

## Spéciation et mobilité du phosphore dans les sédiments de la Seine

Guillaume Morin<sup>1</sup>, Alexandre Gélabert<sup>2</sup>, Mélanie Raimonet<sup>3</sup>, Eric Viollier<sup>2</sup>, Nicolas Martin<sup>1</sup>, Jessica Brest<sup>1</sup>, Delphine Vantelon<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Institut de Minéralogie, de Physique des Matériaux et de Cosmochimie, IMPMC, UMR 7590 CNRS, Sorbonne Université, IRD, MNHN, 4 place Jussieu, 75252 Paris Cedex 05.

<sup>2</sup>Institut de Physique du Globe de Paris, IPGP, UMR 7154, Université Paris Diderot, Sorbonne Paris Cité, 1 rue Jussieu, 75005 Paris.

<sup>3</sup>Milieus environnementaux, transferts et interactions dans les hydrosystèmes et les sols (METIS), UMR 7619 CNRS – UPMC – EPHE, 4 place Jussieu, 75252 Paris Cedex 05.

<sup>4</sup>Synchrotron SOLEIL, L'Orme des Merisiers Saint-Aubin, BP 48, 91192 Gif-sur-Yvette Cedex.

\* [guillaume.morin@upmc.fr](mailto:guillaume.morin@upmc.fr) ; [gelabert@ipgp.fr](mailto:gelabert@ipgp.fr)

### Résumé

*L'analyse quantitative de la spéciation du phosphore par décomposition linéaire des spectres XANES au seuil K de P suggère que le phosphore est majoritairement sous des formes minérales dans les sédiments de la Seine, à l'amont d'Achères, à La Frette-sur-Seine, ainsi qu'à l'aval, à Herblay. Bien que les solutions de décomposition linéaire ne soient pas uniques, le couplage avec les informations données par les microanalyses MEB-EDX et  $\mu$ XANES permet de proposer les interprétations suivantes en bon accord avec les données XANES « bulk ». L'hydroxyapatite semble être la forme dominante du phosphore (~25 – 55% du P total) et sa proportion décroît avec la profondeur, de 0 à 10 cm sous l'interface eau-sédiment. La vivianite (~22 à 40% du P total) est présente dès le premier centimètre du sédiment et sa proportion tend à augmenter en profondeur (10 cm) dans la carotte à l'amont d'Achères. Elle est plus abondante dans la carotte à l'aval d'Achères, sauf en profondeur (15 cm) où elle disparaît lorsque Fe(II) est majoritairement piégé dans la pyrite. Les formes adsorbées du phosphore semblent représenter le reste du phosphore bien qu'elles restent difficiles à distinguer des formes amorphes et organiques par l'analyse XANES au seul K de P. Le substrat dominant pour la sorption est la calcite, suivi par les oxyhydroxydes de fer, et en profondeur, les oxyhydroxydes d'aluminium ou les argiles. Les processus de diagenèse précoce, notamment la réduction de Fe(III) en Fe(II), sont actifs dès le premier centimètre et se traduisent par un relargage de P, Ca, Fe, qui est beaucoup plus marqué à l'aval d'Achères (jusqu'à 20 mg/L de P dans les eaux porales).*

### Points clefs

- ✓ *Le phosphore est essentiellement présent sous des formes minérales dans les sédiments de la Seine: hydroxyapatite, vivianite et phosphore adsorbé sur des phases minérales.*
- ✓ *Les formes adsorbées et éventuellement amorphes ou organiques représentent le reste du phosphore. Elles dominent lorsque la vivianite disparaît au profit de la pyrite en profondeur (15 cm) à l'aval d'Achères.*
- ✓ *Le relargage de P, Fe et Ca dans les eaux porales est beaucoup plus marqué à l'aval d'Achères.*

## 1. Introduction

La Seine est un système particulièrement pertinent pour évaluer les effets anthropiques sur les flux de phosphore car le cycle de cet élément dans le bassin de la Seine a été largement influencé par les intrants urbains et agricoles (Billen et al. 2001 ; Nemery et Garnier 2007). Du point de vue des mécanismes à l'œuvre, des études récentes ont mis en évidence l'importance des transferts aux interfaces eau-sédiment pour expliquer les concentrations de phosphore dissous dans la colonne d'eau (Vilmin et al., 2015). Cependant, la spéciation du phosphore dans les sédiments est encore peu prise en compte dans la modélisation des flux d'éléments nutritifs dans le bassin de la Seine (Thouvenot et al., 2007), principalement parce que ce paramètre complexe est encore mal documenté, si ce n'est en zone côtière (Andrieux et Aminot, 1997).

Dans ce contexte, nous avons débuté en 2016 l'analyse des formes chimiques du phosphore dans les sédiments de la Seine en amont et en aval de la station d'épuration Seine-Aval. Au-delà des effets des rejets, nous nous sommes particulièrement intéressés à la répartition des minéraux porteurs de phosphore dans la colonne sédimentaire afin d'évaluer les effets de la diagenèse précoce des sédiments sur les modifications de la spéciation du phosphore et de sa mobilité vers les eaux porales du sédiment.

Nos premiers résultats, obtenus en 2016 par microscopie électronique à balayage (MEB) couplées à l'analyse par spectrométrie de rayons X en dispersion d'énergie (EDX) et en 2017 par micro-spectroscopie d'absorption des rayons X sur rayonnement synchrotron ( $\mu$ -XAS), ont permis d'identifier les principales formes du phosphore dans les échantillons de carotte de sédiments (Morin et al. 2016 ; Martin et al. 2017). Ces résultats ont montré que le phosphore est sous forme de phosphate qui est, pour une part, incorporé dans l'apatite  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH},\text{F},\text{Cl})$  et la vivianite  $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , et pour une autre part, adsorbé sur des phases minérales et potentiellement associé à la matière organique et la biomasse microbienne.

Afin de compléter ces résultats de micro-analyses, nous avons entrepris de déterminer quantitativement les proportions des différentes formes du phosphore le long de carottes de sédiments. Pour cela, nous avons analysé les spectres d'absorption des rayons X au seuil K du phosphore d'échantillons centimétriques de sédiment échantillonnés en fonction de la profondeur en les ajustant par des combinaisons linéaires de spectres de composés de références. Cette approche, dont les résultats sont présentés dans ce rapport, permet de proposer une spéciation quantitative du phosphore dans les sédiments et de discuter les mécanismes possibles pouvant expliquer la mobilisation de cet élément vers les eaux porales lors de la diagenèse précoce des sédiments.

## 2. Matériels et Méthodes

### 2.1. Echantillons étudiés

Les échantillons étudiés sont décrits dans les rapports précédents (Morin et al. 2016 ; Martin et al. 2017). Ils sont issus de deux carottes de sédiments de fond collectées par l'IPGP en collaboration avec l'UMR METIS à La Frette-sur-Seine et à Herblay en octobre 2013, respectivement en amont et en aval de la station d'épuration des eaux usées Seine-Aval située à Achères. Ces carottes ont été échantillonnées en fonction de la profondeur comme suit : à La Frette-sur-Seine (en amont), H1 : 0-0,3 cm; H2 : 1-2 cm; H3 : 5 cm; H4 : 10cm ; à Herblay (en aval), B1 : 0-0,3 cm; B2 : 1cm; B3 : 5 cm; B4 : 15 cm. Les échantillons ont été séchés sous vide sous anoxie et conservés dans une boîte à gants du laboratoire IPGP. Certains de ces échantillons ont ensuite été transférés au laboratoire IMPMC dans un conteneur hermétique dans une boîte à gants et conservés en anoxie avant et pendant les analyses minéralogiques et spectroscopiques.

## 2.2. Analyses minéralogiques

La diffraction des rayons X sur poudre en cellule anoxique avec un diffractomètre X'pert Pro Panalytical indique que les sédiments étudiés sont constitués de quartz et calcite en grande quantité, accompagnés de feldspaths de type albite et orthose. La kaolinite est également présente en faible quantité dans l'échantillon en aval à 15 cm de profondeur.

Les minéraux porteurs de phosphore ont été identifiés et analysés par microscopie électronique à balayage couplée à une analyse par rayons X à dispersion d'énergie (MEB-EDX) avec un microscope Zeiss Gemini équipé d'un détecteur Bruker EDX à IMPMC sur des échantillons inclus dans une résine Mecaprex® et préparés sous forme de sections polies (Morin et al. 2016 ; Martin et al. 2017)

## 2.3. Analyses par spectroscopie d'absorption des rayons X sur rayonnement synchrotron

Les mesures XANES (X-ray Absorption Near-Edge Structure) au seuil K de P ont été réalisées sur la ligne LUCIA de SOLEIL en utilisant la 5e harmonique de l'onduleur, sur des échantillons de sédiments purs préparés sous forme de pastilles de 7 mm de diamètre. L'énergie a été calibrée à 2153 eV pour P(+V) dans échantillon d'apatite de référence. Toutes les mesures ont été effectuées sous vide dans un cryostat à azote liquide (80 K). Les spectres XANES ont été sommés et normalisés avec le code Athena® (Ravel and Newville, 2005).

Les spectres XANES ont été ajustés aux moindres carrés par combinaison linéaire de spectres de composés de référence à partir d'une large base de composé décrits dans le rapport précédent par Martin et al. (2017). Des spectres de référence additionnels pour l'ion phosphate adsorbé sur ferrihydrite et sur hydroxyde d'aluminium amorphe ont été fournis par D. Vantelon. Un spectre de l'ion phosphate adsorbé sur carbonate de calcium (Giguet-Covex C. et al. 2013) et un spectre de carbonate de calcium amorphe (Kim et al. 2015) ont été extrait de la base de données ESRF. L'intercalibration avec nos autres composés de référence indique une correction de -0.55 eV pour ces spectres par rapport à notre série de mesure. Les ajustements aux moindres carrés ont été réalisés à l'aide d'un algorithme de minimisation de type Levenberg – Marquardt implémenté dans un code adapté (Morin et al. 2003 ; Stetten et al. 2017).

Les spectres de référence ont été mesurés sur des échantillons dilués dans la cellulose pour obtenir environ 3%pds de P dans la pastille analysée (Martin et al. 2017), ceci afin de limiter l'auto-absorption en détection de fluorescence (Ravel and Newville, 2005). Cependant des différences entre les intensités de la raie d'absorption principale ont tout de même été observées entre les spectres des références les plus concentrées et les spectres des sédiments moins concentrés en P. Cet effet est particulièrement sensible au seuil K de P qui est à basse énergie. En l'absence de correction, cet effet conduit à sous-estimer les minéraux porteurs concentrés tels que l'apatite et la vivianite dans les combinaisons linéaires, par rapport à des références diluées de type phosphate adsorbé. Ceci explique que la proportion apparente de vivianite ait été sous-évaluée dans les analyses préliminaires des spectres « bulk » du rapport de Martin et al. (2017). Afin de corriger cet effet, le spectre expérimental de chaque sédiment a été corrigé par un paramètre empirique d'auto-absorption (Esa) tel que  $\mu_{cor} = (\mu_{exp})^{1+Esa}$ , qui reproduit empiriquement les effets de l'auto-absorption décrits par Ravel and Newville (2005) sur le XANES. Notre approche équivaut à corriger toutes les références par la même correction d'auto-absorption. La qualité des ajustements a été estimée par un paramètre de  $\chi^2$  réduit,  $\chi^2_R = N / (N - N_p) \sum [\mu_{exp} - \mu_{calc}]^2$ , où  $N_p$  est le nombre de composants d'ajustement et  $N$  est le nombre de paramètres indépendants correspondant à la plage d'énergie divisée par la largeur naturelle du niveau K de P rapportée par Krause et Oliver (1979). L'incertitude sur les composants de l'ajustement a été estimée par  $3 \times \sqrt{VAR(p) \chi^2_R}$ , où  $VAR(p)$  est la variance du paramètre  $p$  retournée par la routine Levenberg–Marquardt pour la valeur minimum de  $\chi^2_R$ .

## **2.4. Analyses chimiques des eaux porales**

Les eaux porales des sédiments ont été recueillies à l'aide de rhizons® insérés dans les carottes sur les 10 premiers centimètres des carottes avec un pas de 1cm et connectés à des ampoules à vide. Les échantillons ont ensuite été stockés dans une chambre froide (5° C). Les eaux interstitielles ont été analysées par ICP-AES et ICP-MS à IPGP, respectivement pour les éléments majeurs Na, Ca, K, Al, Mg, P, Si et S et les traces Fe, Li, Be, Cd, Sb, Pb, Cr, Mn, Co, Ni, Cu et Zn.

## **3. Résultats et Discussion**

### **3.1. Spéciation quantitative du phosphore en phase solide**

Les meilleurs ajustements des spectres XANES au seuil K de P des échantillons de sédiments (Figure 1 ; Tableau 1) ont été obtenus par des combinaisons linéaires des composantes suivantes : hydroxyapatite synthétique, vivianite synthétique, phosphate adsorbé sur ferrihydrite, phosphate adsorbé sur carbonate de calcium. La composante phosphate adsorbé sur hydroxyde d'aluminium amorphe, qui peut également être considéré comme un proxy pour les argiles, est nécessaire pour reproduire le spectre de l'échantillon Herblay-15cm.

Les résultats de la décomposition linéaire des spectres XANES reportés dans le Tableau 1 montrent que les minéraux phosphatés, hydroxyapatite et vivianite, représentent ~60 – 80% du phosphore total et dominant sur les formes adsorbées du phosphate, sauf dans l'échantillon Herblay-15cm dans lequel les minéraux phosphatés ne représentent que ~30% du phosphore total. Le reste du phosphore apparaît présent sous forme de phosphate adsorbé, difficile à distinguer des formes amorphes ou organiques. Les solutions d'ajustement les meilleures que nous puissions proposer à ce stade indiquent une adsorption du phosphate plutôt sur un carbonate de calcium, à priori la calcite, et de façon moins marquée, sur les oxyhydroxydes de fer et en profondeur sur les oxyhydroxydes d'aluminium ou les argiles.

La présence de phosphates de calcium (et fer) probablement amorphe était fortement suggérée par des micro-analyses XAS (Martin et al. 2017). Cependant la prise en compte de la référence de phosphate amorphe dans les ajustements des données XANES bulk indique des fractions minoritaires de ce type de composé, qui peut être confondu avec des contributions de type phosphate adsorbé.

Tableau 1. Résultats de l'analyse par décomposition linéaire des spectres d'absorption des rayons X au seuil K du phosphore pour les échantillons de sédiments des carottes de La Frette-Sur-Seine (Upstream WWTP) et Herblay (Downstream WWTP). La qualité de l'ajustement est estimée par un Chi2 réduit (Chi2R) ; les spectres sont corrigés de l'auto-absorption par un paramètre empirique (Esa) ; Les incertitudes sur le dernier chiffre des proportions des composantes de l'ajustement sont indiquées entre parenthèses (voir le texte). Les ajustements correspondants sont présentés en Figure 1. Les résultats normalisés sont présentés en Figure 3.

| Sample            | Hydroxy-apatite | Vivianite | PO <sub>4</sub> sorbed on CaCO <sub>3</sub> | PO <sub>4</sub> sorbed on Ferrihydrite | PO <sub>4</sub> sorbed on amorphous Al-hydroxide | Sum | Chi <sup>2</sup> <sub>R</sub> | Esa    |
|-------------------|-----------------|-----------|---|--|--|-----|-------------------------------|--------|
|                   | %               | %         | (%)   | (%)                                    | (%)  | (%) | (10 <sup>-3</sup> )           | a.u.   |
| La Frette 0-0.3cm | 54 (5)          | 25 (4)    | 12 (7)                                      | 9 (2)                                  | 0  | 101 | 2.4                           | -0.073 |
| La Frette 1-2 cm  | 37 (8)          | 22 (5)    | 24 (10)                                     | 19 (3)                                 | 0  | 102 | 4.6                           | -0.062 |
| La Frette 5 cm    | 42 (7)          | 23 (5)    | 24 (8)                                      | 14 (2)                                 | 0  | 103 | 3.5                           | -0.057 |
| La Frette 10 cm   | 30 (7)          | 36 (5)    | 26 (9)                                      | 10 (2)                                 | 0  | 102 | 3.5                           | -0.065 |
| Herblay 0-0.3 cm  | 35 (5)          | 30 (4)    | 15 (7)                                      | 20 (2)                                 | 0  | 100 | 2.3                           | -0.043 |
| Herblay 1 cm      | 26 (8)          | 40 (6)    | 24 (10)                                     | 12 (3)                                 | 0  | 102 | 5.0                           | -0.057 |
| Herblay 5 cm      | 37 (6)          | 33 (4)    | 21 (8)                                      | 12 (2)                                 | 0  | 102 | 3.0                           | -0.060 |
| Herblay 15 cm     | 27 (8)          | 0         | 27 (9)                                      | 9 (5)                                  | 37 (7)   | 101 | 4.6                           | -0.032 |

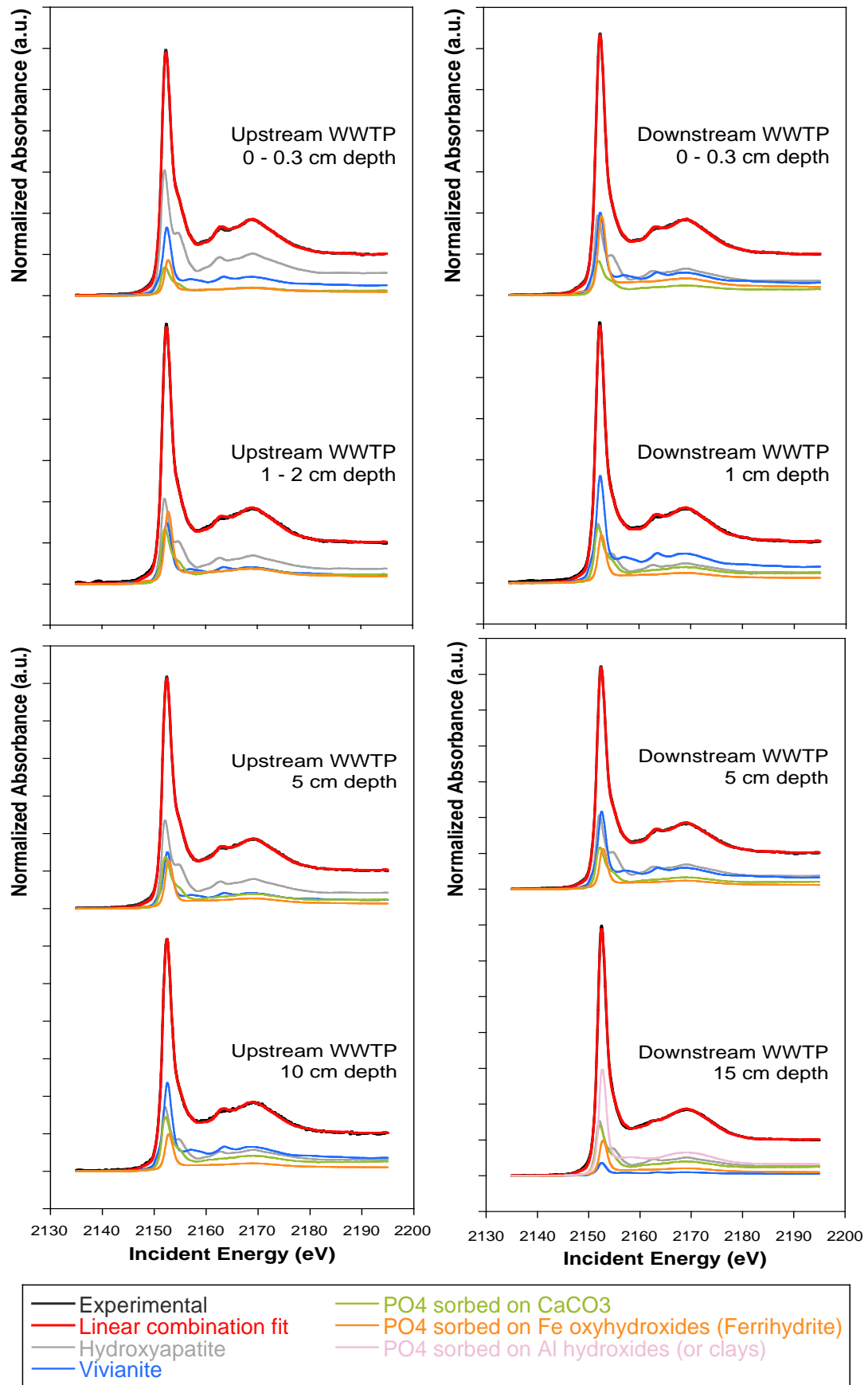


Figure 1. Analyse par décomposition linéaire des spectres d'absorption des rayons X au seuil K du phosphore pour les échantillons de sédiments des carottes de La Frette-Sur-Seine (Upstream WWTP) et Herblay (Downstream WWTP). Les proportions relatives des composantes de l'ajustement sont reportées dans le Tableau 1 et dans la Figure 2.

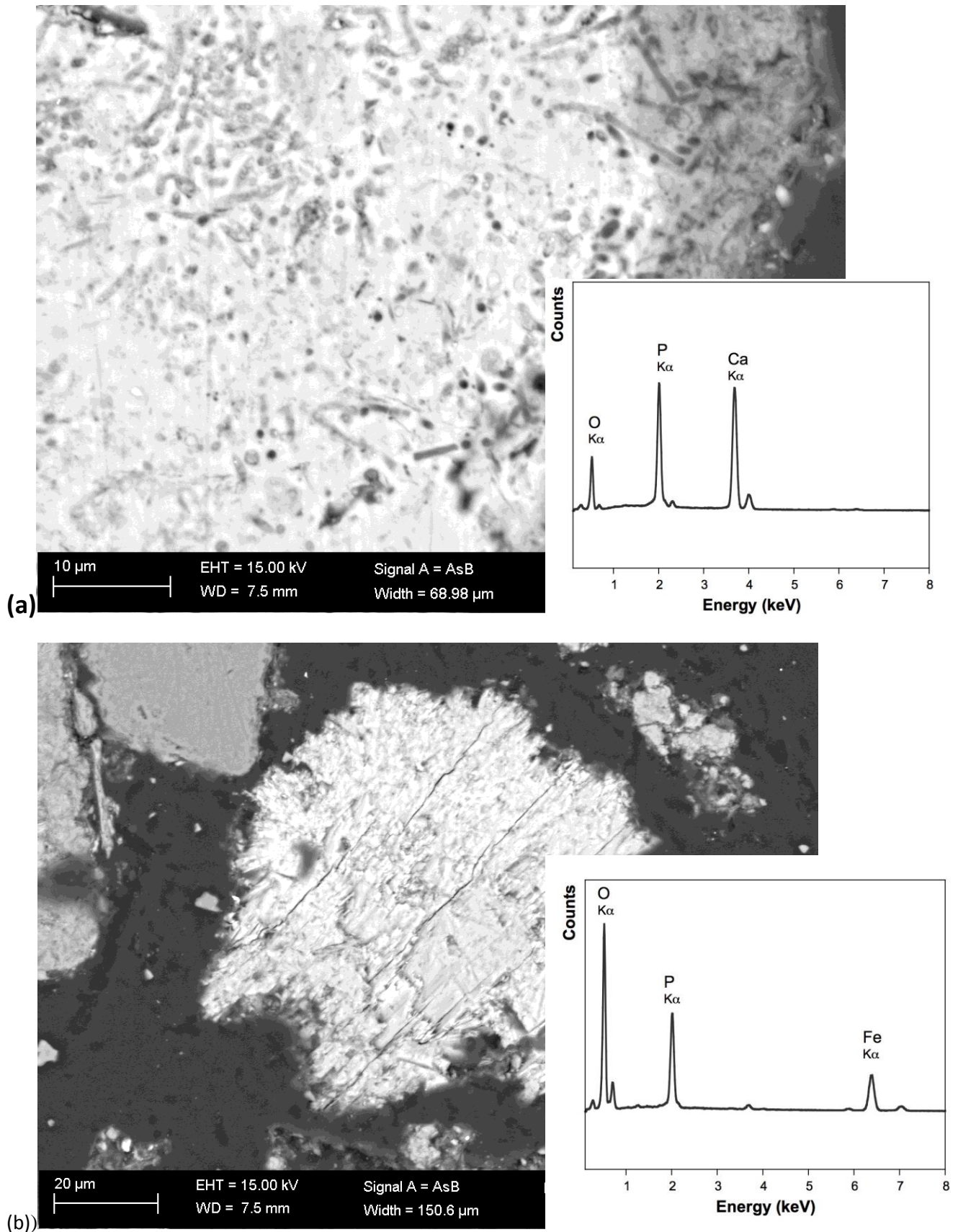


Figure 2. Images MEB et analyses EDX de (a) un grain d'apatite ayant emprisonné des reliques bactériennes pendant sa croissance et (b) un grain massif de vivianite, dans l'échantillon La Frette-su-Seine 0-0.3cm.

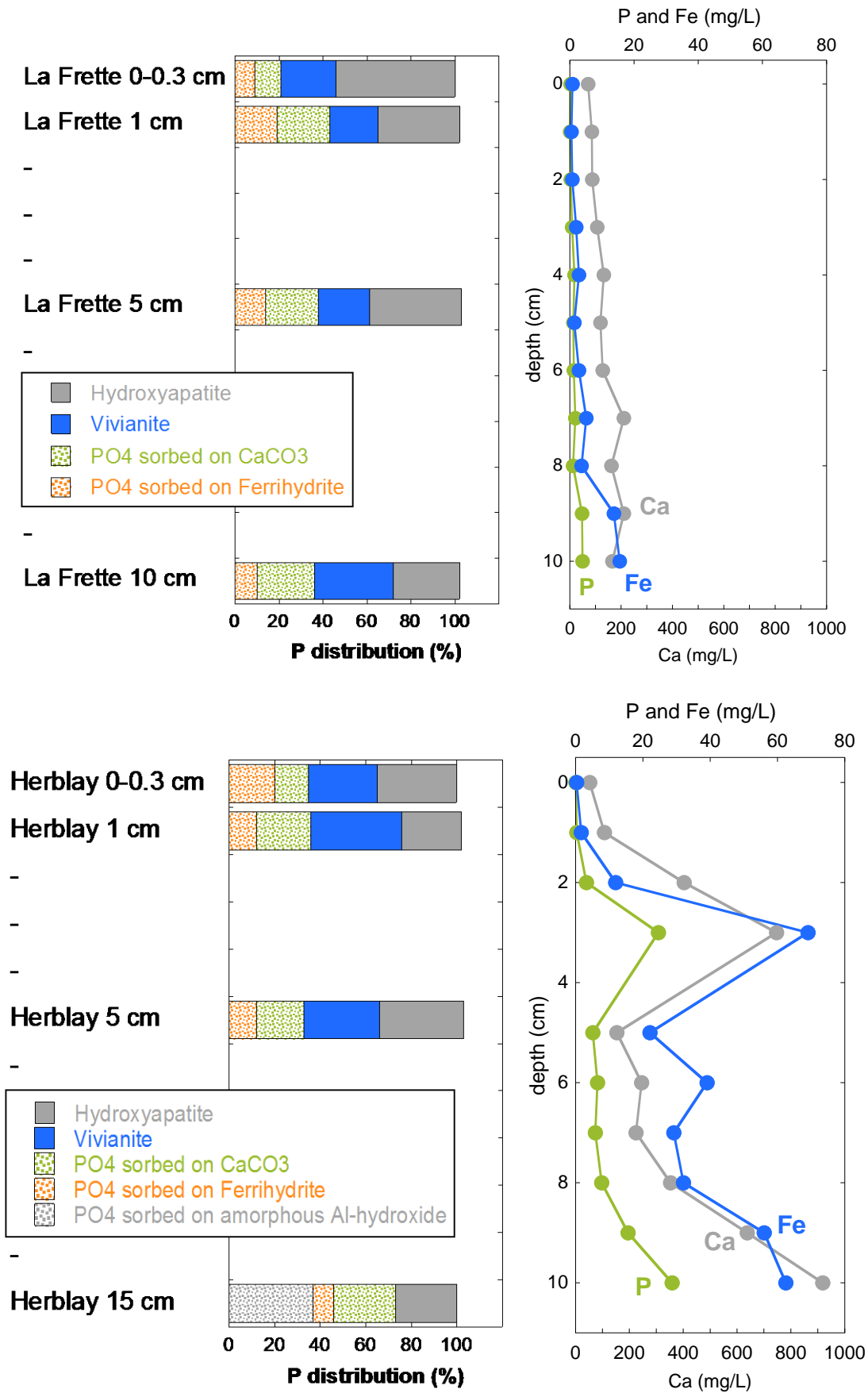


Figure 3. Spéciation du phosphore dans les carottes sédimentaires de La Frette-Sur-Seine (Upstream WWTP)(en haut) et Herblay (Downstream WWTP)(en bas), mise en regard des concentrations en Ca, P et Fe dans les eaux porales du sédiment. Les données de spéciation ont été obtenues par analyse XANES au seuil K du phosphore comme cela est détaillé dans la Figure 1 et le Tableau 1.



De même, la prise en compte de composantes organiques (acide phytique, biomasse microbienne) n'améliore pas les ajustements et donne une proportion < 10% pour ces composantes organiques du phosphore. Ceci étant, cela n'exclut pas leur présence dans la mesure où des décompositions donnant la même qualité d'ajustement sont obtenues en incluant des contributions minoritaires de ces composantes.

Le caractère peu discriminant des spectres au seuil K de P pour les composés mal cristallisés ou les complexes de surface du phosphate donne ici les limites de l'interprétation de ces données par décomposition linéaire. Les solutions d'ajustement proposées dans la présente étude correspondent donc aux meilleures solutions pour les spectres des sédiments de Seine, en utilisant le minimum de composantes. Elles permettent de donner une première vision de l'importance des phases majoritaires, notamment cristallines, et restent discutables concernant le choix des composantes adsorbées.

Au sein des minéraux phosphatés, l'hydroxyapatite domine la spéciation du phosphore avec (~25 – 55% du P total). Les ajustements obtenus avec des hydroxyapatites sont meilleurs qu'avec des fluorapatites ce qui indique que la composante apatite est majoritairement de type hydroxyapatite. Ceci est en accord avec les observations MEB-EDX (Morin et al. 2016) et  $\mu$ XANES (Martin et al. 2017) qui montrent l'abondance de grains d'apatite aux morphologies très variées et non-automorphes possiblement d'origine biologique. La Figure 3a montre un exemple d'un grain d'apatite probablement d'origine biologique, qui présente de nombreuses reliques de cellules bactériennes enchâssées dans le minéral. Observée dans l'échantillon LaFrette-0-0.3cm, cette apatite pourrait avoir été directement déposée depuis la colonne d'eau. La proportion de phosphore sous forme d'hydroxyapatite tend à diminuer avec la profondeur, notamment à l'amont d'Achères (La Frette-sur-Seine), tandis que le profil semble double au niveau de l'aval d'Achères (Herblay) avec deux niveaux plus marqués par l'hydroxyapatite à 0 et 5cm, et des niveaux plus pauvres en dessous.

La vivianite est détectée par MEB-EDX (Morin et al. 2016),  $\mu$ XAS (Martin et al. 2017) dès le premier centimètre sous l'interface eau sédiment, ce que confirme l'analyse XANES (Figures 1 et 3, Tableau 1). Elle traduit la mise en place de processus de diagenèse précoce tels que la réduction de Fe(III) en Fe(II). Les grains de vivianite observés dans le premier centimètre du sédiment peuvent être massifs, comme le montre la Figure 2b. La décomposition linéaire des spectres XANES (Tableau 1, Figures 1 et 3) indique que la vivianite représente ~22 à 40% du P total. La proportion de P sous forme de vivianite tend à augmenter en profondeur (La Frette - 10 cm) en amont d'Achères. Cette proportion augmente significativement à l'aval d'Achères sauf dans l'échantillon profond (Herblay - 15 cm) où la vivianite disparaît. Ces résultats confirment et précisent les observations qualitatives obtenues précédemment par MEB-EDX sur les mêmes échantillons (Morin et al. 2016). L'absence de vivianite dans Herblay - 15 cm est expliquée par le piégeage de Fe(II) dans la pyrite (Morin et al. 2016).

Les formes de type phosphate adsorbé sont dominées par l'adsorption sur un carbonate de calcium (12 – 23 % de P total), à priori la calcite au vu de la composition minéralogique des sédiments. La proportion de P sous cette forme évolue peu avec la profondeur et la localisation, si ce n'est une tendance à augmenter avec la profondeur. La proportion de P sous forme de phosphate adsorbé sur des oxyhydroxydes de fer est minoritaire (9 - 20% de P total) a tendance à diminuer légèrement avec la profondeur sans pour autant disparaître, tandis que la ferriréduction est exprimée par la présence de vivianite. La composante de phosphate adsorbé sur les phases alumineuses ou argileuse est fortement exprimée, au détriment de la vivianite à l'aval dans la zone sulfato-réductrice, échantillon Herblay – 15 cm.

### 3.1. Spéciation en phase solide et mobilité du phosphore dans les eaux porales.

L'analyse des eaux porales montre un fort relargage de phosphore (jusqu'à 20 mg/L) dans l'eau porale du sédiment à l'aval d'Achères, corrélé à un relargage de fer et de calcium (Figure 3). Le profil observé est double avec deux minima à 0 et 5 cm et deux maxima à 4 et 10 cm. Le relargage de phosphore est environ 5 fois plus faible en amont d'Achères et intervient surtout en profondeur (10 cm).

Cette différence très marquée entre l'amont et l'aval d'Achères pourrait être interprétée comme étant dû à une augmentation de la minéralisation de la matière organique et biologique détritique en aval. Ceci étant, notre analyse quantitative par XANES suggère que la proportion de phosphore organique est faible (< 10 %).

Il est néanmoins envisageable que cette fraction minoritaire puisse participer comme source de phosphore vers les eaux porales lors de la respiration microbienne.

En outre, la proportion d'apatite a tendance à décroître avec la profondeur, notamment à l'amont d'Achères, tandis que le profil à l'aval d'Achères semble être double, avec deux niveaux riches en apatite à 0 et 5 cm et une diminution en dessous de chacun de ces niveaux. Ces évolutions pourraient être mises en parallèle avec la libération de P et Ca dans les eaux porales, qui augmente avec la profondeur à l'amont d'Achères et qui présente également un double profil à l'aval d'Achères. Ceci pourrait suggérer que l'apatite constitue également une source possible de phosphore pour la remobilisation de cet élément vers les eaux porales. Les processus mis en jeu restent cependant à rechercher.

Des formes de phosphore de type polyphosphates accumulés dans des microorganismes benthiques pourraient également participer au relargage de phosphore dans les eaux porales du sédiment lors de leur dépôt, comme cela a été décrit récemment dans le lac Pavin (Cosmidis et al. 2014). L'analyse XANES au seuil K de P pour des composés de références de ce type sera nécessaire pour conclure sur leur rôle éventuel dans la libération du phosphore dans les eaux porales.

Enfin, la dissolution réductive des oxyhydroxydes de fer contribue également à la libération du phosphate adsorbé. A cet égard, la formation de vivianite apparaît comme un processus retardant le relargage de phosphore dans les eaux porales dans la mesure où cette phase se forme dans le sédiment (Taylor et al. 2008), voire même dans la colonne d'eau lorsque celle-ci est anoxique, très riche en fer et phosphate comme dans le lac Pavin (Cosmidis et al., 2014). Elle est également un porteur majeur du phosphore dans certains sédiments côtiers pauvres en sulfures (Egger et al. 2015)

Une meilleure compréhension de ces processus de relargage est indispensable pour mieux évaluer la réactivité du P stocké dans les sédiments. En effet, la libération de phosphore par les sédiments au cours de la diagenèse précoce a été reconnue comme un contrôle important sur la qualité de l'eau dans les systèmes d'eau douce (Taylor et al, 2008 ; Rothe et al., 2014). Dans ce contexte, les résultats obtenus constituent une base quantitative pour tenter d'implémenter une modélisation géochimique de la solubilité du phosphore dans les eaux porales.

## Bibliographie

- Andrieux, F., Aminot, A. (1997). A two-year survey of phosphorus speciation in the sediments of the Bay of Seine (France). *Continental Shelf Research*, 17(10), 1229-1245.
- Billen, G., Garnier, J., Ficht, A., Cun, C. (2001). Modeling the response of water quality in the Seine river estuary to human activity in its watershed over the last 50 years. *Estuaries* 24, 977-993.
- Cosmidis, J., Benzerara, K., Morin, G., Busigny, V., Lebeau, O., Jezequel, D., Noël, V., Dublet, G., Othmane, G. (2014). Biomineralization of iron-phosphates in the water column of Lake Pavin (Massif Central, France). *Geochimica et Cosmochimica Acta* 126, 78-96.
- Egger, M., Jilbert, T., Behrends, T., Rivard, C., Slomp, C. P. (2015) Vivianite is a major sink for phosphorus in methanogenic coastal surface sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 169, 217-235
- Giguet-Covex, C., Poulencard, J., E. Chalmin, Arnaud F. Rivard C., Jenny J.-P., Dorioz J.-M. (2013) XANES spectroscopy as a tool to trace phosphorus transformation during soil genesis and mountain ecosystem development from lake sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 118, 129-147.
- Kim, B., Gautier, M., Rivard, C., Sanglar, C., Michel, P., Gourdon, R. (2015). Effect of Aging on Phosphorus Speciation in Surface Deposit of a Vertical Flow Constructed Wetland. *Environ Sci. Technol.* 49, 4903–4910.
- Krause M. O. and Oliver J. H. (1979) Natural widths of atomic K and L levels, Ka X-ray lines and several KLL Auger lines. *J. Phys. Chem. Ref. Data* 8, 329–338.

Morin, G., Juillot, F., Casiot, C., Bruneel, O., Personné, J-C., Elbaz-Poulichet, F., Leblanc, M., Idefonse Ph., Calas G. (2003) Bacterial formation of tooeleite and mixed arsenic(III) or arsenic(V)-iron(III) gels in the Carnoulès acid mine drainage, France. A XANES, XRD and SEM study. *Environmental Science and Technology* 37, 1705-1712.

Morin, G., Martin, N., Gélabert, A., Viollier, E., Raimonet, M., Brest J. (2016) Minéralogie du phosphore dans les sédiments de la Seine. PIREN-Seine – phase VII – rapport 2016

Martin, N., Brest, J., Gélabert, A., Viollier, E., Vantelon, D., Raimonet, M., Morin, G. (2017). Analyse spectroscopique des porteurs du phosphore dans les sédiments de la Seine. PIREN-Seine – phase VII – rapport 2017

Némery, J., Garnier, J. (2007). Origin and fate of phosphorus in the Seine watershed (France): Agricultural and hydrographic P budgets. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*, 112(G3).

Ravel, B., Newville, M. (2005) ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT. *Journal of Synchrotron Radiation* 12, 537-541.

Rothe, M., Frederich, T., Eder, M., Kleeberg, A., & Hupfer, M. (2014). Evidence for vivianite formation and its contribution to long-term phosphorus retention in a recent lake sediment: a novel analytical approach. *Biogeosciences*, 11(18), 5169- 5180.

Stetten, L., Mangeret, A., Brest, J., Seder-Colomina, M., Le Pape, P., Ikogou, M., Zeyen, N., Thouvenot, A., Julien, A., Alcalde, G., Reyss, J.L., Bombled, B., Rabouille, C., Olivi, L., Proux, O., Cazala, C., Morin, G. (2017). Geochemical control on the reduction of U(VI) to mononuclear U(IV) species in lacustrine sediment. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 222, 171-186.

Taylor, K. G., Hudson-Edwards, K. A., Bennett, A. J., & Vishnyakov, V. (2008). Early diagenetic vivianite  $[\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}]$  in a contaminated freshwater sediment and insights into zinc uptake: A  $\mu$ -EXAFS,  $\mu$ -XANES and Raman study. *Applied Geochemistry*, 23(6), 1623-1633.

Thouvenot, M., Billen, G., Garnier, J. (2007). Modelling nutrient exchange at the sediment-water interface of river systems. *Journal of Hydrology* 341, 55-78.

Vilmin, L., Aissa-Grouz, N., Garnier, J., Billen, G., Mouchel, J-M, Poulin, M., Flipo, N. (2015). Impact of hydro-sedimentary processes on the dynamics of soluble reactive phosphorus in the Seine River. *Biogeochemistry* 122, 229-25.