

Dynamique spatiale et temporelle de la spéciation du zinc en Seine.

Guillaume Morin^{1§}, Pierre Le Pape^{2,3}, Cindy Rianti Priadi², Rebecca Hochreutener¹, Farid Juillot^{1,4}, Alexandre Gélibert⁴, Sophie Ayrault^{*2}

¹ IMPMC, CNRS-UPMC, Paris

² LSCE, CEA-CNRS-UVSQ / IPSL, Gif-sur-Yvette

³ IDES, CNRS-Univ. Paris Sud, Orsay

⁴ IPGP, CNRS-UDD, Paris

* Sophie Ayrault, sophie.ayrault@lsce.ipsl.fr, tel : 33 1 69 82 43 54

§ Guillaume Morin, guillaume.morin@impmc.upmc.fr, tel 33 1 44 27 75 04

1 Intérêt scientifique de l'étude

La spéciation des éléments métalliques dans les matières en suspension (MES) dans les fleuves est un paramètre majeur qui contrôle leur solubilité dans la colonne d'eau. En effet, les éléments métalliques transportés sous forme particulaire sont associés aux phases solides sous différentes formes, telles que l'incorporation dans la structure de phases minérales, l'adsorption sur des surfaces de minéraux, ou bien encore sous forme de complexes organiques associés à des macromolécules peu solubles ou des microorganismes. Les échanges entre ces phases solides et la phase aqueuse déterminent ainsi la solubilité des éléments métalliques qui y sont associés. Ces phases minérales et organiques porteuses des éléments métalliques peuvent être des témoins de l'origine des contaminations métalliques, qu'elles soient d'origine naturelle ou anthropique. Cependant, lorsqu'elles sont transportées par le fleuve, éventuellement déposées puis remises en suspension, ces phases solides et les formes chimiques des éléments métalliques qui y sont associées peuvent alors évoluer dans la colonne d'eau et dans les sédiments sous l'effet de changements des conditions physicochimiques et de l'activité biologique.

La compréhension de l'évolution des concentrations en éléments métalliques dissouts et particulaires dans un grand fleuve urbain tel que la Seine nécessite donc de caractériser finement la nature des particules transportées en fonction des conditions hydrologiques et d'analyser leur évolution d'amont en aval. Ceci peut en particulier aider à distinguer les apports urbains, des apports particulaires provenant du fond géochimique en amont de l'agglomération parisienne. En effet, on peut éventuellement s'attendre à ce que les formes chimiques des éléments métalliques apportées par le fond géochimique soient différentes de celles apportées par les intrants urbains, en particulier au niveau des déversoirs d'orage et des rejets de stations d'épuration. Les recyclages des éléments métalliques au sein du fleuve, incluant entre autres les échanges d'éléments métalliques entre phases particulaires et dissoutes, ainsi que le dépôt et la resuspension de sédiments, sont également très difficiles à évaluer et à prédire. L'analyse minéralogique et cristallographique fine des particules transportées peut, dans ce contexte, permettre éventuellement d'identifier des minéraux et des formes chimiques marqueurs des conditions anoxiques régnant dans les sédiments déposés, et permettre ainsi de d'évaluer l'importance des sédiments de fond comme source d'éléments métalliques particulaires et dissouts.

Parmi les éléments métalliques présents en traces dans la Seine, le zinc est celui qui présente les plus fortes concentrations dans les matières en suspension (Thévenot et al. 2007 ; Priadi et al. 2011a) et dans les sédiments en aval de Paris (Meybeck et al. 2007). Le contraste entre le fond géochimique estimé et les concentrations mesurées dans les sédiments suggèrent une forte contribution des apports urbains et font de cet élément un bon marqueur potentiel des processus de contamination métallique en Seine. Les rapports isotopiques du zinc en phase dissoute et particulaire suggèrent par exemple que l'altération des toitures en zinc de Paris constitue un apport significatif de zinc à la Seine. La distinction entre sources anthropiques et naturelles reste cependant difficile à établir et le bilan des apports de zinc estimés est significativement inférieur au flux de zinc mesuré à l'embouchure du fleuve (Thévenot et al. 2007). Ceci pose la question de l'existence de sources de zinc non identifiées dans le bassin de la Seine (Thévenot et al. 2009).

2 Contexte et Objectifs

Les résultats obtenus par notre équipe lors de la phase précédente du programme Piren Seine ont mis en évidence l'existence de phases solides de sulfure de zinc dans les particules en suspension prélevées dans la colonne d'eau oxique. Ce résultat original a été obtenu grâce à des procédures de prélèvement, de conservation et d'analyse des échantillons de matières en suspension qui permettent de préserver l'état d'oxydation des éléments chimiques dans l'échantillon, depuis son prélèvement jusqu'à l'analyse. Ce résultat met en évidence l'existence de formes chimiques du zinc formées en conditions anoxiques, dans un milieu propice à la sulfato-réduction, et qui, lors de leur transport, persistent pendant une durée encore mal définie, dans la colonne d'eau oxique. Les premiers résultats obtenus sur quelques échantillons prélevés en aval de Paris à Triel sur Seine avaient montré que la forme ZnS pouvait représenter jusqu'à 40% du Zn total dans les matières en suspensions.

L'objectif principal de la présente étude est de quantifier ces formes chimiques originales du zinc et leurs variations spatiales et saisonnières en évaluant leurs proportions par rapport aux autres formes chimiques du zinc dans les matières en suspension. Cette étape est indispensable pour mieux évaluer l'importance et le représentativité des ces formes chimiques formées en conditions réductrices. Un des objectifs connexes, et non des moindres, est également d'identifier les différentes formes chimiques majoritaires du zinc dans les matières en suspension. Les résultats attendus concernent l'identification d'espèces chimiques du zinc qui puissent potentiellement être considérées comme des marqueurs de sources naturelles ou anthropiques du zinc, ainsi que comme des marqueurs éventuels de processus biogéochimiques ou physiques comme par exemple la resuspension de sédiments de fond.

3 Echantillonnage et méthodologie expérimentale

3.1. Sites d'échantillonnage et mode de prélèvement

Les échantillons étudiés proviennent de campagnes d'échantillonnage réalisées dans le cadre du Doctorat de Cindy Rianti Priadi (Priadi, 2010). La Figure 1 résume la localisation des trois sites choisis pour analyser l'évolution des matières en suspension sur l'axe Seine : Marnay-sur-Seine, très en amont de la région parisienne, Bougival, immédiatement après Paris et donc au cœur de l'agglomération parisienne, et Triel-sur-Seine, en aval de la STEP Seine-Aval et de la confluence avec l'Oise. Plusieurs équipes ont été impliquées dans les échantillonnages, notamment celles du CEMAGREF-HBAN et du LEESU. Le site de Marnay qui se situe très en amont du bassin de la Seine avant Nogent sur Seine, a été choisi afin de tenter d'identifier des espèces du Zn correspondant au fond géochimique. Les deux sites en aval ont été choisis avant et après la STEP Seine Aval afin de tenter d'identifier l'influence de l'agglomération parisienne et de la STEP sur la spéciation du zinc dans les matières en suspension. Les prélèvements d'eau ont été réalisés mensuellement pendant une année hydrologique. Pour chaque échantillon d'eau, les MES ont été récupérées par filtration à 0.45µm sous atmosphère anoxique, en boîte à gant, après transport de 20L d'eau brute au laboratoire et conservation à 4°C. Le séchage des filtres a également été réalisé en boîte à gant anoxique afin de préserver l'état d'oxydation des MES. En parallèle, des échantillons de matières en suspension ont été prélevés au moyen de pièges à sédiments déployés pendant 1 mois sur chaque site d'étude et collectés lors des prélèvements mensuels d'eau et de MES. Les solides contenus dans ces pièges à sédiments ont été récupérés par centrifugation et séchage en boîte à gant anoxique. Les compositions chimiques des échantillons aqueux et solides sont décrites en détail par Priadi (2010) ainsi que Priadi et al. (2011a,b). Ces données sont également présentées dans le rapport Piren-Seine 2011 par Priadi et al. Elles montrent une augmentation significative de la concentration en zinc dans les matières en suspension en aval de Paris. Des analyses minéralogiques et cristallographiques ont également été réalisées sur des échantillons provenant d'une autre campagne d'échantillonnage de MES réalisée en juillet 2009 par l'équipe de l'IPGP, et qui avait concerné une plus large distribution spatiale sur le bassin. Ces analyses ont été couplées à des analyses isotopiques du Zn qui sont présentées dans la section suivante de ce rapport.

3.2. Méthodes minéralogiques et spectroscopiques

La composition minéralogique des échantillons solides prélevés dans les pièges à sédiments a été déterminée par diffraction des rayons X et analyse des données par affinement Rietveld (Hochreutener 2010). En effet la faible quantité d'échantillon de MES prélevés par filtrations ne permettait pas de réaliser une analyse minéralogique quantitative. Les données de diffraction des rayons X sur poudre ont été enregistrées avec un diffractomètre X'Pert Pro MPD Panalytical®, équipé d'un détecteur rapide X'Celerator®. L'analyse quantitative par affinement Rietveld a été réalisée selon un protocole classique en utilisant le code Rietveld XND (e.g., Bérar et al. 1998 ; Morin et al. 2001).

L'analyse de la spéciation du zinc a été réalisée par spectroscopie d'absorption X sur rayonnement synchrotron, en utilisant la spectroscopie EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure). Les spectres EXAFS ont été enregistrés à très basse température (< 20K), sous atmosphère d'hélium, sur une vingtaine d'échantillons de MES prélevés par filtrations et de sédiments prélevés dans les pièges, séchés, conservés et transportés jusqu'au synchrotron sous conditions anoxiques. Ces analyses EXAFS ont été réalisées principalement sur la ligne CRG Française BM30B FAME de l'ESRF. Une partie des données a également été enregistrée sur les lignes 11-2 et 4-1 du SSRL à Stanford, CA, USA. Les données sur les échantillons de MES prélevés lors de la campagne réalisée par l'IPGP ont été enregistrées sur la ligne SAMBA au synchrotron Soleil, Orsay.

Au cours de l'année 2011, l'analyse des spectres EXAFS a été réalisée de façon quantitative en utilisant une méthode d'analyse en composantes principales (PCA) permettant d'évaluer le nombre de composantes minimales nécessaires pour reconstituer la variance des spectres observés sur la série d'échantillons analysés. Les spectres EXAFS sont alors ajustés par une combinaison linéaire de spectres de références obtenus sur des composés modèles (Linear Combination Fit). Le choix des spectres des composés modèles est aidé par une procédure basée sur la capacité de ces spectres à être facilement reproduits par les composantes principales du système (Target Transform). La qualité des ajustements des spectres des échantillons conditionne également le choix des spectres de référence retenus pour représenter la spéciation de l'élément étudié, ici le zinc. La qualité de ce type d'analyse dépend fortement de la pertinence de la base de données de spectres de référence disponible pour l'étude. Dans le cas présent, une large base de données de spectres a été utilisée, qui incluent une grande variété de minéraux porteurs du zinc (sulfures, carbonates, phosphates, silicates en particulier des minéraux argileux, oxydes, hydroxydes) ainsi que des formes adsorbées sur des surfaces de minéraux finement divisés tels que des oxydes de fer, de manganèse ou complexés à des molécules organiques (Juillot et al. 2003, 2006, 2008). En outre, des composés modèles spécifiques à la présente étude ont été synthétisés : sulfure de zinc amorphe (ou nanocristallin), Zn adsorbé sur la calcite, Zn adsorbé sur la silice amorphe, Zn incorporé dans la structure de la calcite (Priadi et al. 2012)

4 Le zinc dans les MES de la Seine : une spéciation complexe

4.1. Evolution minéralogique des sédiments transportés.

Les analyses minéralogiques réalisées par DRX et affinement Rietveld ne permettent pas de détecter directement des minéraux zincifères dans les échantillons de sédiments transportés car la concentration en zinc (100 – 1000 ppm) est en dessous du seuil de détection de la DRX. En revanche, les analyses réalisées à l'aide de cette technique montrent une forte évolution de la composition minéralogique des sédiments transportés par la Seine de l'amont à l'aval du Bassin (Figure 1). La proportion de calcite, qui représente environ 40% pds des sédiments transportés en amont du bassin, à Marnay-sur-Seine, diminue en aval à bougival et Triel, pour atteindre environ 20% pds au profit des silicates détritiques, en particulier le quartz, les feldspaths et les minéraux micacés et argileux qui représentent alors environ 80% des minéraux transportés. Les phases mineures telles que les (oxyhydr)oxydes de fer, les oxydes de manganèse, la silice amorphe sous forme de tests de diatomées, ou encore les sulfures de fer, qui sont détectées par observations au MEB – EDX (Priadi 2010 ; Priadi et al. 2012) ne sont pas détectées par DRX car leur concentration est faible et leur caractère parfois nanocristallin, désordonné ou amorphe (oxydes de Fe ou de Mn, silice amorphe) élargit d'autant plus leurs raies de diffraction. L'évolution minéralogique observée sur les phases majeures est cohérente avec les données de composition chimique connues sur les MES et les sédiments de

la Seine (Meybeck et al. 2007), qui témoignent d'apports particuliers par les affluents de la Seine, de l'amont vers l'aval du Bassin, avec un enrichissement en silice, essentiellement sous forme de quartz, micas et minéraux argileux.

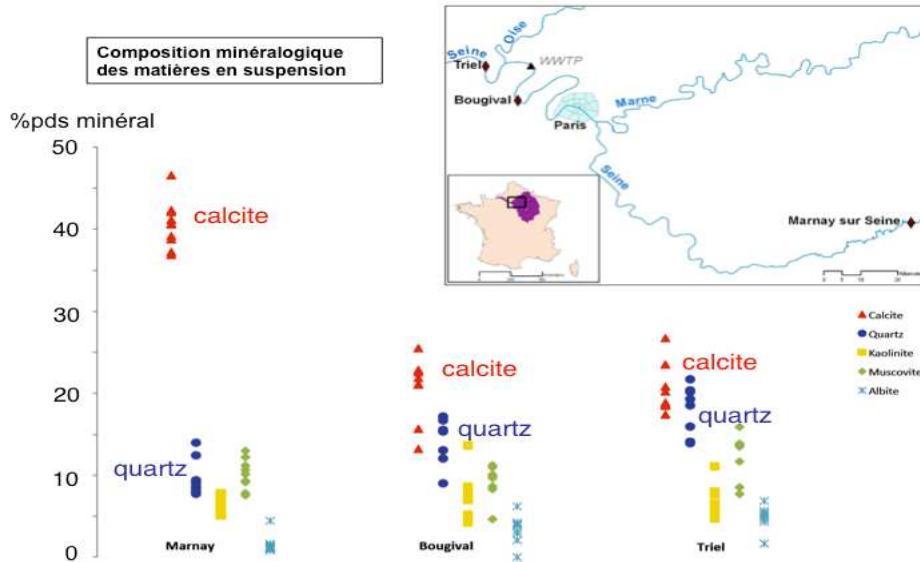


Figure 1: Evolution de la composition minéralogique des particules transportées par la Seine de l'amont vers l'aval de l'agglomération parisienne, prélevées à Marnay-sur-Seine, Bougival et Triel-sur-Seine. Les analyses minéralogiques quantitatives ont été réalisées par affinement Rietveld des diffractogrammes de rayons X sur des échantillons prélevés dans des pièges à sédiment déployés pendant 1 mois. Les points de même couleur correspondent à la variabilité temporelle observée sur une année hydrologique (Hochreutener 2010 ; Priadi et al. 2012).

4.2. Evolution spatiale et temporelle de la spéciation du zinc dans les MES

L'analyse par spectroscopie EXAFS d'une vingtaine d'échantillons de MES et des sédiments prélevés dans des pièges à sédiments montre une spéciation complexe du zinc et une forte variabilité spatiale. L'analyse en composantes principales de la série de spectres obtenus sur ces échantillons naturels montre qu'au minimum 4 composantes sont nécessaires pour reproduire seulement 67% de la variance observée et que 6 composantes sont nécessaires pour reproduire 74% de la variance (Priadi et al 2012). Ce résultat montre que le zinc est présent sous de nombreuses formes différentes dans les échantillons étudiés et qu'il est donc difficile d'établir la spéciation du zinc de façon exhaustive dans ces échantillons naturels complexes. L'approche que nous avons utilisée, basée sur un ajustement des spectres par des combinaisons linéaires de spectres de référence permet néanmoins d'identifier les espèces majoritaires du zinc dans les échantillons étudiés. Le détail de cette procédure est décrit par Priadi et al. (2012).

Les résultats obtenus montrent que les espèces majoritaires et statistiquement significatives à l'échelle de notre série d'une vingtaine de spectres d'échantillons naturels de MES sont: Zn adsorbé sur de oxyhydroxydes de fer de type goethite (Zn/Gt), et ferrihydrite (Zn/Fh), Zn adsorbé sur la calcite (Zn/calc), Zn incorporé dans la calcite (Zn-calc), ZnS amorphe (ZnS am) et, dans une moindre mesure, Zn incorporé dans des minéraux argileux (Zn-illite), des hydroxydes lamellaires de type hydrotalcite (Zn-LDH) ou adsorbé sur la silice amorphe (Zn/Si am). La présence de particules submicronique de ZnS est confirmée par les observations par microscopie électronique à balayage (MEB) (Priadi et al. 2012). Des espèces minoritaires tels que Zn associé à des oxydes de Mn sont présentes comme le montrent certaines observations par

Microscopie Electronique à Balayage (MEB), mais sont en proportion trop faible pour être détectées par EXAFS, la limite de détection d'espèces minoritaires étant de l'ordre de 5 à 10% par cette technique. Le Zn est absent de la pyrite bien que cette phase minérale soit observée, sous forme isolée ou framboïdale dans les solides prélevés dans les pièges à sédiment (Priadi et al. 2012).

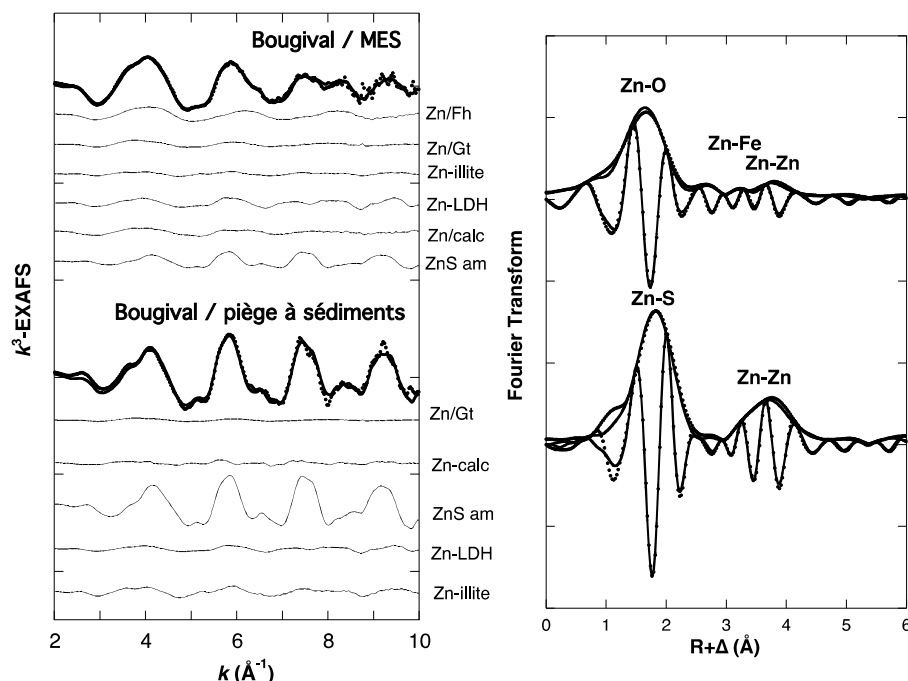


Figure 2. Exemples de décomposition linéaire des spectres EXAFS au seuil K du Zn pour les MES filtrés immédiatement après prélèvement et les solides prélevés dans les pièges à sédiments à Bougival en juin 2009. Les deux type d'échantillons ont été prélevés, séchés, conservés et analysés sous anoxie. Les spectres des échantillons naturels (trait pointillé) peuvent être reconstitués (trait continu) par une combinaison linéaire de spectres de composés de référence (trait continu fin). Ces données montrent que la spéciation de Zn dans les MES filtrées le jour même diffère fortement de la spéciation de celle observée dans les solides prélevés dans les pièges à sédiments déployés pendant un mois. L'augmentation de la proportion de ZnS amorphe (ZnS am) dans les pièges à sédiment est particulièrement notable. Voir le texte pour les abréviations.

Les résultats de spéciation obtenus par combinaison linéaire de spectres EXAFS de référence (LCF) sont donnés pour exemple dans la Figure 2 pour les échantillons prélevés à Bougival en juin 2009. Les résultats montrent que 5 à 6 composés de références sont nécessaires pour reproduire correctement les spectres des échantillons naturels, ce qui est globalement en accord avec le nombre de composantes principales observées pour notre système, sachant qu'une composante spectrale peut être constituée d'une combinaison linéaire de spectres réels de composés de référence. Cette analyse met en évidence la complexité de la spéciation du zinc dans les échantillons analysés. Il en résulte naturellement que la décomposition linéaire proposée n'est pas unique. Malgré cette difficulté inhérente à l'hétérogénéité des systèmes naturels, l'approche proposée nous a permis d'identifier les espèces majoritaires du Zn dans les échantillons analysés. La majorité des spectres des échantillons naturels analysés a ainsi pu être décomposée en utilisant les spectres des composés de référence décrits plus haut (Figure 3).

L'analyse systématique de la spéciation du zinc dans les échantillons de MES et de pièges à sédiments montre une évolution spatiale marquée de l'amont vers l'aval avec une augmentation significative de la

contribution des minéraux réduits de type sulfure de zinc (ZnS am) au détriment du zinc associé à la calcite, incorporé dans la structure du minéral (Zn-calc) ou adsorbé à la surface de la calcite (Zn/calc). Cette tendance est illustrée dans Figure 3 pour les trois stations d'échantillonnage en hiver et en été 2009. En revanche, aucune tendance saisonnière majeure n'a pu être dégagée, si ce n'est une proportion accrue de Zn adsorbé sur la silice amorphe pour certains échantillons de la campagne d'échantillonnage menée en juillet 2009. Une hypothèse possible pour expliquer cette particularité pourrait être une contribution accrue du Zn adsorbé sur les tests siliceux de diatomées.

De façon plus générale, la tendance majeure observée est principalement spatiale. Ainsi, la proportion de Zn associé à la calcite en amont de Paris est en accord avec la minéralogie des sédiments transportés mesurée par DRX (Figure 1). La proportion de Zn adsorbé sur les oxyhydroxydes de fer et celle associé aux composés lamellaires (argiles et hydroxycalcites/LDH) varie peu d'amont en aval. En revanche, la proportion de Zn sous forme de sulfure de Zn augmente significativement en aval de Paris.

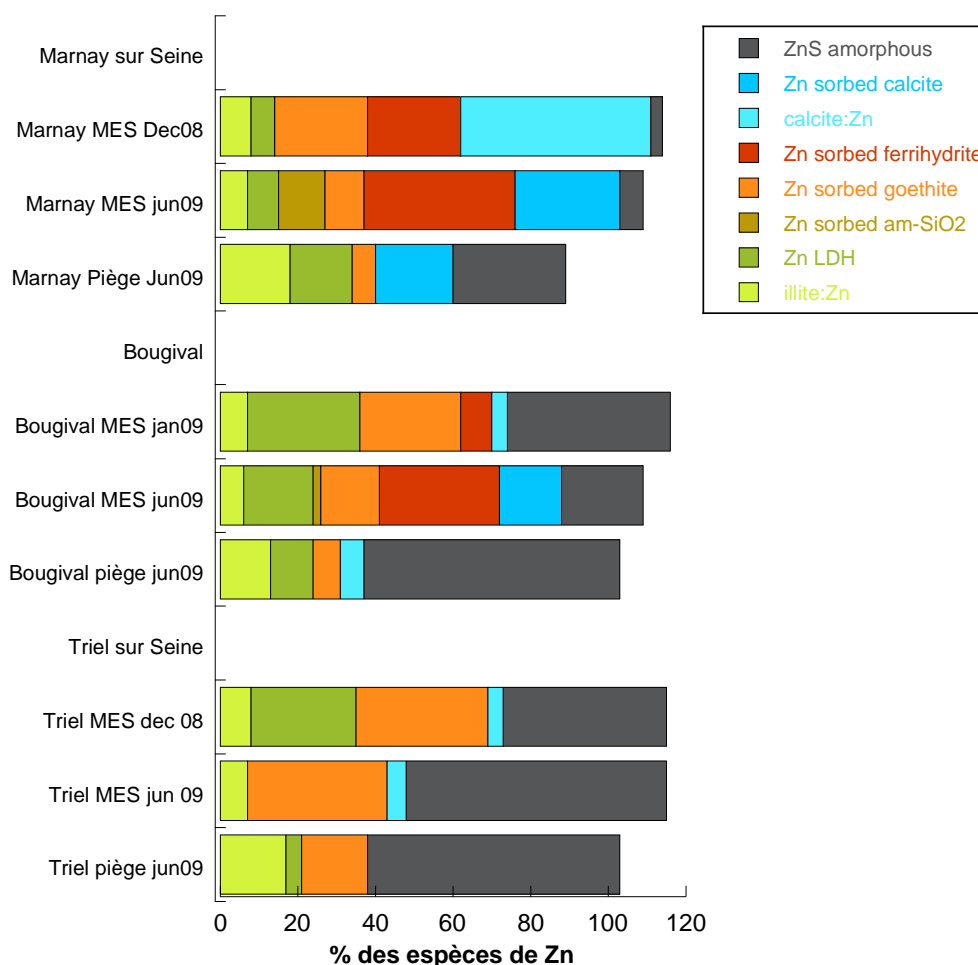


Figure 3. Spéciation du zinc obtenue par décomposition linéaire des spectres EXAFS au seuil K du Zn pour les échantillons de MES filtrées ou de pièges à sédiments prélevés aux trois points d'échantillonnage, en amont (Marnay sur Seine) et en aval de Paris (Bougival et Triel sur Seine), en hiver et en été 2009. La proportion de ZnS augmente significativement d'amont en aval en particulier en aval de Paris. En outre, la proportion de ZnS augmente significativement dans les pièges à sédiments en comparaison des MES filtrées.

Bien que l'origine de ces minéraux de type ZnS amorphe ou nanocristallin soit à l'heure actuelle mal contrainte en Seine, on peut supposer qu'ils se forment, pour partie, dans les conditions réductrices qui

règnent dans les sédiments de fond. Cette hypothèse est supportée par l'augmentation significative de la proportion de ZnS dans les pièges à sédiment, en comparaison de celle observée dans les MES prélevées à la même date sur le même site (Figures 2 et 3). Cette observation suggère en effet que des phases de type ZnS ont pu se former dans les pièges à sédiment au cours de leur déploiement sur une période de 1 mois. Ceci implique que des conditions anoxiques favorables à la sulfatoréduction ont pu s'établir rapidement sous la surface du dépôt, favorisant ainsi la diagénèse précoce des sédiments au sein même des pièges à sédiments. Bien que les cinétiques de ces processus nécessitent d'être mieux connues, les observations réalisées au cours de la présente étude suggèrent que la diagénèse précoce dans une faible épaisseur de sédiments de fond pourraient être à l'origine de changement majeurs de la spéciation du Zn conduisant à la formation de sulfures de Zn. Ces particules néoformées pourraient alors être remises en suspension au cours de la remobilisation de ces sédiments de fond, au cours de crues ou du passage des bateaux (e.g. Verney et al. 2007). Ainsi, même si des tendances saisonnières n'ont pour l'instant pas pu être mises en évidence par notre étude, des modifications possiblement rapides (quelques semaines) de la spéciation du Zn sont suggérées par nos résultats. Enfin une autre origine possible pour les particules de ZnS observées dans les MES de la Seine en aval de Paris pourrait être la vidange des bassins d'orage, qui pourrait provoquer un apport de particules issues du réseau d'assainissement de l'agglomération parisienne. En effet, même si, à notre connaissance de telles observations n'ont pour l'instant pas été publiées dans le cas de l'agglomération parisienne, des particules de type ZnS ont par exemple été mises en évidence dans le réseau d'assainissement de l'agglomération nancéenne (Houhou et al. 2009).

5 Conclusion et perspectives

Les résultats obtenus au cours de notre étude basée sur l'utilisation de la spectroscopie d'absorption X sur rayonnement synchrotron donnent des informations nouvelles sur les formes chimiques du zinc dans les matières en suspension dans la Seine. Ces résultats montrent en particulier que la spéciation du zinc dans les MES évolue de façon marquée d'amont en aval de Paris. La contribution des formes de Zn associées à la calcite, qui pourraient être interprétées comme une signature du fond géochimique en amont de Paris, diminue significativement en aval de Paris tandis que la proportion de phases réactives de type sulfures de Zn amorphes ou nanocristallins augmente fortement en aval de l'agglomération parisienne.

Bien que l'origine de ces phases solides de type sulfure soit encore mal connue dans la Seine, ces minéraux réduits de taille submicronique constituent potentiellement une source de zinc dissout dans la mesure où ils sont susceptibles de s'oxyder et de se dissoudre dans la colonne d'eau, même si leur oxydation est suffisamment lente pour qu'ils puissent être observées dans les MES, à condition que ces MES soient séchées et stockées hors de la présence d'oxygène. Mises en présence de sucs digestifs, la dissolution de ces particules serait très rapide. Les perspectives de ce travail s'orientent donc vers deux directions. La première concerne une meilleure compréhension de l'origine de ces particules. Cette question sera abordée au travers de l'étude de l'évolution de la spéciation des éléments métalliques Zn, Mn, Fe, Cu dans des pièges à sédiments déployés sur des périodes croissantes afin de mieux connaître les vitesses potentielles de formation de ces phases dans les sédiments de fond. La seconde direction d'étude concernera l'analyse de la réactivité de ces minéraux lors de la remobilisation de ces sédiments. Ces processus sont actuellement étudiés au laboratoire par notre équipe afin de préciser les conditions physicochimiques, en particulier l'oxygénation, qui peuvent conduire à une mise en solution des éléments métalliques lors de la remobilisation des sédiments.

6 References

- Béar, J.F. Reduction of the number of parameters in real time Rietveld refinement. **1990**, IUCr. Sat. Meeting Powder diffraction, Toulouse.
- Chen J.; Gaillardet, J.; Louvat, P. Zinc isotopes in the Seine river waters, France: A probe of anthropogenic contamination. *Environ. Sci. Technol.* **2008**, 42(17) 6494-6501.
- Chen J.; Gaillardet, J.; Louvat, P.; Huon, S. Zn isotopes in the suspended load of the Seine River, France: Isotopic variations and source determination. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2009**, 73(14), 4060-4076.
- Houhou, J.; Lartiges, B. S.; Montarges-Pelletier, E.; Sieliechi, J.; Ghanbaja, J.; Kohler, A. Sources, nature,

- and fate of heavy metal-bearing particles in the sewer system. *Sci. Total Environ.* **2009** 407, 6052-6062.
- Hochreutener R. Variations spatiales et saisonnières de la spéciation du manganèse dans les sédiments transportés par la Seine. Rapport de Master 2, UPMC. Sep **2010**.
- Juillot F., Morin G., Ildefonse Ph., Trainor T., Benedetti M., Galois L., Calas G. and Brown Jr. G.E., (2003) Occurrence of Zn/Al Hydrotalcite in Smelter-Impacted Soils from Northern France: Evidence from EXAFS Spectroscopy and Chemical Extractions. *American Mineralogist* **2003**, 88, 509-526.
- Juillot F., Morin G., Ildefonse P., Calas G., and Brown, Jr. G.E. EXAFS signature of structural Zn at trace levels in natural and synthetic trioctahedral 2:1 phyllosilicates. *American Mineralogist* **2006**, 91,1432-1441.
- Juillot F., C. Maréchal, M. Ponthieu, S. Cacaly, G. Morin, M. Benedetti, J.L. Hazemann, O. Proux, F. Guyot. Zn isotopic fractionation caused by sorption on goethite and 2-Lines ferrihydrite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **2008**, 72, 4886-4900.
- Juillot F., Maréchal C., Morin G., Jouvin D., Cacaly S., Telouk P., Benedetti M., Ildefonse P., Sutton S., Guyot F., Brown Jr. G.E. (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* **2011**, 75(9), 2295-2308.
- Meybeck M.; Horowitz A.J.; Grosbois C. The geochemistry of Seine River Basin particulate matter: distribution of an integrated metal pollution index. *Sci. Tot. Environ.* **2004**, 328, 219-236.
- Meybeck, M.; Lestel, L.; Bonté, P.; Moilleron, R.; Colin, J. L.; Rousselot, O.; Herve, D.; de Ponteves, C.; Grosbois, C.; Thevenot, D.R. Historical perspective of heavy metals contamination (Cd, Cr, Cu, Hg, Pb, Zn) in the Seine River basin (France) following a DPSIR approach (1950-2005). *Sci. Total Environ.* **2007**, 375, 204-231.
- Morin G., Juillot F., Ildefonse Ph., Samama J.-C., Brown G.E. Jr., Chevallier P. and Calas G. Mineralogy of lead in a soil developed over a Pb-mineralized sandstone (Ardèche, France) *American Mineralogist* **2001**, 86, 92-104.
- Priadi C. R. Caractérisation des phases porteuses : métaux particuliers en Seine. **2010**, Doctorat de l'Université Paris Sud Orsay (soutenu le 8 décembre 2010).
- Priadi, C.; Bourgeault, A.; Ayrault, S.; Gourlay-Francé, C.; Tusseau-Vuillemin, M.-H.; Bonté, P.; Mouchel, J.-M.; Spatio-temporal variability of solid, total dissolved and labile metal: passive vs discrete sampling evaluation in river metal partitioning. *J. Environ. Monitor.* **2011a**, 13, 1470-1479.
- Priadi C., Ayrault S., Pacini S., Bonté P. Urbanization impact on metal mobility in riverine suspended sediment: Role of metal oxides. *International Journal of Environmental Science and Technology*, **2011b**, 8 (1), 1-18.
- Priadi C., Le Pape P., Morin G., Ayrault S., Maillot F., Juillot F., Hochreutener R., Llorens I., Testemale D., Proux D., Brown Jr G. 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* **2012** (soumis).
- Verney, R; Deloffre, J.; Brun-Cottan, J.C.; Lafite, R. The effect of wave-induced turbulence on intertidal mudflats: Impact of boat traffic and wind. *Continental Shelf Research* **2007** 27, 594-612.
- Thévenot, D.R.; Moilleron, R.; Lestel, L.; Gromaire, M.C.; Rocher, V.; Cambier, P.; Bonte, P.; Colin, J-L.; de Ponteves, C.; Meybeck, M. Critical budget of metal sources and pathways in the Seine River basin (1994–2003) for Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb and Zn. *Sci. Total Environ.* **2007**, 375, 204-231.
- Thévenot. D.R. ; Lestel L. ; Tusseau-Vuillemin M.H. ; Gonzalez J.L. ; Meybeck M. ; Les métaux dans le bassin de la Seine. *Programme Interdisciplinaire de Recherche sur l'environnement de la Seine* **2009**, Agence de l' Eau Seine Normandie.