contamination majeure dans l'Orge du fait des fortes concentrations mesurées dans la phase particulaire (Le Pape et al., 2012).

Les objectifs de cette étude sont donc de déterminer quelles sont les phases porteuses de zinc dans la colonne d'eau mais aussi d'examiner les liens entre sources de zinc et spéciation. En effet, malgré de nombreuses études, le cycle biogéochimique de cet élément reste encore mal connu, d'autant plus en milieu urbain, où la nature et la quantité des apports varient à la fois dans le temps et dans l'espace. Dans ce type d'environnement, plusieurs questions se posent : les particules porteuses de zinc se forment-elles au sein de la rivière ou plus tôt dans le cycle biogéochimique? Le zinc entre t-il en rivière essentiellement sous forme dissoute pour se lier (avec quelle cinétique) aux particules présentes? Quelle est la dynamique de la spéciation solide de cet élément lors de changements de la physico-chimie des eaux et des matières en suspension (e.g., rejets urbains de temps de pluie, navigation)?

2 Méthodologie

2.1 Echantillonnage

Cinq points de prélèvement ont été choisis sur l'Orge et deux au niveau de ses principaux affluents (La Rémarde et l'Yvette) (figure 1), afin de décrire au mieux le gradient d'urbanisation d'amont en aval. Les deux premiers sites « D » (Dourdan) et « C » (St-Chéron) en amont, drainent principalement des terrains boisés et agricoles, et sont les sites considérés sur l'Orge comme ayant la plus faible influence urbaine. Le site « E » pour Egly est localisé au sein d'une zone résidentielle. Plus en aval, vers les sites « L » (Longpont sur Orge) et « V » (Viry Chatillon), le maillage urbain est de plus en plus dense. Le site « R » pour Rémarde draine les eaux de l'ensemble du sous bassin versant essentiellement agricole associé, et le site « Y », situé dans une zone très urbanisée, draine les eaux de l'ensemble du sous bassin versant de l'Yvette, comprenant le campus universitaire Paris Sud.

Quatre campagnes d'échantillonnage ont été réalisées sur l'Orge entre Juin 2010 et Avril 2011, pour décrire un rythme saisonnier et correspondent à différentes conditions hydrologiques (campagne 1 : 03/06/2010 ; campagne 2 : 27/09/2010 ; campagne 3 : 31/01/2011 ; campagne 4 : 28/04/2011). On considérera dans la suite que les campagnes 1 et 4 représentent des conditions de basses eaux, tandis que les campagnes 2 et 3 présentent les caractéristiques d'une hydrologie de hautes eaux. Ont été alors prélevés des échantillons d'eau, et de matières en suspension à chaque site. Les échantillons de MES ont été filtrés puis conservés en conditions anoxiques, afin de préserver l'état redox des espèces réduites éventuellement présentes (Priadi et al., 2012).

La géologie du bassin versant de l'Orge-Yvette est dominée par des successions de l'Oligocène (principalement représenté par les sables de Fontainebleau) et de l'Eocène, formations toutes deux aquifères, individualisées par des alternances marno-argileuses.

Pour cette étude ont été sélectionnés 8 échantillons représentatifs du comportement du zinc sur le bassin versant. Il s'agit de 4 échantillons prélevés à Egly (E1, E2, E3, E4) et de 4 autres échantillons prélevés à « Viry-Chatillon » (V1, V2, V3, V4) dans la zone la plus urbanisée du bassin versant. Sur ces 8 échantillons ont été effectuées la plupart des analyses physiques de caractérisation.

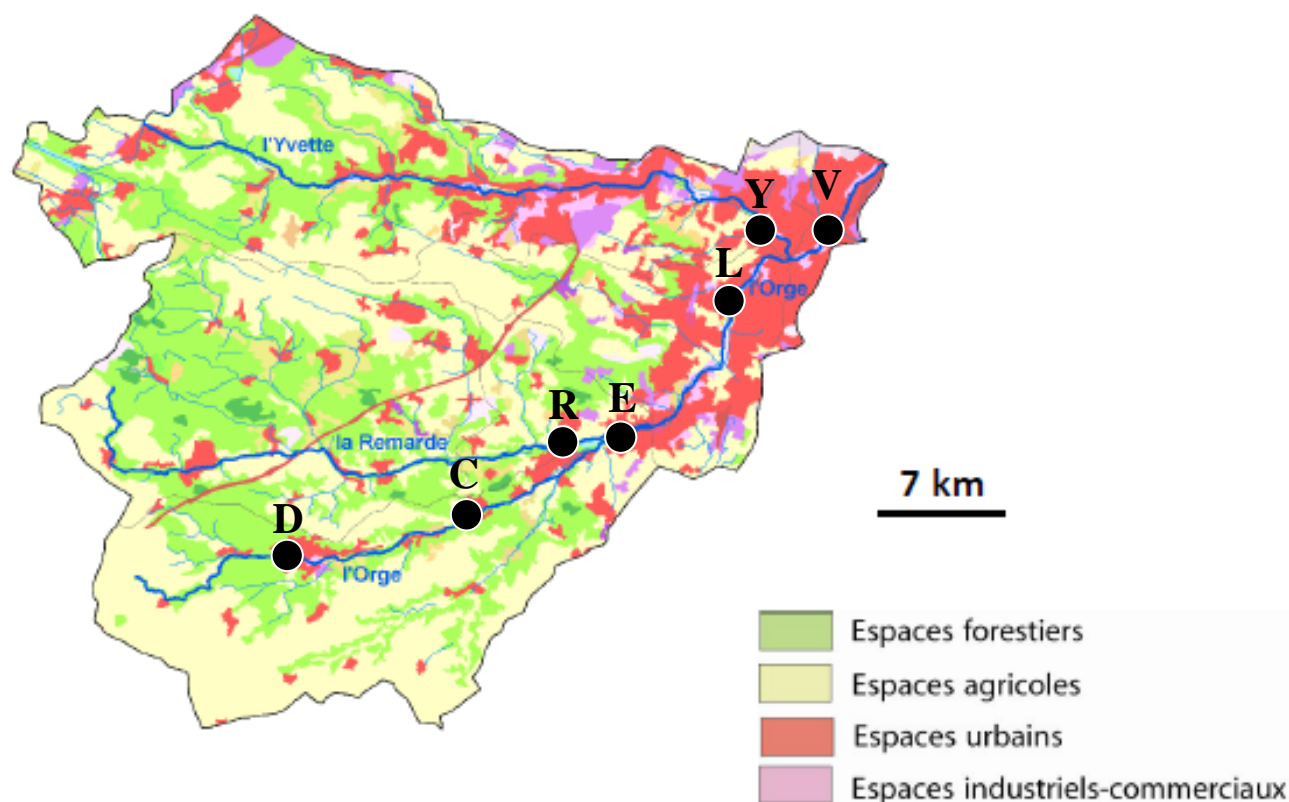


Figure 1 : carte de l'occupation des sols du bassin versant de l'Orge-Yvette et points de prélèvements lors des campagnes 2010/2011.

2.2 Méthodes analytiques

Les éléments dans le compartiment dissous ($< 0,45 \mu\text{m}$) ont été dosés par ICP-MS et Absorption Atomique dans l'eau de rivière filtrée et acidifiée *in situ*. Les anions ont été dosés par chromatographie ionique sur une aliquote non acidifiée. Les concentrations en éléments dans les MES ont été mesurées dans des solutions de minéralisation après attaque acide. La minéralogie des matières en suspension a été déterminée par DRX et les phases porteuses de métaux ont été étudiées en microscopie électronique à transmission et à balayage et microanalyse. La spéciation quantitative du zinc dans les matières en suspension a été déterminée par spectroscopie d'absorption des rayons X (EXAFS: X-ray Absorption Fine Structure) au seuil K du zinc sur la ligne de lumière BM30B (FAME) du European Synchrotron Radiation Facility, ESRF (Grenoble). Les données ont été acquises à la température de 10-20 K, en détection de fluorescence (détecteur Ge 30 éléments).

L'approche décrite dans ce document pour déterminer la spéciation du zinc dans les échantillons de MES sélectionnés est le couplage de données acquises en microscopie électronique associée à la microanalyse (EDXS) avec des données EXAFS. Dans cette étude, la technique utilisée est la reconstruction des spectres expérimentaux par combinaisons linéaires de spectres enregistrés sur des porteurs de zinc de référence. Pour ce faire, en plus des indices de microscopie, une étude précédente réalisée sur les MES de la Seine (Priadi et al., 2012) permet de donner des indications sur les espèces de références à utiliser dans ce type de contexte. Les espèces de référence que nous utiliserons dans cette étude pour reconstruire les données EXAFS expérimentales sont les suivantes : Zn adsorbé sur des oxyhydroxydes de fer de type ferrihydrite (Zn/Fh), Zn adsorbé sur la calcite (Zn/calc), Zn incorporé dans les minéraux argileux (Zn-illite), Zn incorporé dans des micas de type phlogopite (Zn-Phl), Zn sous forme Zn(0) équivalent au zinc dans des alliages métalliques (Zn(0)), Zn adsorbé sur la silice amorphe (Zn/Siam), et le Zinc complexé à la matière organique phosphatée (phytate ; Zn-phytate).

3 Géochimie du zinc dans l'Orge et MES

Les concentrations en Zn dissous et Zn particulaire augmentent d'amont en aval, i.e. selon le gradient d'urbanisation (Le Pape et al., 2012). On observe aussi une augmentation de la proportion en zinc dissous ($< 0.45 \mu\text{m}$) par rapport au zinc particulaire d'amont en aval du bassin versant, par exemple entre les échantillons du site « E » et ceux du site aval « V ». De plus, les concentrations en zinc dissous dans les rejets directs en rivière de type « ruissellement » ou « assainissement » sont nettement supérieures à celles mesurées en rivière. Enfin, les concentrations en zinc site à site sont corrélées à celles des autres métaux dits « urbains » (Sb, Pb et Cu) dans le compartiment dissous. Les concentrations en zinc présentent en revanche une variabilité bien plus élevée que celles des autres métaux urbains dans le compartiment particulaire (Figure 2, Le Pape et al., 2012).

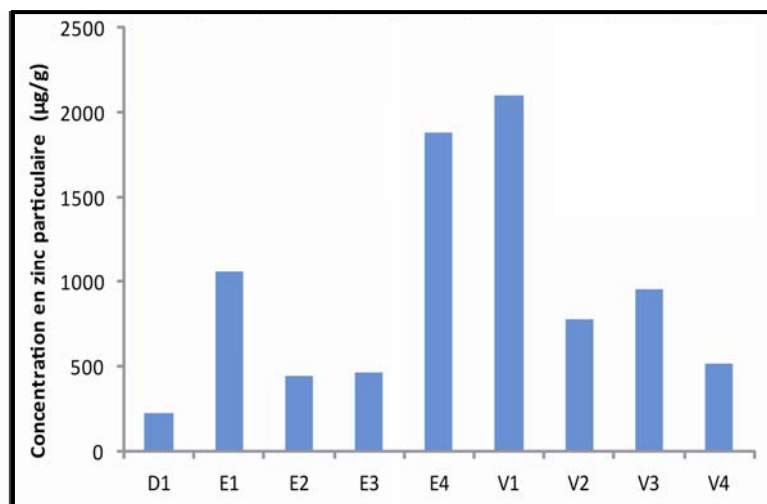


Figure 2. Concentrations totales et concentrations en zinc particulaire (MES) pour les échantillons sélectionnés. (Description des sites et des échantillons : figure 1 et paragraphe 2)

Les principaux minéraux identifiés dans les MES sont le quartz et les feldspaths issus de roches silicatées. On trouve également différentes classes de phyllosilicates ainsi que des minéraux carbonatés (calcite, dolomite).

4 Les phases porteuses de Zinc

4.1 Les phases porteuses de zinc identifiées en microscopie électronique

Différentes phases porteuses de zinc ont été observées en microscopie électronique à balayage et à transmission. Tout d'abord, les particules les plus fréquemment rencontrées et présentant la plus grande concentration en zinc sont les oxydes de fer (Figure 3) et les oxydes de manganèse (Figure 4). Ces particules se présentent sous la forme d'agrégats micrométriques et sont généralement mal cristallisées (Figure 4 (2)). Les concentrations en zinc obtenues par EDS sur ces particules varient de 1 à 8 % atomique. Ces particules ont généralement été observées en association avec des particules argileuses telles que l'illite (Figure 4 (3), cliché de diffraction). Les particules comme les oxydes de fer, notamment la ferrihydrite, sont bien connues pour leur forte capacité de rétention des éléments traces (e.g. Dyer et al., 2004). De même, les oxydes de manganèse, comme la birnessite sont fortement impliqués dans la rétention des métaux traces comme le zinc (Manceau et al., 2002) dans les environnements superficiels.

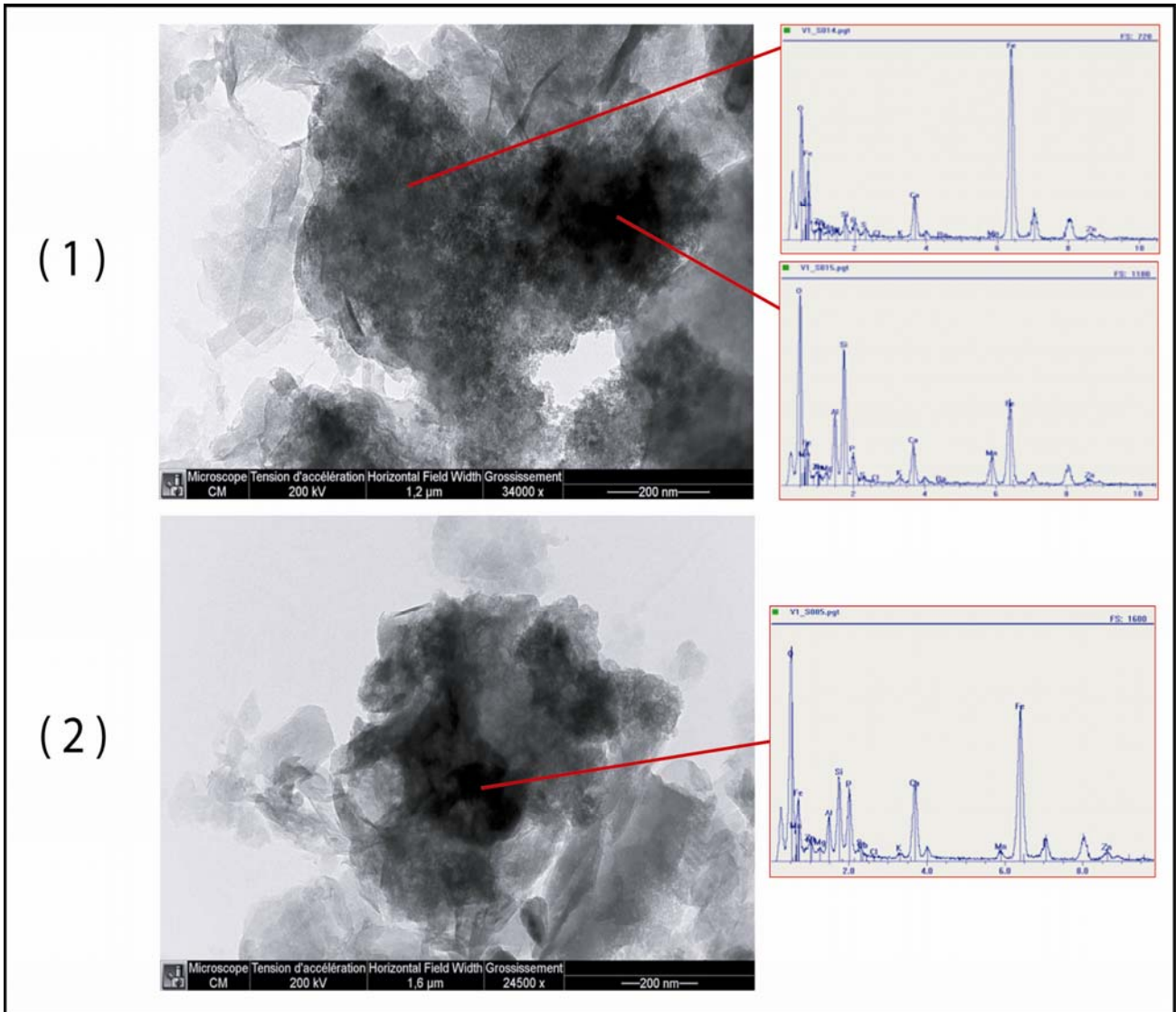


Figure 3. Oxyhydroxydes de fer observés au MET et spectres EDXS associés.

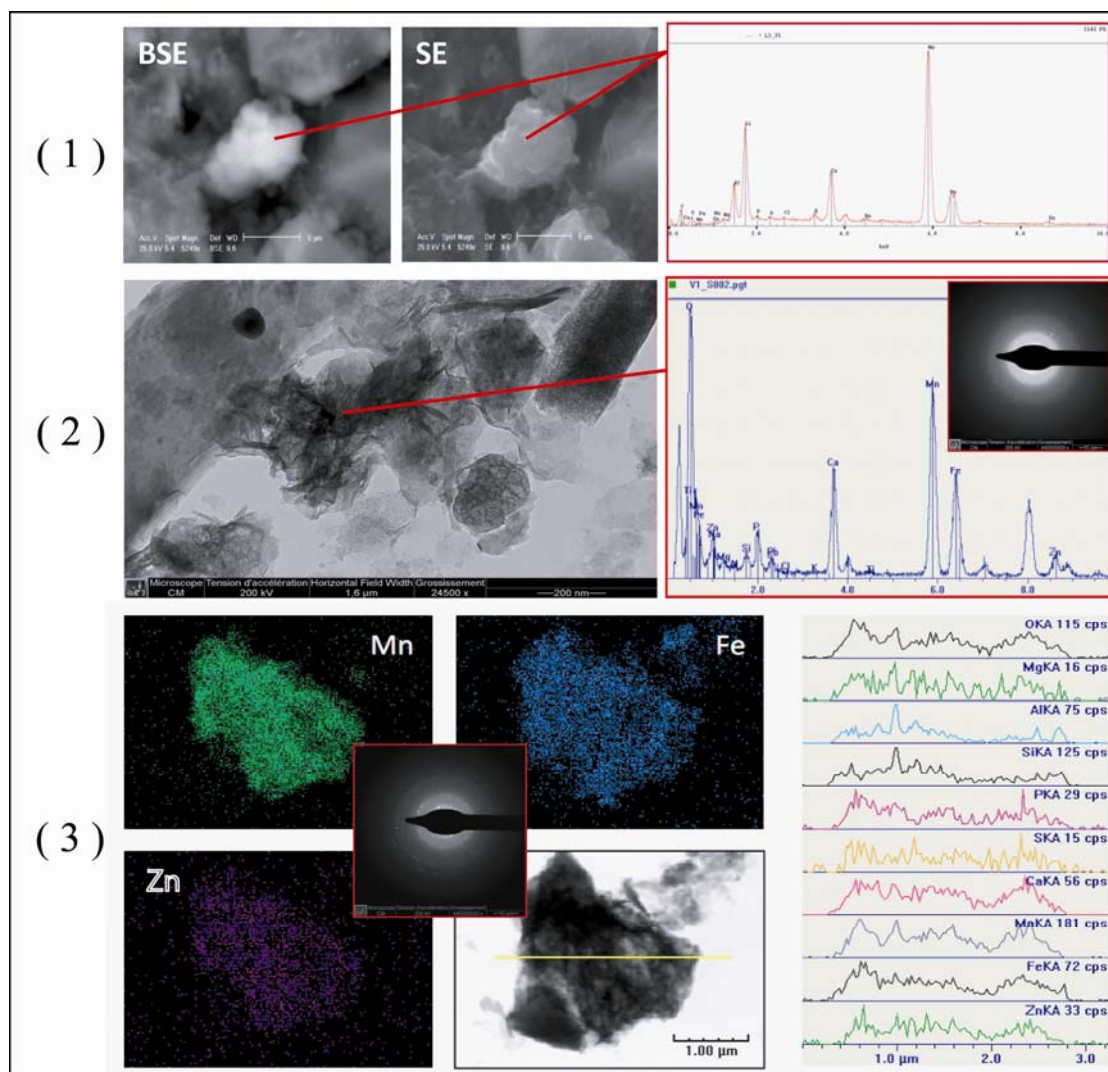


Figure 4. Micrographies d'oxyhydroxydes de manganèse porteurs de zinc réalisées au MEB (1), au MET (2), (3) avec leurs spectres EDXS associés, et clichés de diffraction. (3) présente les résultats d'une cartographie EDXS, et d'un profil horizontal EDXS réalisée dans la particule.

Par ailleurs, des porteurs de zinc accessoires ont également été identifiés, ne représentant qu'une partie mineure du stock (figure 5), notamment de la barytine (BaSO_4). La présence de ces particules apparaît comme pertinente en milieu urbain, car elles sont utilisées pour la fabrication des freins de voitures (Osterle et al., 2001). Ces phases de BaSO_4 porteuses de zinc ont également été observée dans les réseaux d'assainissement de la ville de Nancy (El Samrani et al., 2004). Dans cette publication, les auteurs émettent alors l'hypothèse que ces particules de BaSO_4 sont allochtones, et ils observent le développement de sulfures de zinc à leur surface. Ici, la micro-cartographie (Figure 5 (1)) ne permet pas de conclure quant à la nature de l'association du zinc avec cette particule. Des particules de sulfures de zinc nanométriques ont également été observées (Figure 5 (2)) ; ces particules ont récemment été mises en évidence en Seine (Priadi et al., 2012) et il existe plusieurs explications pour expliquer leur provenance. Ces phases réduites peuvent en effet provenir d'environnements tels que les réseaux d'assainissement (Houhou et al., 2009), et être formées par activité bactérienne au sein de biofilms (Labrenz et al., 2000). Cependant, cette phase peut également se former en conditions réductrices par exemple à partir de nanoparticules de ZnO dans des sédiments en présence de matière organique (Lombi et al., 2012). Enfin, différents alliages métalliques ont été observés dans les MES de l'Orge (Figure 5 (3)) comme les alliages associant zinc et cuivre.

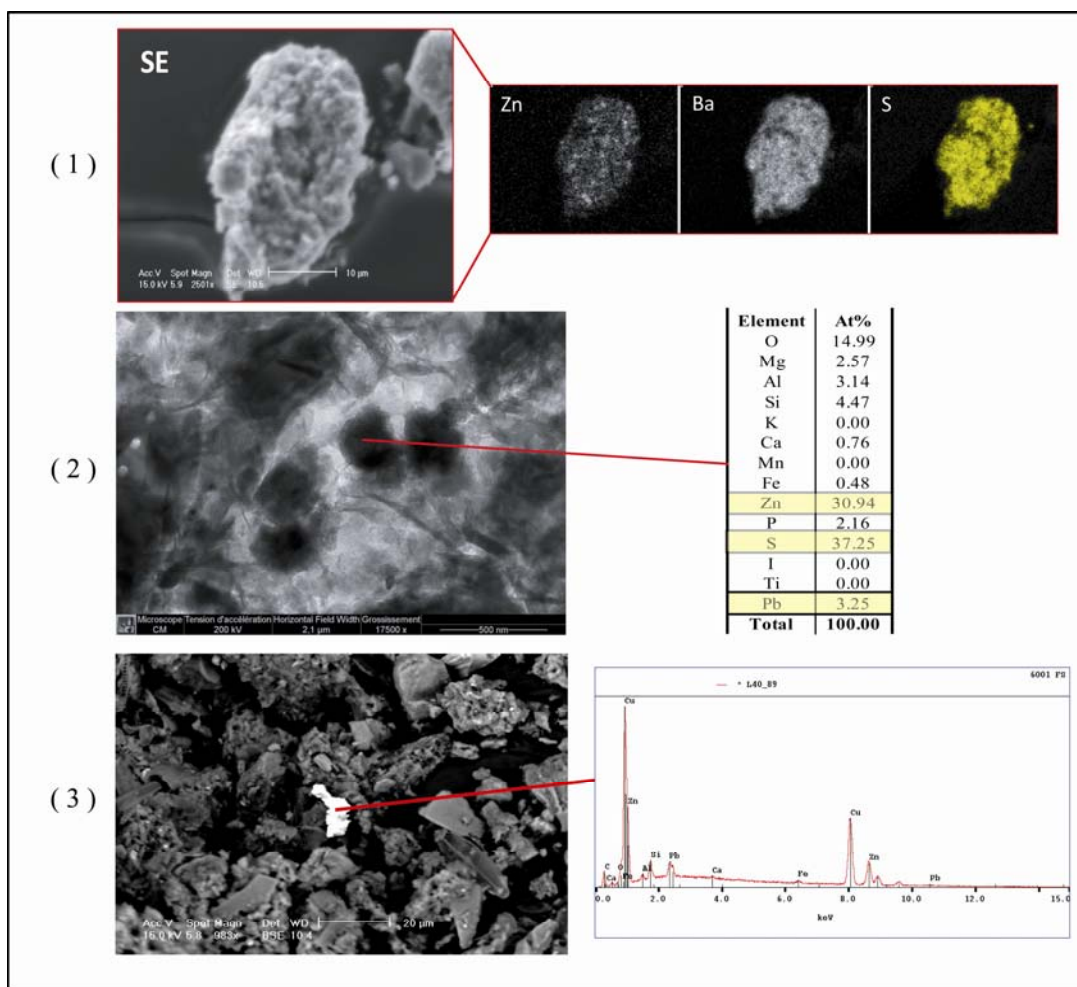


Figure 5. Phases porteuses de zinc accessoires : cartographie EDXS d'une particule de barytine porteuse de zinc (1), et micrographie d'une particule de $(Zn_{0,9}Pb_{0,1})S$ (2) ;alliage cuivre-zinc (3).

4.2 Spéciation quantitative du zinc par spectroscopie d'absorption des rayons X

	Zn/Fh	Zn (0)	Zn/calcite	Zn-Argiles	Zn/phytate	Zn/Siam	total	Rfactor(.10-2)
E1	55	6	24	13	0	20	118	4.09
V1	76	8	0	0	30	0	114	5.82
E4	59	0	0	14	19	21	113	2.71
V4	55	5	26	0	27	0	113	4.006
E2	46	16	28	25	0	0	115	6.34
V2	47	5	27	25	0	0	104	4.86
E3	34	12	37	24	0	0	107	5.92
V3	37	14	33	18	0	0	102	6.9

Zn/Fh - Zinc adsorbé à la ferrihydrite

Zn (0) - Zinc dans les alliages métalliques

Zn/calcite - Zinc adsorbé à la calcite

Zn-Argiles - Zinc associé à l'illite et à la phlogopite

Zn/phytate - zinc adsorbé aux phytates

Zn/Siam - Zinc adsorbé à la silice amorphe

Tableau 1. Récapitulatif des résultats des combinaisons linéaires de spectres EXAFS de référence pour reconstituer les spectres expérimentaux des échantillons. Les contributions pour chaque espèce sont indiquées en % du total. Le R-factor est un indicateur de la qualité de l'ajustement. Plus sa valeur est faible et plus le calage est optimisé.

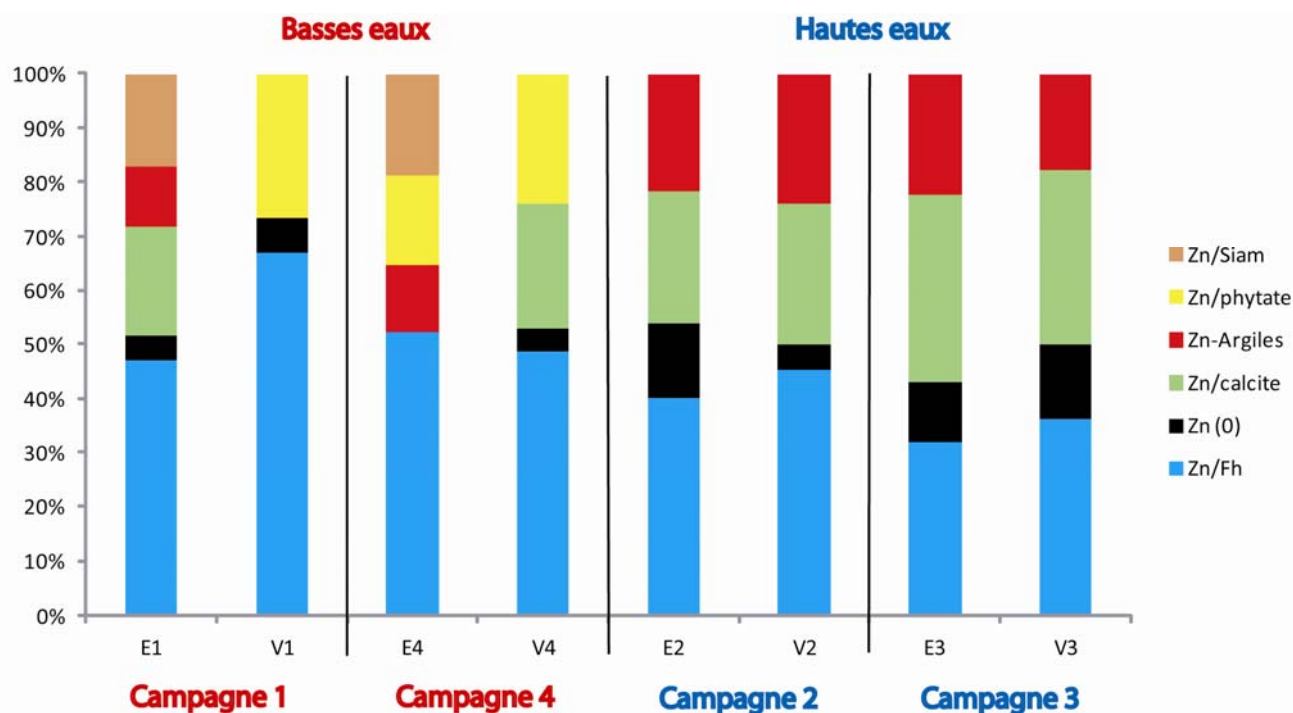


Figure 6. Contributions des espèces porteuses de zinc modélisées par combinaison linéaire de spectres EXAFS de référence pour reconstruire les spectres EXAFS expérimentaux. Ici, les proportions sont normalisées à 100 %.

Les résultats de spéciation quantitative du zinc présentés Figure 6 ont été obtenus en ajustant les données dans l'espace des k , mais en s'assurant d'un bon ajustement du signal des seconds voisins dans la transformée de Fourier (Figure 7). Il faut signaler que les proportions sont statistiquement représentatives lorsqu'une espèce est présente dans des proportions supérieures à 10 % du total. Ainsi, une espèce observée en microscopie comme les sulfures de zinc permet généralement d'améliorer l'ajustement, mais est présente en trop faibles proportions pour qu'il soit possible d'affirmer son existence par cette technique. Il faut néanmoins signaler qu'étant donné les concentrations élevées en zinc particulière dans l'Orge (parfois > 2000 $\mu\text{g/g}$, Figure 2), 5 % de sulfures de zinc pourraient correspondre à environ 100 $\mu\text{g/g}$, ce qui serait à peu près équivalent aux quantités détectées dans les MES de la Seine. Les résultats de XAS montrent la présence de porteurs de zinc déjà observés en microscopie, comme le zinc adsorbé sur la ferrihydrite, où le zinc(0), représentatif du zinc présent dans des alliages métalliques. Ces résultats démontrent également l'existence de phases porteuses dans lesquelles le zinc est trop dilué pour qu'il soit détecté par la microanalyse en microscopie (< 1 % atomique). Il s'agit du zinc associé aux complexes organiques, du zinc adsorbé à la silice amorphe, du zinc associé aux phases argileuses et du zinc adsorbé à la calcite.

Le zinc complexé par les phytates constitue une référence du zinc associé à la matière organique phosphatée. En effet, les échantillons de MES présentait généralement une partie organique, avec diverses proportions d'acides humiques et fulviques, et les particules porteuses de zinc observées en microscopie et microanalyse présentaient fréquemment une composante phosphatée. La présence du zinc associé à la silice amorphe modélise le zinc associé aux tests de diatomées, observés en grande quantité dans les MES, notamment en période de basses eaux. Cette association a déjà été mise en évidence dans la littérature (Pokrovsky et al., 2005). Le zinc associé aux phases argileuses a déjà été détecté dans la Seine (Priadi et al., 2012) et ces minéraux argileux sont généralement des constituants majeurs des sédiments et sols dans lesquels ils présentent une forte capacité de rétention des cations métalliques (Juillot et al., 2003 ; Voegelin et al., 2005 ; Jacquat et al., 2009). Par ailleurs, la calcite est un des composants majeur des MES, il apparaît donc logique que le zinc s'adsorbe aux surfaces minérales les plus disponibles dans la colonne d'eau ; de surcroît, cette association est conforme aux conditions de pH dans l'Orge ($7,5 < \text{pH} < 8$).

5 Tendances spatio-temporelles de la spéciation du zinc dans l'Orge

Les échantillons analysés par spectroscopie d'absorption des rayons X (EXAFS) présentent une majorité de phases porteuses de zinc similaires. En effet, indépendamment des variations spatio-temporelles, certaines

phases porteuses restent les mêmes pour tous les échantillons analysés (Figure 6). Toutefois, les proportions de ces différentes formes du zinc varient en fonction des conditions hydrologiques. C'est notamment le cas du zinc adsorbé sur la ferrihydrite, forme qui est plus abondante en conditions de basses eaux (E1, V1, E4, V4) qu'en conditions de hautes eaux (E2, V2, E3, V3). Cependant, la quantité de zinc portée par les oxydes de fer n'est pas fonction de la quantité totale de fer dans ces mêmes MES, ce qui suggère que le taux de couverture des surfaces des ferrihydrites varie au cours du temps. En revanche, la proportion de zinc total porté par les argiles et la calcite est d'autant plus grande que ces phases sont abondantes dans les MES. La Figure 6 montre également la présence d'alliages métalliques dans chacun des échantillons (Spéciation Zn(0), correspondant au zinc sous forme métallique), même si ces phases sont globalement présentes en plus grandes proportions en hautes eaux. Ces phases métalliques porteuses de zinc, que l'on ne trouve pas en quantités aussi significatives dans les MES de la Seine (Priadi et al. 2012), caractérisent l'empreinte urbaine du bassin versant de l'Orge. La présence de Zn associé à la calcite, que l'on trouve également en amont de la Seine, à Marnay par exemple (Priadi et al. 2012) est caractéristique de la géologie du Bassin de l'Orge (formation géologique de l'Eocène). Le zinc adsorbé sur la ferrihydrite semble être une caractéristique du compartiment rivière (i.e., des processus ayant lieu dans la rivière), puisqu'on le retrouve largement en Seine de l'amont à l'aval, et dans nombre d'autres environnements de surface.

D'un point de vue temporel, il est possible de déterminer deux modèles de spéciation distincts en fonction des conditions hydrologiques :

- Les basses eaux sont représentées par des espèces telles que le zinc adsorbé sur la silice amorphe, et le zinc associé aux phytates. Cela concorderait à la fois avec une eutrophisation des eaux en contexte d'étiage. Dans ces conditions l'occurrence de blooms algaires, incluant des diatomées expliquerait la présence de Zn/Si-amorphe, apportant également une augmentation de biomasse. En outre, un débit plus faible de particules grossières et denses, entraîne une plus grande proportion de matière organique dans les MES associées aux fractions argileuses plus fines, qui peut expliquer l'augmentation de la forme de type Zn-phytate.

- Les hautes eaux sont essentiellement caractérisées par du zinc associé à la calcite et aux argiles, ce qui correspondrait à un débit plus fort, et donc une quantité plus importante de particules charriées par la rivière. Cela est en accord avec le phénomène de dilution du zinc total contenu par les MES globalement observé en haute eaux (Figure 2). Le fort débit et le ruissellement urbain justifieraient également les plus grandes proportions d'alliages métalliques.

Si l'on examine les résultats d'un point de vue spatial pour chaque campagne, on peut voir que l'on ne discerne que peu de différences entre les sites « E » et « V » en ce qui concerne les hautes eaux. En revanche, pour les campagnes 1 et 4 effectuées en conditions de basses eaux on peut identifier des différences intersites et les interpréter en fonction de l'occupation des sols des sites concernés. En effet, on observe la spéciation « zinc associé avec la silice amorphe » uniquement pour le site « E ». Ce site est situé en milieu résidentiel dans une zone où le lit majeur est particulièrement étendu, avec des zones inondables non constructibles. La rivière est donc en contact avec un milieu non bétonné, plus propice à l'activité biologique. En revanche, au site « V » l'eau est prélevée dans un chenal en béton, au milieu des routes et habitations, et la spéciation correspondante est le zinc associé à la matière organique phosphatée, ce qui pourrait correspondre à des rejets de types assainissement.

6 Conclusions et implications de l'étude

Cette étude montre que dans les MES de l'Orge, la spéciation solide du zinc est essentiellement caractérisée par la présence d'espèces adsorbées sur les particules, ce qui suggère que les entrées de zinc en rivière se font essentiellement sous forme dissoute. Ceci est en accord avec la géochimie des rejets de ruissellement et d'assainissement qui présentent des concentrations élevées en zinc dissous. La maîtrise de la pollution au zinc en rivière passerait donc en priorité par une mise en conformité des réseaux séparatifs dans un territoire où l'urbanisation a progressé rapidement.

La microscopie couplée à la microanalyse indique qu'il existe une grande variété de phases porteuses de zinc dans les MES. Cependant, les analyses par EXAFS nous montrent qu'il n'existe que quelques phases qui constituent la majorité du stock de zinc et dont la présence est attendue en rivière. En effet, le zinc associé aux argiles et à la calcite s'explique par les proportions importantes de ces phases minérales dans les MES, notamment en hautes eaux. Le zinc associé à la silice amorphe concorde avec l'apparition de blooms de diatomées lors d'épisodes basses eaux, en période d'eutrophisation, et le zinc associé à la matière organique

phosphatée est compatible avec la présence de biomasse phytoplanctonique et la nature des matières organiques dans les rejets d'assainissement. Ces différentes phases sont présentes dans des proportions relativement similaires, à l'exception de la ferrihydrite, qui porte la majorité du zinc particulaire dans l'Orge. Cette phase porteuse a déjà été mise en évidence dans la Seine où elle constitue également une grande proportion dans la spéciation du zinc. D'un point de vue environnemental, cette étude montre que deux schémas de spéciation existent : l'un en hautes eaux où les concentrations en zinc particulaires sont inférieures à celles enregistrées en basses eaux car diluées par la quantité de MES et l'autre en basses eaux, avec des concentrations particulaires plus importantes. Dans les deux cas, il semble que pour la plus grande partie du zinc particulaire, l'association avec les MES se fait dans la colonne d'eau, et que seules certaines phases porteuses accessoires (par exemple zinc associé à la barytine ou sulfures de zinc) seraient allochtones, ou tout du moins emprunteraient d'autres voies du cycle biogéochimique du zinc en milieu urbain.

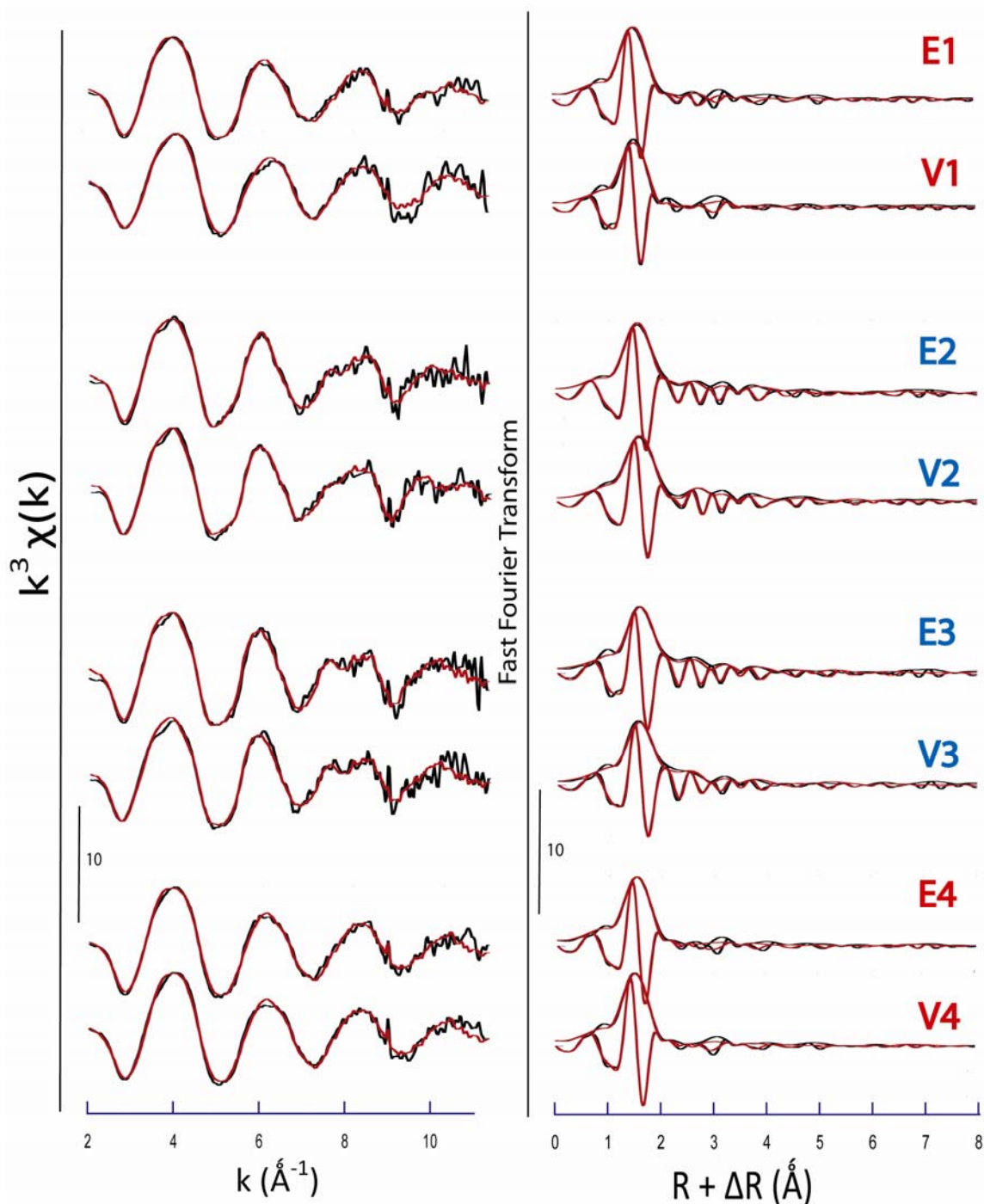


Figure 7 : Spectres EXAFS expérimentaux enregistrés au seuil K du zinc en fluorescence à 10-20 K et spectres EXAFS modélisés à partir de combinaisons linéaires de spectres de références ; et leur transformée de Fourier associée calculée sur l'intervalle 2-11 en k.

7 Remerciements

Les auteurs remercient Isabelle Kieffer pour son aide précieuse lors de l'enregistrement des données EXAFS à l'ESRF Grenoble (ligne FAME), Rémy Pichon (IDES, Orsay) pour l'aide lors des analyses MEB, Jafaar Ghanbaja (Univ. Nancy) pour les analyses MET, et Louise Bordier (LSCE, Gif) pour l'aide lors des prélèvements et des analyses chimiques.

8 Références

- Brown G. E. (1999). Mineral surfaces and bioavailability of heavy metals: A molecular-scale perspective. *Proceeding of the National Academy of Science USA*, 96(March), 3388-3395.
- Duzgoren-Aydin N. S., Wong C. S. C., Aydin A., Song Z., You M., et Li X. D. (2006). Heavy metal contamination and distribution in the urban environment of Guangzhou, SE China. *Environmental geochemistry and health*, 28(4), 375-91.
- Dyer J. A., Trivedi P., Scrivner N. C., Sparks D. L. (2004). Surface modeling of zinc sorption onto ferrihydrite. *Journal of colloid and Interface Science*, 270 (1), 56-65.
- El Samrani A.g. Lartiges B. S., Ghanbaja J., Yvon J., et Kohler A. (2004). Trace element carriers in combined sewer during dry and wet weather: an electron microscope investigation. *Water Research*, 38, 2063-76.
- Hernandez L., Probst A., Probst J-L., et Ulrich E. (2003). Heavy metal distribution in some French forest soils: evidence for atmospheric contamination. *Science of the total environment*, 312(1-3), 195-219.
- Houhou J., Lartiges B. S., Sieliechi J., Ghanbaja J., et Kohler A. (2009). Sources, nature, and fate of heavy metal-bearing particles in the sewer system. *The Science of the total environment*, 407, 6052-6062.
- Jacquat O., Voegelin A., et Kretzschmar R. (2009). Soil properties controlling Zn speciation and fractionation in contaminated soils. *Geochimica et cosmochimica acta*, 73(18), 5256-5272.
- Juillot F., Maréchal C., Morin G., Jouvin D., Cacaly S., et Telouk P. (2011). Contrasting isotopic signatures between anthropogenic and geogenic Zn and evidence for post-depositional fractionation
- Labrenz M., Druschel G. K., Thomsen-Ebert T., Gilbert B., Welch S. A., Kemner K. M., Logan G. A., Summons R. E., De Stasio G., Bond P. L., Lai B., Kelly S. D., et Banfield J. F. (2000). Formation of sphalerite (ZnS) deposits in natural biofilms of sulfate-reducing bacteria. *Science*, 290(5497), 1744-47.
- Le Pape, P., Ayrault, S., et Quantin, C., (2012). Trace element behavior and partition versus urbanization gradient in an urban river (Orge River, France). *J. Hydrology*, 472-473, 99-110.
- Le Pape, P., Ayrault, S., Michelot J-L., Monvoisin G., Noret A., Quantin C. (2013). Building an isotopic hydrogeochemical indicator of anthropogenic pressure on urban rivers. *Chemical. Geology*, in press.
- Lin D., et Xing B. (2008). Root uptake and phytotoxicity of ZnO nanoparticles. *Environmental science and Technology*, 42(15), 5580-85.
- Lombi E., Donner E., Tavakkoli E., Turney T. W., Naidu R., Miller B. W., et Scheckel K. G. (2012). Fate of Zinc Oxide Nanoparticles during Anaerobic Digestion of Wastewater and Post-Treatment Processing of Sewage Sludge. *Environmental science and technology*, 46(16), 9089-96.
- Lourino-Cabana B., Billon G., Magnier A., Prygiel E., Baeyens W., Prygiel J., Mikkelsen O., et Ouddane B. (2011). Evidence of highly dynamic geochemical behaviour of zinc in the Deûle river (northern France). *Journal of environmental monitoring*, 13, 2124-33.

- Manceau A., Lanson B., Drits V. A. (2002). 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(15), 2639-2663.
- Nriagu J. O. (1988). A silent epidemic of environmental metal poisoning. *Environmental pollution*, 50, 139-61.
- Osterle W., Griepentrog M., Gross T., et Urban I. (2001). Chemical and microstructural changes induced by friction and wear of brakes. 13th International Conference on Wear of Materials, VANCOUVER, Canada, APR 22-26, 2001, proceedings paper.
- Pokrovsky O. S., Pokrovski G. S., Gelabert A., Schott J., et Boudou A. (2005). Speciation of Zn associated with diatoms using X-ray absorption spectroscopy. *Environmental science and technology*, 39(12), 4490-98.
- Priadi C., Le Pape P., Morin G., Ayrault S., Maillot F., Juillot F., Hochreutener R., Llorens I., Testemale D., Proux O., et Brown G. E. (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 & Technology*, 46(7), 3712-20.
- Roberts D. R., Scheinost A. C., et Sparks D. L. (2002). Zinc speciation in a smelter-contaminated soil profile using bulk and microspectroscopic techniques. *Environmental science and technology*, 36(8), 1742-50.
- Tessier L. (2003). Transport et caractérisation des matières en suspension dans le bassin versant de la Seine : identification de signatures naturelles et anthropiques. Thèse soutenue le 23 juin 2003, Ecole nationale des Ponts et chaussées.
- Voegelin A., Pfister S., Scheinost A. C., Marcus M. A., et Kretzschmar R. (2005). Changes in zinc speciation in field soil after contamination with zinc oxide. *Environmental science and technology*, 39(17), 6616-23.
- Warren L. A., et Zimmerman A. P. (1994). The influence of temperature and NaCl on cadmium, copper and zinc partitioning among suspended particulate and dissolved phases in an urban river. *Water research*, 28(9), 1921-31.