



**HAL**  
open science

# Physico-chimie des matières en suspension de la Moselle et de ses affluents

Caroline Duriez

► **To cite this version:**

Caroline Duriez. Physico-chimie des matières en suspension de la Moselle et de ses affluents. Autre. Institut National Polytechnique de Lorraine, 2010. Français. NNT : 2010INPL056N . tel-01748839

**HAL Id: tel-01748839**

**<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01748839>**

Submitted on 29 Mar 2018

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



## AVERTISSEMENT

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

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

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

Contact : [ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr](mailto:ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr)

## LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

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

[http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg\\_droi.php](http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php)

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

Laboratoire Environnement  
et Minéralurgie  
UMR-CNRS 7569

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE  
ÉCOLE DOCTORALE  
Sciences et Ingénierie des Ressources, Procédés, Produits et  
Environnement  
Laboratoire Environnement et Minéralurgie

## THÈSE

Présentée et soutenue publiquement le 04/11/2010  
pour l'obtention du grade de Docteur de l'INPL

**Spécialité : Géosciences**

par

Caroline DURIEZ

# Physico-chimie des matières en suspension de la Moselle et de ses affluents

**Directeur de thèse :** Laurent Michot DR2 CNRS LEM (Vandoeuvre)  
**Co-directrice de thèse :** Emmanuelle Montargès-Pelletier CR1 CNRS LEM (Vandoeuvre)

**Composition du jury :**

*Président du jury :* Fabien THOMAS DR CNRS LEM (Vandoeuvre)  
*Rapporteurs :* Françoise ELBAZ POULICHET DR CNRS Hydrosiences (Montpellier)  
Cécile QUANTIN Pr-UPS IDES université Paris sud XI (Orsay)  
*Examineurs :* Delphine VANTELON Ingénieur Synchrotron SOLEIL







Laboratoire Environnement  
et Minéralurgie  
UMR-CNRS 7569

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE  
ÉCOLE DOCTORALE  
Sciences et Ingénierie des Ressources, Procédés, Produits et  
Environnement  
Laboratoire Environnement et Minéralurgie

## THÈSE

Présentée et soutenue publiquement le 04/11/2010  
pour l'obtention du grade de Docteur de l'INPL

**Spécialité : Géosciences**

par

Caroline DURIEZ

# Physico-chimie des matières en suspension de la Moselle et de ses affluents

**Directeur de thèse :** Laurent Michot DR2 CNRS LEM (Vandoeuvre)  
**Co-directrice de thèse :** Emmanuelle Montargès-Pelletier CR1 CNRS LEM (Vandoeuvre)

**Composition du jury :**

<i>Président du jury :</i>	Fabien THOMAS	DR CNRS	LEM (Vandoeuvre)
<i>Rapporteurs :</i>	Françoise ELBAZ POULICHET	DR CNRS	Hydrosciences (Montpellier)
	Cécile QUANTIN	Pr-UPS	IDES université Paris sud XI (Orsay)
<i>Examineurs :</i>	Delphine VANTELON	Ingénieur	Synchrotron SOLEIL





## RESUME

Afin de caractériser la physico-chimie des matières en suspension de la Moselle et de ses affluents, ce travail s'est appuyé sur une approche géochimique et minéralogique. Notre étude s'est concentrée sur l'analyse des polluants dans les compartiments dissous et particulaire. Ces études ont notamment permis de déterminer (i) la composition des constituants inorganiques dans les particules et colloïdes du milieu aquatique de la Moselle et d'un de ses affluents : la Fensch, (ii) l'évolution des contributions inorganiques le long de la Moselle et de la Fensch ainsi que leur transfert à la confluence Fensch-Moselle, tout en déterminant les sources principales de contamination, (iii) les associations organo-minérales et l'organisation des agrégats présents et (iv) d'étudier la spéciation de certains éléments par des microanalyses. Ce travail a ainsi permis de mettre en évidence l'importance des matières en suspension, souvent négligées par rapport aux autres compartiments Eau et Sédiments.

Mots clés : minéralogie, micropolluants inorganiques, matières en suspension, rejets, agrégats, microscopie.

## ABSTRACT

This work uses geochemical and mineralogical approaches to characterize physical and chemical properties of suspended solids in the Moselle and its tributaries. The study focused on analyzing the pollutants in dissolved and particulate compartments. This allowed (i) the identification of inorganic components composition in particles and colloids in the aquatic environment of the Moselle and one of its tributaries: the Fensch, (ii) the determination of the evolution of inorganic contributions along Moselle and the Fensch and their transfer to the confluence Fensch-Moselle in addition to the determination of main contamination sources, (iii) the identification of organo-mineral associations and the determination of the organization of aggregates, (iv) the analysis of the speciation of some elements by microanalysis. This work highlighted the importance of studying suspended solids that are often neglected compared to water and sediments compartments.

Keywords: mineralogy, inorganic micropollutants, suspended solids, discharge, aggregates, microscopy.



# Remerciements

« **Faire une thèse** » c'est une échappée solitaire dans une galaxie remplie, tout d'abord, de feux d'artifice (recherche de sujet, de laboratoire, recherche bibliographique...), de trous noirs (questions existentielles, doutes) et de satellites (prélèvements, expériences, rencontres). Ensuite, elle abrite une multitude de planètes. Ces dernières sont essentielles au bon fonctionnement de la thèse. Elles englobent, dans un premier temps, une équipe de recherche et toutes les personnes en attraction. Et, dans un second temps, tout ce qui fait ce que je suis aujourd'hui. Enfin, cette galaxie ne serait exister sans un soleil. Celui-ci a grandi au fil de ces 3 ans (et quelques longs mois) et aujourd'hui je vous le présente : mon sujet de thèse.

Vous allez, ici, commencer sa lecture. De mon côté, c'est par ces remerciements que j'en termine la rédaction. Il m'est difficile d'énumérer, sans en oublier, toutes les personnes qui ont, de près ou de loin, eu une importance dans cette galaxie alors d'avance je leur dis « **Merci !** ».

Les travaux présentés au cours de cette étude, ont été réalisés au laboratoire Environnement et Minéralurgie de l'Unité Mixte de Recherche 7569 LEM. Je tiens à remercier vivement Messieurs Jacques Yvon et Fabien Thomas de m'avoir accueillie au sein de leur laboratoire.

Merci à Laurent Michot d'avoir accepté d'être directeur de cette thèse et de m'avoir accompagnée dans le micro-monde de la microscopie X. Merci à Emmanuelle Montargès-Pelletier qui, en tant que co-directrice de thèse, m'a encadrée au cours de ces trois années. Je la remercie particulièrement pour ses conseils et critiques avisés, pour m'avoir fait découvrir les plaisirs des shifts réalisés au synchrotron et pour la confiance et l'autonomie qu'elle m'a accordée.

Je remercie vivement Madame Françoise Elbaz-Poulichet et Madame Cécile Quantin d'avoir accepté d'examiner ce travail de thèse en tant que rapporteur et de faire partie de ce jury.

Merci aussi à Delphine Vantelon et Fabien Thomas d'avoir accepté de jauger la qualité de ce travail et de faire partie de ce jury.

Je remercie aussi l'école doctorale RP2E. Tout particulièrement, Monsieur Michel Buèz et Madame Françoise Homand pour m'avoir permis d'assister aux réunions de l'école doctorale et ainsi de représenter les doctorants.

*Je remercie sincèrement tous les Lémzien(ne)s pour leur accueil, leur convivialité et leur bonne humeur qui m'ont fait passer ces trois années (et quelques mois) dans une ambiance TRÈS agréable. Ce serait mentir si je m'arrêtais à ces quelques mots. En effet, vous avez fondé, avec notamment vos mots d'encouragements, les multiples discussions, accompagnés ou non d'un café BiO – commerce équitable et/ou de viennoiseries, vos sourires, etc, un pilier très important qui m'a permis de me reposer sur vous de temps en temps et de rebondir rapidement après chaque obstacle.*

*A Jaafar Ghanbaja, Alain Kholer et le Service Commun de Microscopies Electroniques et de Microanalyses pour avoir fait les analyses avec moi et aussi pour les diverses discussions scientifiques ainsi que leur accueil. Un merci tout particulier à Jaafar qui m'a fait découvrir et aimé le micro monde de la microscopie.*

*Aux Gédéuzérien(ne)s particulièrement Pierre Faure, Mansuy Laurence, Aurélien Randy, Laurent Jeanneau, Coralie Biache et Pascale Blanchart pour m'avoir divertie et soutenue lors des longues heures d'ultrafiltration.*

*Aux thésards et post-doctorants Camille, Rime, Christian, Catalina, Jenny, Coralie, Pascale, Laurent, Christelle, Noémie, Erwan, Marie-Eve, Guillaume, Jamil, Estelle, Jean-Pierre. Et aux assoiffés Clément et Thibault, qui vont enfin être récompensés de leur soutien et amitié auxquels je tiens beaucoup.*

*Merci à Héléne, Laetitia, Lucie, Séb et Julien, « les experts microbiologistes d'à côté » que vous pouvez retrouver tous les jours sur Nancy<sub>LCPME</sub> à partir de 19H.*

*Je tiens à remercier ceux avec lesquels j'ai eu le bonheur (que j'espère partager !) d'occuper mon bureau. Tout d'abord à toi Jamil qui m'a fait découvrir la vie d'un thésard au sein du labo et les us libanaise. Toi, Christian pour toutes ces heures de papotages, de rires et pour tant de choses encore que je pourrais réécrire une thèse ! Et enfin, toi Noémie qui m'a supportée pendant mes heures de rédaction.*

*A tous ceux qui font vivre le labo et qui m'ont apporté un sourire, une aide, un regard, une attention, le partage d'une réflexion, d'un prélèvement, d'une analyse, pour le chargement ou conseil avec le camion, le soutien lors des heures de filtration, les pauses café et les multiples histoires de cafet etc.*

*Je n'aurais pas pu terminer ma thèse sans vous, « **ma grande famille** ». Alors **MERCI***

*A mes frères et à leur famille qui m'ont soutenue, même quand j'étais de mauvaise humeur ou entrain de faire la tête, d'avoir partagé avec moi un parcours de golf, des promenades en VTT (avec des montées à nous couper le souffle), des apéros bien arrosés, pour être venu visiter mon petit monde d'expatrié et tant de choses ! Merci de me ramener à l'essentiel chaque jour.*

*A mes rayons de soleil (Coco, Lulu, Vava et Lolo) pour leurs câlins, leurs regards, leurs Amours et leurs rires entre 2 trajets.*

*A mes Amies de Montpellier, 3 belles et intelligentes thésardes qui m'ont aidée et soutenue depuis le début, aussi bien dans ma recherche de thèse, lors des différentes étapes de la thèse et aujourd'hui encore. Et parce que thésarde rime avec fêtarde, je les remercie pour tous ces moments passés à leurs côtés et pour tous ces paysages que l'on découvre à chaque retrouvaille.*

*Aux Merveilleuses et somptueuses Cows (Aude, Florence et Anne-Valérie) ainsi que leurs petits bouts (Lilian, Timéo, Jeanne Adèle, Anna et Raphaël) qui, par leurs sourires, leurs conneries, leurs rires, leurs encouragements... (et j'en passe... il y a des fois, il faut savoir se taire...) m'ont permis de tenir le coup et d'afficher toujours un sourire.*

*A mes amis de Ch'nord. qui ont, malgré les coups de fils ou les visites rapides et rares, sont toujours là. Spécialement, Pitchou et Ludo pour votre patience, votre sourire et humour, les sorties sportives, que ce soit du coude ou non, les coups de fil etc. Sandrine, Loulou, Camille et Marie pour être toujours là. Les potos audomarois et calaisiens pour les soirées (jeux et autres, pas besoin de détails... ce n'est pas bon pour mon image) et les discussions sur le présent, l'avenir, les différents mecs – filles, etc.*

*A mes amis de Strasbourg (les MSTsiens) avec qui je partage la même passion et la même fougue pour la protection de notre terre. Attention, j'arrive pour un tour de France !*

*Un merci tout particulier pour Seb Bonnot, Camille, Lucie et Rjme pour m'avoir hébergée royalement et soutenue dans mes déboires.*

*A Julien et Camille pour les traductions et leurs photos d'Australie qui m'ont fait voyager de mon bureau.*

*A André Démaret pour avoir corrigé mes nombreuses fautes d'inattention et d'être venu m'apporter les corrections en mains propres.*

*A toi, Delépine.*

*Ces remerciements ne peuvent s'achever, sans une pensée pour mes premiers fans: ma mère (aussi correctrice des fautes d'orthographe de cette thèse !) et mon père. Leur présence et leurs encouragements sont pour moi des piliers fondateurs de ce que je suis et de ce que je fais.*

*Ces quelques lignes ou quelques mots pour chacun de vous sont malheureusement très succinctes. Ma pensée et mes remerciements à votre égard vont bien au delà.*





*« Vivre dans le monde sans en explorer le sens est  
comme errer dans une grande bibliothèque  
sans en toucher les livres »*

*Manly P. Hall*



## **Abbreviations:**

**CAVF** : Communauté d'Agglomération du Val de Fensch

**Corg** : Carbone organique

**COD** : Carbone Organique Dissous

**DCE** : Directive Cadre sur l'Eau

**DRX** : Diffraction Ray-X

**Fc** : Facteur de contribution

**μFTIR** : micro Fourier Transform Interferometer

**G2R** : Laboratoire Géologie et Gestion des Ressources Minérales

**HAP** : Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques

**LEM** : Laboratoire Environnement et Minéralurgie

**LOD** : Limites de détection

**MEB** : Microscope Electronique à Balayage

**MES** : Matières en Suspension

**MET** : Microscope Electronique à Transmission

**MO** : Matière Organique

**SARM** : Service d'Analyse des Roches et des Minéraux

**SIERM** : Système d'Information sur l'Eau Rhin-Meuse

**STEM** : Scanning Transmission Electron Microscope

**STXM** : Scanning Transmission X-ray Microscope

**ZAM** : Zone Atelier Moselle



<b>RESUME</b> .....	<b>8</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>8</b>
<b>Abbreviations:</b> .....	<b>17</b>
<b>INTRODUCTION</b> .....	<b>31</b>
<b>I. Matières en suspension, particules et colloïdes</b> .....	<b>31</b>
<b>1. Origine des MES</b> .....	<b>31</b>
<b>2. Particules et colloïdes</b> .....	<b>32</b>
<b>II. Le bassin de la Moselle</b> .....	<b>37</b>
<b>1. Géographie, géologie et hydrologie</b> .....	<b>37</b>
<b>2. Historique de l'industrialisation de la vallée de la Moselle</b> .....	<b>39</b>
<b>3. Qualité physico-chimique de la Moselle et de ses affluents :</b> .....	<b>40</b>
<b>III. OBJECTIFS DE L'ÉTUDE</b> .....	<b>43</b>
<b>PARTIE II : Méthodologie et techniques analytiques</b> .....	<b>54</b>
<b>I. Echantillonnage et préparation des échantillons avant analyse</b> .....	<b>54</b>
<b>1. Le compartiment dissous</b> .....	<b>55</b>
<b>2. Le compartiment colloïdal</b> .....	<b>56</b>
<b>3. Le compartiment particulaire</b> .....	<b>57</b>
a) Traitements sur le terrain.....	57
b) Traitements au laboratoire.....	58
<b>II. Méthodes d'analyses</b> .....	<b>58</b>
<b>1. Carbone Organique Dissous (COD)</b> .....	<b>58</b>
<b>2. Anions</b> .....	<b>59</b>
<b>3. Analyses chimiques des majeurs et des traces</b> .....	<b>59</b>
a) Analyses chimiques des solutions : .....	59
b) Analyses chimiques des culots : .....	61
<b>4. Compteur à particules</b> .....	<b>61</b>
c) Conditions opératoires.....	61

d) Préparation des échantillons :.....	61
<b>5. Microscopie Electronique à Transmission (MET) .....</b>	<b>62</b>
a) Objectif :.....	62
b) Principe : .....	62
c) Conditions opératoires : .....	63
d) Préparation des échantillons :.....	64
<b>6. Microscopie Electronique à Balayage (MEB).....</b>	<b>64</b>
a) Objectif :.....	64
b) Principe : .....	64
c) Conditions opératoires : .....	65
d) Préparation des échantillons :.....	66
<b>7. La micro-spectroscopie infrarouge.....</b>	<b>66</b>
a) Objectif :.....	66
b) Principe : .....	66
c) Conditions opératoires : .....	68
<b>8. La microscopie X.....</b>	<b>69</b>
a) Avantages .....	69
b) Principes du microscope STXM .....	71
c) Conditions opératoires.....	72
d) Traitement des données .....	73
<b><i>PARTIE III : La Moselle d'amont en aval .....</i></b>	<b>78</b>
<b>I. Lieux de prélèvements dans le bassin versant de la Moselle .....</b>	<b>80</b>
<b>II. Physico-chimie des eaux brutes.....</b>	<b>83</b>
<b>1. Paramètres mesurés sur le terrain.....</b>	<b>83</b>
a) Température et pH.....	83
b) Turbidité et teneurs en MES.....	84
<b>2. Taille des MES.....</b>	<b>85</b>
<b>3. Carbone organique dissous .....</b>	<b>86</b>
<b>4. Conductivité, anions et cations majeurs.....</b>	<b>87</b>
a) La conductivité.....	87

b) Les anions (chlorures, nitrates, sulfates) .....	88
c) Les cations (magnésium, calcium, sodium et potassium) .....	90
<b>5. Les éléments traces .....</b>	<b>91</b>
a) En Mai 2008 .....	92
b) En Juin 2008 .....	92
<b>III. Synthèse sur la composition des eaux le long de la Moselle : .....</b>	<b>94</b>
<b>IV. Caractéristiques des matières en suspension et des entités colloïdales. ....</b>	<b>96</b>
<b>1. Le secteur amont .....</b>	<b>96</b>
a) Epinal .....	96
b) Pont-Saint-Vincent (Madon) .....	99
c) Gondreville .....	100
d) Liverdun .....	101
e) Bouxières-aux-Dames (Meurthe) .....	103
f) Custines .....	104
<b>2. Le secteur aval .....</b>	<b>104</b>
a) Jouy-aux-Arches .....	104
b) Malroy .....	105
c) Guénange .....	105
d) Thionville .....	105
e) Sierck-les-bains .....	106
<b>3. Synthèse et discussion des résultats .....</b>	<b>106</b>
<b>V. Conclusion .....</b>	<b>111</b>
<b><i>PARTIE IV : La Fensch, de Fontoy à la confluence .....</i></b>	<b><i>116</i></b>
<b>I. Contexte historique et socio-économique de la vallée de la Fensch .....</b>	<b>116</b>
<b>II. Le régime hydrodynamique – la charge solide - Données DIREN et SIERM</b>	<b>122</b>
<b>III. Les eaux de la Fensch - Données SIERM .....</b>	<b>126</b>
<b>1. Paramètres physico-chimiques dans les eaux de la Fensch .....</b>	<b>126</b>
<b>2. Composition des eaux et des MES de la Fensch .....</b>	<b>129</b>
<b>IV. Suivi de la Fensch d’amont en aval : Eaux et MES .....</b>	<b>131</b>

1.	Localisation des points d'échantillonnage.....	131
2.	Echantillonnage le long de la Fensch.....	133
3.	La phase aqueuse.....	133
a)	Les paramètres physico-chimiques .....	133
b)	Anions, cations majeurs et traces .....	136
1.	Les sédiments de fond .....	140
2.	Matières en suspension : analyses chimiques .....	140
a)	MES : distribution en taille .....	140
b)	MES : majeurs et traces.....	142
V.	Microanalyses des MES .....	145
1.	Fontoy (F1).....	145
2.	Knutange déversoir (Knut1bis).....	146
3.	Knutange (Knut) .....	148
4.	Sérémange (S1) .....	149
5.	Florange (F7) .....	154
VI.	Synthèse et discussion des résultats :.....	159
VII.	La statut du Fer dans les MES de la Fensch.....	160
<i>PARTIE V : La confluence Fensch – Moselle.....</i>		<i>180</i>
I.	Prélèvements .....	181
II.	Evolution des paramètres physico-chimiques.....	182
III.	Analyses chimiques de la fraction dissoute .....	184
1.	Anions et majeurs.....	184
a)	Les anions.....	185
b)	Les cations.....	186
2.	Eléments traces .....	186
IV.	Caractéristiques des MES .....	188
1.	Débits et MES .....	188
2.	Composition chimique des MES .....	190

a) Eléments majeurs .....	190
b) Eléments traces.....	191
<b>3. Etude minéralogique des MES (MET-MEB).....</b>	<b>194</b>
a) Moselle Amont :.....	194
b) La Fensch .....	200
c) Moselle aval .....	206
<b>V. Synthèse et discussion des résultats .....</b>	<b>210</b>
<i>Conclusion</i> .....	<i>214</i>
<i>Perspectives</i> .....	<i>216</i>
<i>ABSTRACT</i> .....	<i>221</i>

Figure 1 : Origine des Matières en suspension .....	31
Figure 2 : Distribution en taille des composants organiques et minéraux des colloïdes et particules (CPOM : Coarse Particulate Organic Matter ; PPOM : Particulate Polycyclic Organic Matter ; VPOM : Very Fine Particulate Organic Matter).....	34
Figure 3 : Carte générale de la Lorraine – carte géologique .....	38
Figure 4 : Principaux émetteurs de métaux et de MES .....	41
Figure 5 : Préparation des échantillons et séparation des compartiments dissous, colloïdal et particulaire.....	55
Figure 6 : Ultrafiltration tangentielle .....	57
Figure 7 : Compteur à particules .....	62
Figure 8 : interaction électrons matière.....	65
Figure 9 : Spectre infrarouge en transmission majoritairement obtenu lors de l’analyse des matières en suspension dans la Moselle.....	68
Figure 10 : Spectre électromagnétique (Attwood, 1999). .....	69
Figure 11 : Comparaison des méthodes analytiques d’après (Schäfer et Jacobsen, 2005). ....	71
Figure 12 : Schéma d’une ligne STXM (Hitchcock, 2001). .....	72
Figure 13 : Paquets d’images d’une particule .....	73
Figure 14 : Distribution en carbone organique (%) dans les eaux de la Moselle (2003). .....	78
Figure 15 : Concentrations en Zn, Pb et As dans les sédiments de la Moselle (juillet 2003). .	79
Figure 16 : Lieux de prélèvements sur le bassin versant de la Moselle. ....	82
Figure 17 : Turbidité (A ; NTU) et Teneur en MES (B ; mg/l) sur le linéaire de la Moselle étudié en novembre 2006 (Epinal), mai et juin 2008. Le point à Illange est une moyenne des mesures effectuées entre 2007 et 2008. ....	85
Figure 18 : Distribution granulométrique de la phase particulaire de la Moselle entre Méréville et Custines (juin 2008).....	86
Figure 19 : Concentration en carbone organique dissous (mg/l) sur le linéaire de la Moselle étudié (novembre 2006 (Epinal), mai 2008). Le point à Illange est une moyenne des mesures effectuées entre 2007 et 2008.....	87
Figure 20 : Conductivité électrique ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ ) sur le linéaire de la Moselle étudié en mai et juin 2008. Le point à Illange est une moyenne des mesures effectuées entre 2007 et 2008. ..	88
Figure 21 : Concentration en anion ( $\text{Cl}^-$ , $\text{NO}_3^-$ et $\text{SO}_4^{2-}$ ) sur le linéaire de la Moselle étudié en mai et juin 2008. Le point à Illange est une moyenne des mesures effectuées entre 2007 et 2009.....	89

Figure 22 : Concentration en cations (mg/l) sur le bassin versant de la Moselle. Le point à Illange est une moyenne des mesures effectuées entre 2005 et 2009. ....	90
Figure 23 : Diagramme de Stiff représentant les eaux de la Moselle et de 3 de ses affluents (Le Madon, la Meurthe et la Fensch). ....	91
Figure 24 : Concentration en éléments traces sur le bassin versant de la Moselle en mai et juin 2008. Le point à Illange est une moyenne des mesures effectuées entre 2005 et 2009. ..	93
Figure 25 : Cliché MET des particules en suspension d'Epinal (mai 2008). A : Organismes silicieux non identifiés. B : Diatomées. C : Agrégat issu des eaux d'Epinal, a : mélange d'oxyde mixte Mn - Fe et de phosphates de calcium porteurs de Zn. b : smectite. c et g : Illite interstratifiée illite/smectite. d : agrégat smectite porteur de Cr – Calcite. e : diatomée. .f : kaolinite. h : interstratifié illite/chlorite alumineuse. D : Spectres EDXS de la particule a du cliché C. ....	97
Figure 26 : Cliché MEB des MES d'Epinal (mai 2008). A : Diatomées. B : Clichés en électrons rétrodiffusés à gauche et en électrons secondaires à droite d'un ensemble de pyrites. C et D : Agrégat d'interstratifié illite / smectite – oxyde de fer – SnO <sub>2</sub> et spectre EDXS associé. E : Quartz. F : Mélange oxyde de fer et illite. ....	98
Figure 27 : Cliché MEB en électrons secondaires (A) et en électrons rétrodiffusés (B) des MES de Pont-Saint-Vincent (mai 2008). A et B : Agrégats d'oxyde de fer et d'interstratifié illite / smectite porteurs de Cr et Zn. C : EDXS correspondant à (A et B) .....	99
Figure 28 : Cliché MET des MES de Pont-Saint-Vincent (mai 2008) et EDXS associés. A : silice. B : interstratifié illite/chlorite, oxyde de fer et apatite. ....	100
Figure 29 : Cliché MET des MES de Gondreville (mai 2008) et EDXS associés. A : Talc. B : Oxyde de Zn. C : Phosphates de calcium. D : Oxyde de Zn et Fe. ....	101
Figure 30 : Cliché MET des particules en suspension de Liverdun (mai 2008) et EDXS associés. A : Apatite sur illite. B : Illite. ....	102
Figure 31 : Clichés MEB en électrons secondaires et rétrodiffusés des particules en suspension de Liverdun (mai 2008). A: Interstratifié illite / smectite. B: PbO. C : Illite, PbO. D et D' : Cliché MEB en électrons secondaire et rétrodiffusés, particules de SnO <sub>2</sub> et Cu englobés dans des feuillets d'illites. ....	102
Figure 32 : Clichés MEB en électrons secondaires des particules en suspension de Bouxières-aux-Dames (mai 2008). A : Diatomée. B : Calcite déposé sur un phyllosilicates de type interstratifié illite / smectite. C : Agrégats composés de phases argileuses, d'oxyde de fer et de calcite D : Zoom sur les diatomées. ....	103

Figure 33 : Spectres EDXS des MES de Bouxières-aux-Dames (mai 2008) et EDXS associés. A : Illite. B : ZnO. ....	103
Figure 34 : Spectre EDXS des particules en suspension de Custines (mai 2008) analysées au MET. Oxydes mixtes Sn-Cu déposés sur une illite.....	104
Figure 35 : Spectres EDXS des particules en suspension de Thionville. A : Mélange illite - oxyde de fer porteurs de Zn. B : SnO <sub>2</sub> déposé sur un mélange illite - oxyde de fer porteurs de Zn.....	105
Figure 36 : Activités industrielles dans la vallée de la Fensch ( <a href="http://www.insee.fr/lorraine">www.insee.fr/lorraine</a> ).....	119
Figure 37 : Débits journaliers de la Fensch à Knutange en l/s (Banque nationale des données pour l'hydrométrie et l'hydrologie).....	122
Figure 38 : Charges particulières de la Fensch aux 4 stations de mesures entre 2001 et 2008, données SIERM.....	124
Figure 39 : Relation MES-débit sur la Fensch à Knutange.....	125
Figure 40 : Température de l'eau de la Fensch, données SIERM 1999-2008. ....	127
Figure 41 : Conductivité de l'eau de la Fensch à Fontoy et à Knutange, données SIERM 1999-2008.....	128
Figure 42 : Diagramme de Piper dans les eaux de la Fensch en 2009. ....	129
Figure 43 : Localisation et présentation des stations de prélèvements sur le linéaire de la Fensch.....	132
Figure 44 : Turbidité (NTU) en mars 2009 sur le linéaire de la Fensch. ....	134
Figure 45 : Teneurs en matières en suspension (mg/l) à différentes dates de prélèvements sur le linéaire de la Fensch, extension de l'échelle des ordonnées pour les points en conditions de quasi-étiage. ....	135
Figure 46 : Concentration en carbone organique dissous (mg/l) à différentes dates de prélèvements sur le linéaire de la Fensch.....	136
Figure 47 : Concentrations (mg/l) en anions le long du linéaire de la Fensch en mars 2009. ....	137
Figure 48 : Moyennes et écartypes des concentrations en éléments traces (µg/l) dans les eaux du bassin versant de la Fensch entre mai 2005 et juillet 2009. ....	139
Figure 49 : Distribution en taille des particules sur le bassin versant de la Fensch. ....	141
Figure 50 : Concentrations moyennées (mg/kg) en ETM dans les MES de 2003 et 2009 dans la Fensch à Maisons-Neuves (Florange F7).....	143
Figure 51 : Comparaison des teneurs en Zn, Cr, Ni et Pb dans les MES et dans la phase aqueuse en 2009. ....	144

Figure 52 : Cliché MEB des MES de Fontoy. A : vue d'ensemble de la membrane ; diatomées. B : Quartz. C : diatomée.....	145
Figure 53 : Cartographie STEM, cliché et spectre EDXS-MET des MES de Fontoy. A : Diatomée, B : apatite. C : illite et D : chlorite.....	146
Figure 54 : Clichés MEB et spectres associés des MES de Knutange ante mine: A : Oxyde de fer ; B : Mélange oxyde de fer, phosphates de calcium et illite/smectite interstratifié et présence de Zn ; C : Chromite ; D : Mélange de plomb métallique, illite/smectite interstratifié, oxyde de fer, phosphate de calcium et présence de Zn et Sn.....	147
Figure 55 : Spectres EDXS au sein de l'échantillon Knutange ante-mine (2009). A et B: Mélange de phosphates de calcium et d'oxyde de fer porteurs de Zn à différentes proportions. C : Oxyde de fer majoritaire porteurs de sulfates, Zn.....	148
Figure 56 : Clichés MEB en électrons secondaires (gauche) et en électrons rétro-diffusés (droite) des MES de Knutange : particules de ZnO. ....	149
Figure 57 : Spectres MET-EDXS au sein de l'échantillon Knutange (2009). A : Mélange de phosphates de calcium et d'oxyde de fer porteurs de Zn. B : Alliages. ....	149
Figure 58 : Cliché MEB et spectres associés des MES à Sérémange. A et B : Oxyde de fer ; C : Ankérite + phyllosilicates. D : Oxyde de fer porteur de Zn. E : Agrégat de nanoparticules.....	150
Figure 59 : Clichés et spectres MET-EDXS au sein de l'échantillon Sérémange (2009). A : Wustite porteur de Zn. B : Assemblage de nano et microparticules. ....	151
Figure 60 : Clichés et spectres MET-EDXS au sein des MES de Sérémange (2009). A : Phosphates de calcium porteur de Zn. B : Oxyde de fer porteur de Zn. ....	152
Figure 61 : STEM et spectres MET-EDXS des MES de Sérémange A: Mélange illite/smectite interstratifiée, oxyde de fer, phosphates de calcium et présence de Zn. ....	153
Figure 62 : Profil STEM et spectres MET-EDXS de Sérémange. ....	153
Figure 63 : Clichés, cartes élémentaires et spectres EDX obtenus sur la fraction 500 - 20 nm de l'échantillon Sérémange. A : Oxydes de Zn et Sn. B : Ag.....	154
Figure 64 : Cliché MEB et spectres associés des MES à Florange. A : Oxyde de chrome ; B : Oxyde d'étain. ....	155
Figure 65 : Clichés et spectres MET-EDXS au sein des MES de Florange. A : Mélange d'oxyde de fer porteur de Zn, sulfates de calcium et phosphates d'aluminium ; B : Mélange d'oxyde de Zn et phosphates d'aluminium et de calcium. ....	156
Figure 66 : Cliché et spectres MET-EDXS au sein de l'échantillon Florange (2009). A : Interstratifiée illite / chlorite B : mélange de $Mg_2Si_2O_6$ , oxyde de Fe et Zn. C : Oxyde	

mixte de Fe-Mn porteurs de Zn. D: Oxyde de fer. E : Oxyde de fer porteur de Zn. F : Association interstratifiée illite / smectite et oxyde de fer et présence de Zn.....	157
Figure 67 : STEM et spectres MET-EDXS des MES de Florange. A : Quartz ; B : Mélange illite/smectite interstratifiées, oxyde de fer, phosphates de calcium et présence de Zn ; C : Mélange oxydes mixtes Fe - Mn, phosphates de calcium, illite/smectite interstratifiée et Zn. ....	158
Figure 68 : STEM et spectres MET-EDXS de Florange.....	159
Figure 69 : A. Localisation géographique du bassin de la Fensch. B. Représentation schématique de la confluence Fensch – Moselle et localisation des points de prélèvements. C : Cliché de la sortie du siphon. ....	181
Figure 70 : Confluence de la Fensch avec la Moselle lors d’une période crue (22 janvier 2004).....	181
Figure 71 : Facteur de contribution de l’O <sub>2</sub> et du COD de la Fensch sur la Moselle.....	184
Figure 72 : Concentrations en éléments majeurs et traces des échantillons d’eau prélevés à différents endroits en aval de la confluence, sur la Moselle en juin 2007. ....	188
Figure 73 : Comparaison des débits instantanés (2007-2008) et charges mensuelles en MES moyennées (2007-2008) des rivières Fensch (stations Florange et Knutange) et Moselle (stations Uckange, données SIERM). ....	189
Figure 74 : Eléments majeurs des MES A : de la Fensch (gauche), de 2003 à 2009 et B : de la Moselle amont (droite) en mars 2007 et septembre 2007. ....	190
Figure 75 : Concentrations en éléments traces (mg/kg) dans les MES au niveau de la confluence Fensch-Moselle en 2005. ....	192
Figure 76 : Concentrations, aux points Moselle amont et Fensch, des teneurs en éléments traces métalliques (µg/l) transportées par la phase aqueuse et particulaire, en prenant la valeur moyenne sur 2007 pour les MES (30 mg/L pour le point «Moselle amont» et 15 mg/L pour le point Fensch). ....	193
Figure 77 : Microscopie électronique à Balayage : particules en suspension de la Moselle Amont. A et B : Agrégats argileux. 1 : Kaolinite, 2 : Phosphates de terres rares et oxyde de fer, 3 : diatomée. C et D : Mélange illite, oxyde de fer porteurs de Zn et Cr. E et F : Sulfure de Fer. G et H : Phosphates d’Aluminium et sulfures de Baryum. ....	195
Figure 78 : Répartition des particules sur une grille MET. A : Ensemble des MES de taille inférieure à quelques microns. B : Fraction 20nm-500nm.....	196
Figure 79 : Microscopie électronique à transmission : particules en suspension de la Moselle Amont sur les MES. A : Agrégats d’argiles et diatomée Navicula lanceolata ou	

reinhardtii. B : diatomée <i>Stephanodiscus neoastraea</i> . C: Association oxyde de fer – argile – phosphate de calcium- Cr – Sn. D : Association oxyde de fer - phosphates de calcium – Zn. E et F: Association oxydes mixtes de Mn –Fe et Calcite. ....	197
Figure 80 : Microscopie électronique à transmission : particules en suspension de la Moselle Amont sur la fraction 500-20 nm. A : Vue d’ensemble de la grille (grandissement 220). B: Zoom.....	198
Figure 81 : Spectres FTIR des MES de la Moselle en amont de la Fensch en mai 2007. ....	199
Figure 82 : Microscopie électronique à Balayage : particules en suspension de la Fensch. A : Diatomée. B : 1 : nickel – argile, 2 : amibe avec une coque chitineuse : les thécamoebien comme <i>Diffugia</i> . C: Calcites. D: Oxyde de fer. E : Mélange oxyde fer –smectite-Sn. F : Mélange oxyde de fer – phosphates de calcium - illite. G : SnO <sub>2</sub> . H : Oxyde de Fe – smectite - Zn.....	201
Figure 83 : Microscopie électronique à transmission : particules en suspension de la Fensch sur la fraction particulaire. A et B: Matière organique. C : Oxyde de Fe. D : Oxyde de Fe – Sn. E : phosphates de calcium. F : Sulfates de calcium. G : Pyrite. H: (Fe, Zn)S. I: Oxyde mixte Fe- Mn et Zn. J: Mélange smectite - oxyde de fer - Zn-Pb-Cr.....	203
Figure 84 : Microscopie électronique à transmission : particules en suspension 500-20 nm de la Fensch. A : Vue d’ensemble de la grille analysée en février 2007 (grandissement 220). B : Matière organique. C : Hydrocarbures. D : Agrégat métallique de Cu-Zn-Ni.....	204
Figure 85 : Spectres FTIR des MES de la Fensch en avril, mai, juin 2007 et septembre 2008. ....	205
Figure 86 : Microscopie électronique à Balayage : particules en suspension de la Moselle aval. A : Diatomées tubulaires. B : Assemblage argile, oxyde de fer, Sn. C : assemblage argile, oxyde de fer, Sn, phosphate et sulfate de calcium, calcite. D : Oxydes de fer sur agrégat de smectite.....	207
Figure 87 : Microscopie électronique à transmission : particules en suspension de la Moselle en aval sur la fraction particulaire. A : Oxyde de fer - Mn – smectite – Zn. B : 1 : phosphates de Calcium. 2 : oxyde de fer – Sn – argile. 3 : oxyde de fer – Sn – argile. 4 : Sn – calcite – associé à oxyde de fer – Zn –Cr.. C : Pyrite. D : Oxyde de fer + Pb – W. E : Plomb. F : Zinc et plomb .....	208
Figure 88 : Microscopie électronique à transmission : particules en suspension de la Moselle en aval sur la fraction 500-20 nm. A : Vue d’ensemble de la grille analysée en mars 2007 (grandissement 220).. B : Inox. C: Cuivre-nickel-zinc. D : Titane associé à du Zn. ....	209
Figure 89 : Spectres FTIR des MES de la Moselle en aval en avril et mai 2007.....	210

Tableau 1 : Caractéristiques des lieux de prélèvements sur le bassin versant de la Moselle. *densité de population communale / cantonale, données INSEE RP2007. ....	81
Tableau 2 : Paramètres physico-chimiques mesurés sur le bassin versant de la Moselle. ....	83
Tableau 3 : Polluants rejetés directement dans la Fensch par les établissements industriels avoisinant le cours d'eau (données IREP). ....	120
Tableau 4 : Rejets industriels Arcelor et de la station d'épuration de Florange. ....	121
Tableau 5 : Evolution du pH des eaux de la Fensch de la source à la confluence, 4 stations.	127
Tableau 6 : Evolution des concentrations en carbone organique dissout des eaux de la Fensch de la source à la confluence, 4 stations. ....	128
Tableau 7 : Evolution de la conductivité des eaux de la Fensch de la source à la confluence, 4 stations. ....	129
Tableau 8 : Valeurs moyennes ( $\mu\text{g/l}$ ) des teneurs en éléments traces métalliques dans la phase aqueuse, dans les MES et sédiments de la Fensch à Florange entre 2000 et 2009. ....	130
Tableau 9 : Paramètres physico-chimiques mesurés sur le bassin versant de la Fensch. ....	134
Tableau 10 : Concentrations en éléments traces (ppm) et majeurs (%) des sédiments de la Fensch. ....	140
Tableau 11 : Concentrations en éléments traces et majeurs dans les MES sur le linéaire de la Fensch. ....	142
Tableau 12 : Paramètres physico-chimiques mesurés au niveau de la confluence Fensch – Moselle en 2007 et septembre 2008. ....	183
Tableau 13: Concentrations en anions et en éléments majeurs au niveau de la confluence Fensch-Moselle en 2007 et septembre 2008. ....	185
Tableau 14 : Concentrations en éléments traces au niveau de la confluence Fensch-Moselle en 2007 et septembre 2008. ....	187
Tableau 15 : Teneurs en éléments traces des MES (mg/kg) de la Fensch : données SIERM 1999-2007 et résultats obtenus entre 2005 et 2009. ....	191

## INTRODUCTION

### I. Matières en suspension, particules et colloïdes

#### 1. Origine des MES

Les matières en suspension des cours d'eau, rivières et fleuves, participent au transfert de matière des continents vers les océans. On estime à 15 Gt par an la charge de sédiments transportée par les rivières et fleuves vers les mers et océans. Les MES sont quantitativement issues de l'érosion des surfaces continentales, mais aussi de la remobilisation des sédiments des berges et des fonds des cours d'eau, de l'activité biologique aquatique, et des intrants anthropogéniques. Leur nature, leur composition, leur distribution en taille sont donc influencées par tous les paramètres qui contrôlent l'érosion : climat, hydrologie, géologie du bassin versant, occupation des terres (imperméabilisation, drainage...); par les facteurs qui influencent l'activité biologique l'oxygénation, la contamination, la température, la teneur en matière organique; mais aussi par la densité de population sur le bassin versant (rejets domestiques), la densité du tissu industriel, la nature des activités industrielles...



Figure 1 : Origine des Matières en suspension

---

Parmi les facteurs d'origine naturelle, la pluviosité (fréquence et intensité) va rythmer l'hydrologie des cours d'eau et le régime hydrique des sols (ruissellement ou infiltration). Le climat agit donc sur la variabilité spatiale des taux d'exportation des particules du sol vers le système aquatique. En effet, les concentrations en MES varient de façon saisonnière mais aussi de façon épisodique, en fonction des débits hydrologiques. La réponse des sols à la pluviométrie, est fonction de la nature des sols, la topographie, la couverture végétale.

## 2. Particules et colloïdes

Il est clairement admis que les matières en suspension jouent un rôle dans le transfert des contaminants, organiques, biologiques et métalliques. Les solides les plus divisés de ces MES, qu'on qualifie de **particules et colloïdes**, sont reconnus comme les principaux acteurs du transport des polluants. On va laisser de côté les macro-constituants, les produits de décomposition de matières animales ou végétales, endogènes et exogènes.

Bien que faisant l'objet de nombreuses recherches depuis quelques dizaines d'années, le rôle précis des colloïdes et particules dans les systèmes environnementaux reste mal compris. Dans les sols et les sédiments, l'influence positive des fractions colloïdales sur le transport est bien identifié, mais rarement quantifié. De même, il est admis que la biodisponibilité des contaminants est fortement liée aux interactions entre contaminants et surfaces colloïdales, mais peu d'études sont capables de distinguer l'adsorption et les effets directs d'un colloïde sur l'organisme biologique test. Bien qu'il soit communément accepté que le cycle des éléments dépende fortement de leur adsorption sur les phases colloïdales, cette dépendance, quantifiable éventuellement par le lien élément-colloïde, est estimée de manière inégale en fonction de l'élément et du système étudié.

La définition précise des colloïdes ou des systèmes colloïdaux environnementaux est encore source de débat, malgré l'édition de nombreux ouvrages et publications (Buffle et Van Leeuwen, 1992; Wilkinson, 2007). L'idée générale autour de laquelle la majorité s'accorde est la suivante : les colloïdes dits environnementaux sont des suspensions très diluées de phases solides dans l'eau ou dans l'air atmosphérique. Parce que de taille nanométrique à micrométrique, on considère que la surface et les propriétés de surface prédominent par rapport au volume. La taille est donc le premier critère de définition et pour le reste du manuscrit, on reprendra la définition donnée par l'IUPAC (Everett, 1972):

---

**-les colloïdes ont au moins une dimension comprise entre 1 micron et 1 nm**

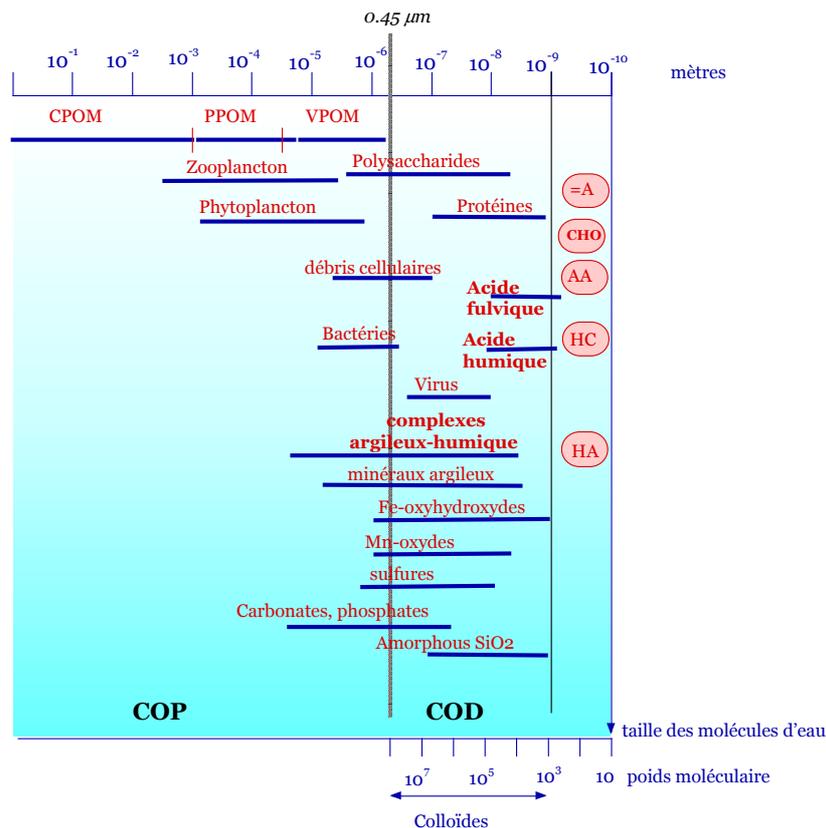
**-les particules présentent des dimensions supérieures au micron.**

Bien qu'elle soit nécessaire, la description de ces objets par la taille, par la distribution entre fractions granulométriques reste insuffisante pour la compréhension des mécanismes. La taille même des phases solides en suspension dans les eaux de surface n'est pas le paramètre unique expliquant les propriétés de transport et la réactivité de surface de ces objets sub-micrométriques, voire nanométriques. Il apparaît primordial de considérer la nature chimique et physique de ces espèces pour mieux les définir. Ainsi, par la complexité physique et chimique des colloïdes et particules naturels, et l'absence de normalisation ou standardisation des protocoles analytiques, les données expérimentales peuvent rarement être comparées les unes aux autres. Par exemple il n'est pas encore possible d'établir des relations directes entre les perméats ou les réténats d'une membrane donnée et leur fonction dans le système naturel. La définition selon la taille est typiquement essentiellement opérationnelle, alors qu'une définition fondée sur la structure colloïdale ou encore son action spécifique dans le milieu apporterait bien plus à la compréhension du système naturel. On pourrait faire par exemple la comparaison avec les macromolécules biologiques, qui ont un rôle prédéfini dans le fonctionnement d'une cellule ou d'un organisme vivant.

Taille et nature (physique et chimique) des colloïdes et particules en suspension sont donc les deux axes qui doivent être pris en compte pour les définir, et ceci de manière simultanée. Est-il possible de trouver une relation entre nature et taille?

Dans plusieurs ouvrages, taille et nature peuvent apparaître comme liées l'une à l'autre (Buffle et al., 1992; Stumm et Morgan, 1996). Cette vision de la composition organique, minérale et biologique des colloïdes et particules en fonction de la taille, ou au mieux en fonction du seuil de coupure entre plusieurs fractions granulométriques, reste indicative mais ne peut être généralisée à l'ensemble des systèmes environnementaux (Figure 1). Toutefois, cette représentation de la composition en fonction de la taille a l'avantage de mettre en évidence la diversité des composants en nature et en taille. Une telle classification est forcément artificielle, car les entités colloïdales existent rarement sous forme de composants uniques et sont le plus souvent des hétéro-agrégats, aux composants de natures et tailles diverses. La taille constitue un paramètre important dans la définition des colloïdes, et est indispensable pour la compréhension du

comportement colloïdal et reste pour l'instant le paramètre standard qui permet d'établir des liens ou d'effectuer des comparaisons entre des études de systèmes distincts. L'hétérogénéité de ces solides est le troisième paramètre important qui doit être pris en compte pour comprendre les mécanismes liés à la réactivité de ces particules.



**Figure 2 : Distribution en taille des composants organiques et minéraux des colloïdes et particules (CPOM : Coarse Particulate Organic Matter ; PPOM : Particulate Polycyclic Organic Matter ; VPOM : Very Fine Particulate Organic Matter).**

D'autres paramètres, liés ou non à la taille, sont nécessaires pour la description des particules et colloïdes.

Si on repart une vingtaine d'années en arrière, la définition des propriétés des particules et colloïdes faisait apparaître, au-delà de la taille, la notion de réactivité chimique. Par extension, les colloïdes et particules naturels peuvent être définis par leur potentiel chimique (Stumm, 1993) et être considérés thermodynamiquement au même titre que les espèces chimiques du compartiment

---

dissout. Dans son article de 1993, Stumm écrivait "les colloïdes sont des objets dynamiques; ils sont générés de manière continue; subissent des modifications de leur composition et sont constamment déplacés du milieu aqueux par coagulation, agrégation, sédimentation et par dissolution".

Les particules et colloïdes sont susceptibles de participer à différentes réactions physiques et chimiques (Stumm, 1993) :

- ❖ collection d'autres particules, agrégation, coagulation
- ❖ transport d'espèces chimiques
- ❖ piégeage ou liaison avec substances hydrophobes qui s'accumulent en surface par simple effet répulsif vis à vis du milieu aqueux
- ❖ échange de ligands entre la surface et la solution; les groupements de surface organiques ou inorganiques agissent comme des acides-bases de Lewis envers les anions, protons ou cations métalliques, ou autres acides faibles présents en solution. La formation de complexes de surface peut être comparée à la formation de complexes en solution
- ❖ échange ionique, la surface chargée est susceptible d'adsorber des ions métalliques, des protons et des ligands
- ❖ échange d'électrons, les groupements de surface de certains oxydes (Mn, Fe) sont susceptibles de s'engager dans des réactions d'oxydo-réduction.

La formation de liaisons hydrophobes, la formation de complexes de sphère externe ou interne sont prédominantes dans le jeu d'interactions entre particules naturelles et contaminant chimique. Les liaisons hydrophobes sont dépendantes de l'hydrophobicité relative des groupements de surface, de la nature de la matière organique associée aux agrégats. La complexation de surface est directement liée à la surface accessible, et à la nature des groupements de surface. La connaissance des différents constituants des particules et colloïdes devrait donc permettre de retrouver ou reconstituer leurs réactivité vis à vis d'espèces en solution.

En résumé, pour définir correctement les colloïdes et les particules en suspension, il est nécessaire de se baser sur leur taille, mais de prendre en compte également leur nature, chimique et physique, qui peut être extrêmement variée. À ces deux critères, il convient d'ajouter la notion d'hétérogénéité de composition et d'organisation, ainsi que la variabilité temporelle de ces objets.

---

Ces éléments de description ne peuvent être établis de manière exacte pour des agrégats aux constituants hétérogènes en taille, cristallinité, nature (organique, minérale). La difficulté inhérente à l'étude des colloïdes et particules naturels n'est pas seulement leur hétérogénéité de composition, mais c'est aussi leur temporalité, et le caractère versatile de leur réactivité de surface. Il suffit en effet, d'une augmentation de la conductivité, d'une modification de la valence des ions majeurs en solution, d'une augmentation de la concentration en matière organique pour qu'une partie de la surface accessible, ne le soit plus, diminuant fortement la réactivité de surface des solides. Cette réactivité influence également la qualité du prélèvement.

Une première manière de s'affranchir de ces difficultés est d'étudier des systèmes contrôlés à 1, 2 ou 3 composants. Ces études permettent de dégager des mécanismes, des données qui peuvent nourrir les codes de calcul pour la modélisation de la chimie des eaux et/ou du transport des espèces chimiques. Bien que ces études soient riches d'enseignements sur les propriétés de colloïdes de synthèse, les confrontations des systèmes contrôlés aux systèmes réels restent toutefois difficiles.

La bonne connaissance du système naturel apparaît donc fondamentale. Afin d'approcher au mieux la complexité des systèmes colloïdaux, la méthodologie d'investigation des particules et colloïdes naturels s'enrichit de nouveaux outils, de nouvelles techniques. L'étude des composés inorganiques est peut être la plus facile à mettre en oeuvre, au moins en apparence. La microscopie électronique à transmission, couplée à un système de détection des photons X (EDXS) est la méthode d'analyse la plus répandue, car adaptée en terme de résolution spatiale et facile à mettre en oeuvre (leppard, 1992; Chen et Buffle, 1996; 1996b; Macrovardatos et al., 2007). Parmi les nombreux exemples cités sur l'identification des composantes minérales, peu ou pratiquement pas de spectroscopie des rayons X (XAS, XANES...). L'utilisation d'un faisceau X pour l'analyse de cette matière divisée sous entend une résolution spatiale adaptée. La microscopie X, basée sur la focalisation du faisceau par des lentilles de Fresnel, est une des techniques émergentes des vingt dernières années (voir aussi PARTIE II pour une présentation plus détaillée).

L'étude de la distribution en taille a connu elle aussi des avancées méthodologiques, par séparation ou visualisation: ultrafiltration, flow-field fractionation, microscopies à force atomique AFM, microscopies électroniques à balayage ou transmission compteur laser de particules, LIBD (Wilkinson, 2007).

---

## II. Le bassin de la Moselle

### 1. Géographie, géologie et hydrologie

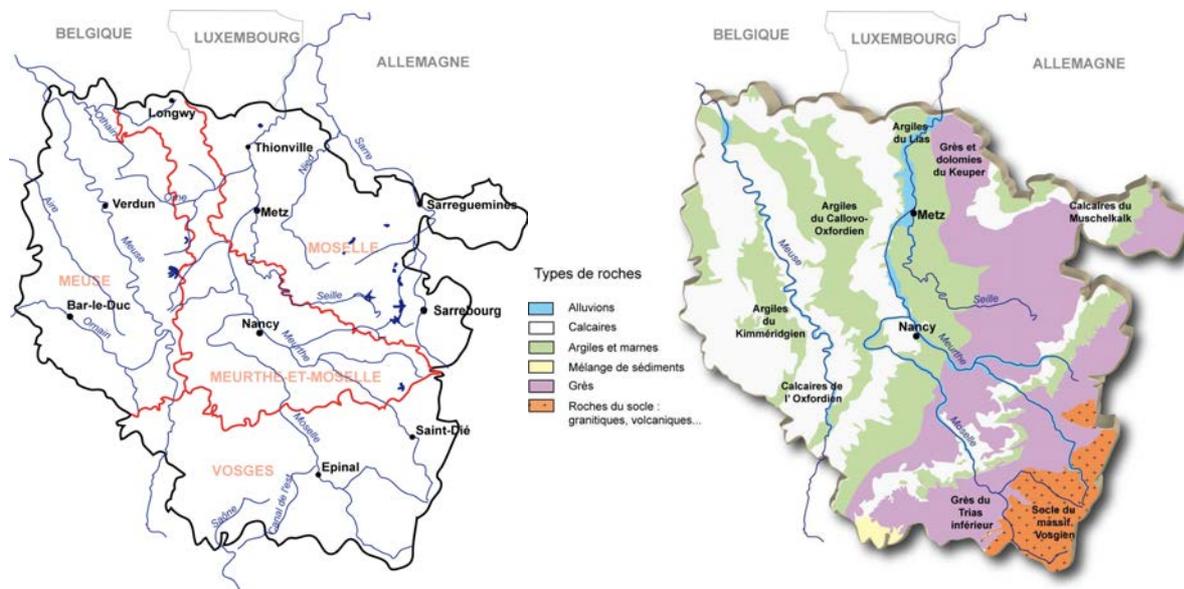
La Moselle est l'un des principaux affluents du Rhin. Elle prend sa source à Bussang dans les Vosges pour se jeter dans le Rhin à Coblenche en Allemagne. Le bassin versant de la Moselle a une superficie totale de 28 231 km<sup>2</sup>, incluant 11 500 km<sup>2</sup> au sein du territoire français avec un linéaire de 300 km. La Moselle française s'étend des Vosges à la frontière luxembourgeoise. Il peut être divisé en 3 sous-bassins (Figure 2):

- La zone amont, de Bussang à Epinal : le relief y est élevé entraînant une pluviométrie conséquente (> 1200 mm d'eau/an). La Moselle s'écoule d'abord, sur des formations cristallines et cristallophylliennes (granites, schistes grauwackeux et gneiss granitiques) puis sur des terrains gréseux (conglomérats et grès du Permien supérieur et du Trias inférieur). Cette dernière formation géologique, par son caractère très perméable, forme le principal aquifère du bassin amont de la Moselle. Le réseau hydrographique est assez faible. Les barrages et les prises d'eau perturbent la dynamique fluviale. Les sols sont acides et la végétation est principalement forestière laissant place, par endroit, à l'agriculture et à l'élevage.
- La zone médiane, entre Epinal et Nancy : le relief y est faible. La Moselle s'écoule dans son lit naturel sur des terrains calcaires et marno-calcaires (marnes, calcaires, dolomies, marnes gypseuses et salifères). Les terrains sont imperméables en surface mais fissurés en profondeur. Cette zone comprend les sous-bassins de la Meurthe et du Madon et est caractérisée par un élevage et une agriculture intensive (culture de maïs, blé, colza et orge) ainsi qu'une activité industrielle développée aux alentours des villes.
- La zone aval, de Nancy à Thionville : la forte densité du réseau hydrographique permet une alimentation en eau élevée du nord de la Lorraine. Le lit majeur de la Moselle est en partie modifié afin de faciliter le transport fluvial et les activités industrielles. Cette zone comprend le bassin ferrifère lorrain. Les terrains y sont fortement fissurés et perméables, rendant les nappes souterraines fortement vulnérables à la pollution. L'industrialisation et l'urbanisation prennent une place importante.

La Lorraine a un climat océanique à tendances continentales. Les précipitations sont abondantes mais régulièrement réparties tout au long de l'année. Dans les plaines, la pluviométrie annuelle

oscille entre 800 et 900 mm. Dans les Vosges, le relief favorise la pluviométrie. Elle est supérieure à 1200 mm et peut aller jusqu'à 2500 mm / an sur le Ballon d'Alsace.

Les affluents français de la Moselle sont, d'amont en aval : la Moselotte, la Vologne, la Niche, le Durbion, l'Avière, l'Euron, le Madon, la Meurthe, les Bouvades, l'Ingressin, le Terrouin, l'Esch, le Trey, le Rupt de Mad, la Seille, l'Orne, la Fensch, la Bibiche, la Canner, la Boler, la Gander, la Manse et la Sée. La Meurthe est l'affluent principal et représente 20% des débits de la Moselle. Ils présentent chacun des caractéristiques hydrologiques propres, fonction essentiellement de leur situation géographique. La Moselotte, par exemple, est une rivière située dans les Vosges et a, comme la plupart des rivières vosgiennes, un débit très abondant. Le Madon, quant à lui, est une rivière présentant un débit moyen, traversant des terrains agricoles et urbanisés.



**Figure 3 : Carte générale de la Lorraine – carte géologique**

Les crues de la Moselle et de ses affluents sont principalement des crues de saisons froides. En période estivale, les nappes ne soutiennent que partiellement l'écoulement du fait de la forte évapotranspiration de l'eau. On distingue ainsi 2 comportements hydrologiques distincts :

- Les étiages. Les débits d'étiage sont les conséquences d'une interaction entre les apports météorologiques, le soutien apporté par la nappe phréatique, l'évapotranspiration (forte en été)

et les prélèvements anthropiques (prises d'eau, alimentation des canaux). Les périodes d'étiage ont de forts impacts sur la qualité du cours d'eau (prolifération algale).

- Les crues. Dans le bassin versant de la Moselle, on distingue 4 types de crues : les crues d'automne, les crues pluviales d'hiver, les crues d'hiver en situation de redoux et les crues de printemps. L'une des conséquences d'une crue est la réintroduction dans le système fluvial d'éléments présents dans le lit majeur et mineur, voir au-delà, ces éléments pouvant être de nature extrêmement variable : macropolluants et micropolluants issus du lessivage des surfaces urbaines, engrais épandus sur les champs et emportés par les écoulements de surface sur les parcelles, remobilisation des sédiments sur lesquels sont adsorbés les polluants, etc.

Ces mesures de débits nous permettent d'établir le régime saisonnier des débits du bassin de la Moselle. De novembre à mars correspond une période de hautes eaux alors que de mai à octobre, on a un régime de basses eaux. En ce qui concerne la rivière de la Moselle, on remarque une augmentation de son débit d'amont en aval. En effet, à Fesse sur Moselle, la Moselle a un débit de 2,87 m<sup>3</sup>/s en 2008; 20,70 m<sup>3</sup>/s à Remiremont ; 33,90 m<sup>3</sup>/s à Epinal ; 54,00 m<sup>3</sup>/s à Pont-Saint-Vincent et 131,0 m<sup>3</sup>/s à Uckange. On remarque les mêmes ordres de grandeur en 2007. Le débit de la Moselle à Epinal correspond à environ 70% du débit mesuré à Pont-Saint-Vincent.

## 2. Historique de l'industrialisation de la vallée de la Moselle

Dans la partie française du bassin versant de la Moselle, le développement industriel s'est fait tardivement, à partir de 1840, mais rapidement (Bour, 1995) et en fonction des moyens techniques disponibles au cours des siècles (Garcier, 2005). L'industrie s'est, tout d'abord, développée autour des 3 ressources primaires présentes dans le sous-sol lorrain : le charbon, le fer et le sel. Ensuite, et pendant plusieurs siècles, les hauts fourneaux, les cokeries et les laminoirs ont produit, au bord de la Moselle et de ses affluents, 70% de l'acier français. Le paternalisme a régné pendant des décennies dans les entreprises métallurgiques et sidérurgiques mais aussi dans les mines, textiles et dans l'industrie de l'art qui toutes firent la renommée de la région. La grande crise des années 1970-80 a bouleversé les secteurs de la sidérurgie, de la transformation des métaux et de leurs sous-traitants. Aujourd'hui, l'économie lorraine s'est diversifiée. Les secteurs énergétique (centrales thermique de Blénod, centrale nucléaire de Cattenom...), automobile (Smart, Peugeot-Citroën), agroalimentaire (colza, eau minérale), métallurgique (Arcelor, Sollac),

les filières de bois-papeterie (Norske Skog) et le secteur du verre et du cristal prédominant. Conjointement, l'eau est devenue un paramètre essentiel au métabolisme industriel dans la région. L'industrialisation s'inscrit dans cette évolution de 2 manières : (i) par des aménagements de la rivière afin d'utiliser l'énergie potentielle de l'eau et (ii) en utilisant l'eau comme adjuvant et comme moyen d'évacuer les déchets. L'exploitation de son lit majeur a permis l'approvisionnement en sables et graviers. L'eau de la Moselle a servi à actionner les grandes roues des scieries, des filatures, des papeteries, celles des soufflets des forges, des malaxeurs de faïencerie et de brasserie, à faire tourner des élévateurs des mines de fer et de charbon ainsi que ceux des hauts fourneaux. Puis, elle facilita le transport des matériaux, sa vapeur transmet l'énergie de la combustion de la houille et entraîna les alternateurs des centrales électriques. Aujourd'hui, elle refroidit les réacteurs atomiques.

Les modifications sur le réseau hydrologique, ainsi que l'augmentation des infrastructures industrielles et urbaines influencent la qualité des eaux de la Moselle.

### 3. Qualité physico-chimique de la Moselle et de ses affluents :

La Moselle est de très bonne voire bonne qualité en amont de son bassin versant, jusqu'aux abords de Nancy. De là, l'augmentation principalement des matières organiques et oxydables entraîne une augmentation de la pollution. En effet, l'évolution spatiale de la concentration en carbone organique dissous (COD) des eaux de la Moselle montre une forte augmentation des teneurs (de 1,5 à 4 mg/l). L'évolution de ces teneurs le long de la Moselle souligne que la matière organique est de plus en plus difficilement dégradable par les organismes vivants (Jeanneau, 2007)

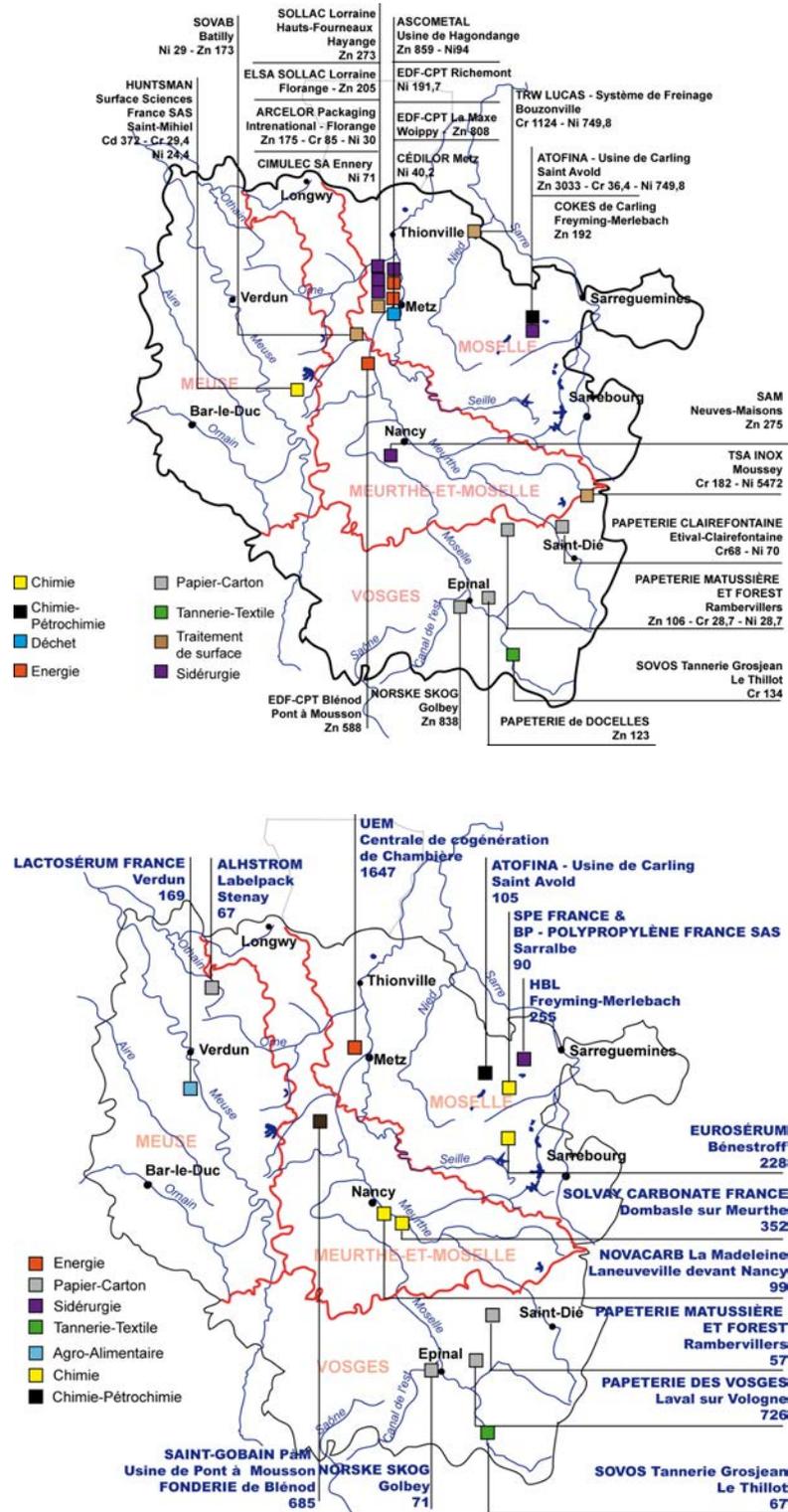


Figure 4 : Principaux émetteurs de métaux et de MES

Cependant, cet apport de matières n'est pas le seul responsable de la dégradation du milieu. Les rejets de phosphores et de nitrates, montrant une augmentation importante d'amont en aval du cours d'eau, favorisent l'eutrophisation du milieu. La conductivité des eaux de la Moselle atteint, en aval de la confluence Meurthe-Moselle, des valeurs élevées ( $> 1000 \mu\text{S}/\text{cm}$ ), du fait des eaux fortement minéralisées de la Meurthe qui draine des couches salifères du Keuper inférieur et des déversements des soudières et salines. On observe aussi une détérioration du milieu par les apports importants de MES et de métaux lourds (Figure 3). Comme nous pouvons le remarquer, les émissions du secteur industriel lorrain sont, tout d'abord, essentiellement regroupées autour d'Epinal, Nancy, Metz et Thionville, et sont concentrées sur quelques secteurs identifiés: la production d'énergie, la chimie et la parachimie, la sidérurgie, le traitement de surfaces. Ces rejets restent importants, même avec la régression des activités dans certains secteurs (sidérurgie, textile et minier) entre 1981 et 1991, mais difficilement dénombrables en vue du grand nombre de sources polluantes ponctuelles (Garcier, 2005). La Moselle par ses affluents reçoit de grandes quantités de micropolluants émanant des activités industrielles, comprenant une large gamme de métaux lourds et d'hydrocarbures. D'autres cours d'eau du territoire ne sont pas épargnés par la pollution industrielle, agricole ou domestique, comme le Madon, la Meurthe, la Seille, l'Orne et la Fensch.

---

### III. OBJECTIFS DE L'ÉTUDE

Les objectifs du travail présentés se développent en plusieurs points distincts.

Un premier aspect concerne le suivi de l'évolution des Matières en suspension, et notamment des particules et colloïdes qui les constituent, en fonction de l'occupation des terres, d'amont en aval d'un bassin versant. Le bassin versant de la Moselle s'offrait comme un objet d'étude de choix, par l'hétérogénéité géographique, physique et humaine qui le caractérise. Une première partie s'appuie sur des prélèvements d'eaux et de MES le long du linéaire de la Moselle, pour démontrer l'influence de l'occupation des sols sur la qualité des eaux qui les traversent.

Parmi les sous-bassins versants du bassin de la Moselle, celui de la Fensch a été sélectionné comme site d'étude des colloïdes et particules de rivière. La Fensch a été abordée d'abord dans l'intégralité de son linéaire (PARTIE IV) afin de mettre en évidence la dégradation du cours d'eau d'amont en aval. L'étude des compartiments dissous et particulaire démontrent la forte anthropisation du système, même pour le point le plus en amont.

Une étude focalisée sur la confluence Fensch-Moselle clôture ce manuscrit (PARTIE V). Les objectifs de ce dernier volet étaient les suivants :

- "tracer" la contamination issue de la Fensch dans les compartiments colloïdal et particulaire, au voisinage de la confluence. Que deviennent les matières en suspension de la Fensch au niveau de la zone de mélange? Comment se redistribuent les éléments traces métalliques entre les différents compartiments?

- d'observer la variabilité temporelle de la pollution particulaire.

- d'examiner la variation compositionnelle des agrégats, particules et colloïdes issus des eaux de la Fensch et de la Moselle autour de la confluence.

Un troisième aspect est plutôt méthodologique et consiste à démontrer l'apport des analyses détaillées des matières en suspension, bien au-delà de la simple concentration pondérale. Ce paramètre quantitatif est incontournable pour estimer l'érosion des terres, suivre l'effet de l'imperméabilisation des surfaces, ou encore discriminer par la fréquence les intrants d'origine anthropique, des intrants naturels. Cependant, il ne suffit pas, ni pour mettre en évidence le potentiel toxique des matières solides rejetées dans le milieu aquatique récepteur, ni pour révéler leur capacité à transporter et à piéger des contaminants. La méthodologie proposée inclut la

microscopie électronique à transmission, car elle est incontournable par les nombreux avantages qu'elle propose pour l'analyse de la matière divisée, ce qui est d'autant plus vrai si on s'attache à décrire les constituants minéraux et à mettre en évidence les phases porteuses de contaminants métalliques. Cette technique de micro-analyse, sera complétée par des expériences de microscopie X, qui ont été menées aux seuils L<sub>2,3</sub> du fer et K du carbone. Seuls les résultats obtenus aux seuils du fer seront présentés, ils font l'objet d'un projet de publication (PARTIE IV). Enfin, l'objectif commun aux différentes parties était de mettre en évidence l'importance des MES, souvent négligées par rapport aux autres compartiments Eau et Sédiments.

---

Adam, J. F. and J. P. Moy (2005). "Microscopie par rayons X dans la fenêtre de l'eau: faisabilité et intérêt pour la biologie d'un instrument de laboratoire." Journal de physique IV **127**: 53-61.

Bazin, D., P. Chevallier, et al. (2007). "Heavy elements in urinary stones." Urological research **35**: 179-184.

Beelen, T. P. M., W. Shi, et al. (1997). "Scanning Transmission X-Ray Microscopy: A New Method for the Investigation of Aggregation in Silica." Journal of Colloid and Interface Science **185**(1): 217-227.

Bellenger, F. (2002). Etude et contrôle de la corrosion feuilletante des alliages d'aluminium 2024 et 7449 par bruit électrochimique et émission acoustique. Analyse microstructurale et caractérisation de l'endommagement. Thèse 3ème cycle, Lyon, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 171 p.

Benedetti, M. F., S. Mounier, et al. (2003). "Carbon and metal concentrations, size distributions and fluxes in major rivers of the Amazon basin." Hydrological processes **17**: 1363–1377.

Benoit, G., S. D. Oktay-Marshall, et al. (1994). "Partitioning of Cu, Pb, Ag, Zn, Fe, Al, and Mn between filter-retained particles, colloids, and solution in six Texas estuaries." Marine Chemistry **45**(4): 307-336.

Benzerara, K., T. Tyliszczak, et al. (2006). Study of interactions between microbes and minerals by scanning transmission X-ray microscopy (STXM). Proceedings XAFS13

Benzerara, K., T. H. Yoon, et al. (2004). "Scanning transmission X-ray microscopy study of microbial calcification." Geobiology **2**: 249-259.

Bertolin, A., P. Frizzo, et al. (1995). "Sulphide speciation in surface sediments of the Lagoon of Venice: a geochemical and mineralogical study." Marine Geology **123**: 73-86.

Bour, R. (1995). L'Épopée industrielle. Encyclopédie illustrée de la Lorraine: Histoire des sciences et techniques. Book Metz-Nancy, Presses Universitaires de Nancy. 283 p.

Brandesa, J. A., C. Leeb, et al. (2003). "Examining marine particulate organic matter at sub-micron scales using scanning transmission X-ray microscopy and carbon X-ray absorption near edge structure spectroscopy." Marine chemistry **92**: 107-121.

Brenot, A. (2006). Origine de l'eau et des éléments dissous par traçage isotopique (H, O, S, Mg, Sr) sur le bassin amont de la Moselle. Thèse 3ème cycle, Nancy, INPL - Ecole Nationale Supérieure de Géologie (ENSG), 240 p.

Buddemeier, R. W. and J. R. Hunt (1988). "Transport of colloidal contaminants in groundwater: radionuclide migration at the Nevada Test Site." Applied Geochemistry **3**: 535-548.

---

Buffle, J., D. Perret, et al. (1992). "The use of filtration and ultrafiltration for size fractionation of aquatic particles, colloids, and macromolecules." Environmental particles **1**: 171-230.

Buffle, J. and H. P. Van Leeuwen (1993). Environmental Particles., Lewis Publishersp.

Buffle, J. and H. P. Van Leeuwen (1992). Environmental Particles. Book Cheksea M1, Lewis Publishers.555 p.

Buffle, J., K. J. Wilkinson, et al. (1998). "A generalized description of aquatic colloidal interactions: the three-colloidal component approach." Environmental Science and Technology **32**: 2887-2899.

Carpentier, S., R. Moilleron, et al. (2002). "Quality of dredged material in the river Seine basin (France). I. Physico-chemical properties." The Science of the Total Environment **295**: 101-113.

Chanudet, V. and M. Filella (2008). "Size and composition of inorganic colloids in a peri-alpine, glacial flour-rich lake." Geochimica et Cosmochimica Acta **72**: 1466-1479.

Chen, Y. and J. Buffle (1996). "Physiochemical and microbial preservation of colloid characteristics of natural water samples. I. Experimental conditions." Water Research **30**(9): 2178-2184.

Chen, Y. and J. Buffle (1996b). "Physiochemical and microbial preservation of colloid characteristics of natural water samples. II. physicochemical and microbial evolution." Water Research **30**(9): 2185-2192

Claret, F. (2004). Caractérisation structurale des transitions minéralogiques dans les formations argileuses : Contrôles et implications géochimiques des processus d'illitisation. Cas particulier d'une perturbation alcaline dans le Callovo-Oxfordien - Laboratoire souterrain Meuse-Haute Marne. Thèse 3ème cycle, Grenoble I Université Joseph-Fourier 165 p.

Collon, P. (2003). Evolution de la qualité de l'eau dans les mines abandonnées du bassin ferrifère lorrain. De l'expérimentation en laboratoire à la modélisation in situ. Thèse 3ème cycle, Nancy, INPL, 247 p.

Crocombette, J. P., M. Pollak, et al. (1995). "X-ray absorption spectroscopy at the Fe L<sub>2,3</sub> threshold in iron oxides." Physical Review B **52**(5): 3143-3150.

Davide, V., M. Pardos, et al. (2003). "Characterisation of bed sediments and suspension of the river Po (Italy) during normal and high flow conditions." Water research **37**: 2847-2864.

Denaix, L., R. M. Semlali, et al. (2001). "Dissolved and colloidal transport of Cd, Pb and Zn in a silt loam soil affected by atmospheric industrial deposition." Environmental Pollution **113**: 29-38.

---

Douglas, G. B., R. Beckett, et al. (1993). "Fractionation and concentration of suspended particulate matter in natural waters." Hydrological Processes **7**: 177–191.

Droubay, T., G. Mursky, et al. (1997). "High-resolution X-ray absorption microspectroscopy of lamellar phases in natural ilmenite." Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena **84**( 1-3): 159-169.

Dupont, J. P., L. Guézennec, et al. (2001). Matériaux fins : le cheminement des particules en suspension. Programme scientifique Seine-Aval. **2001**: 39.

Durin, B. (2006). Transfert et transport colloïdal de polluants métalliques \_ Applications en assainissement routier. Thèse 3ème cycle, Loire-Athlantique, Ecole des mines de Nantes, 394 p.

El Samrani, A. G., B. S. Lartiges, et al. (2004). "Trace element carriers in combined sewer during dry and wet weather: an electron microscope investigation." Water Research **38**(8): 2063-2076.

Elbaz-Poulichet, F., P. Seyler, et al. (1999). "Trace element geochemistry in the upper Amazon drainage basin (Bolivia)." Chemical Geology **157**: 319-334.

Everett, D. H. (1972). Manual of symbols and terminology for physicochemical quantities and units. Appendix II. Definitions, terminology and symbols in colloid and surface chemistry. Part I. Pure Applied Chemistry. **31**: 377-568.

Gallé, T., B. Van Lagen, et al. (2004). "An FTIR-DRIFT study on river sediment particle structure: implications for biofil dynamics and pollutant binding." Environmental Science and Technology **38**: 4496-4502.

Garcier, R. (2005). La pollution de la Moselle française: naissance, développement et gestion d'un problème environnemental. 1850-2000. Thèse 3ème cycle, Université Lumière, 487 p.

Garnier, C. (2005). Etude chimique et microbiologique des exopolymères de boues activées: éléments de compréhension du fonctionnement des stations d'épuration. Thèse 3ème cycle, Vandoeuvre-lès-Nancy, INPL, 161 p.

Guo, Y. and R. M. Bustin (1998). "Micro-FTIR spectroscopy of liptinite macerals in coal." International Journal of coal geology **36**: 259-275.

Hitchcock, A. (2001). "Chemical mapping with soft X-ray spectromicroscopy." American Laboratory **33**(16): 30-36.

Hitchcock, A. P., C. Morin, et al. (2002). "Soft X-ray microscopy of soft matter \_ Hard information from two softs." Surface review and letters **9**(1): 193-201.

Houhou, J. (2008). Le réseau d'assainissement urbain: du collecteur au réacteur bio-physico-chimique. Thèse 3ème cycle, Nancy, INPL -ENSG, 261 p.

---

Houhou, J., B. Lartiges, et al. (2009). "Phosphate dynamics in an urban sewer: A case study of Nancy, France." Water Research **43**: 1088-1100.

Jeanneau, L. (2007). Approche moléculaire quantitative appliquée à l'étude du transfert de micropolluants organiques à la confluence entre la Fensch et la Moselle (France). Thèse 3ème cycle, Nancy, Nancy université, 340 p.

Jeanneau, L., P. Faure, et al. (2008). "Evolution of the source apportionment of the lipidic fraction from sediments along the Fensch river, France: A multimolecular approach." Science of the Total Environment **398**: 96-106.

Kovac, N., J. Faganeli, et al. (2005). "Investigation of sediment samples from the Gulf of Trieste (northern Adriatic) by FTIR spectroscopy." Materials and Geoenvironment **52**(1): 81-85.

Krachler, R., F. Jirsa, et al. (2005). "Factors influencing the dissolved iron input by river water to the open ocean." Biogeosciences Discussions **2**: 537-549.

Lartiges, B. S., S. Deneux-Mustin, et al. (2001). "Composition, structure and size distribution of suspended particulates from the Rhine River." Water Research **35**(3): 808-816.

Lehmann, J., B. Liang, et al. (2005). "Near-edge X-ray absorption fine structure (NEXAFS) spectroscopy for mapping nano-scale distribution of organic carbon forms in soil: application to black carbon particles." Global Biogeochemical Cycles **19**.

Leppard, G. G. (1992). Evaluation of electron microscope techniques for the description of aquatic colloids. Environmental Particles. v. Buffle J. and van Leeuwen H.P. IUPAC Series on Analytical and Physical Chemistry of Environmental Systems. Chelsea MI, Lewis. **chapter 6**.

Leppard, J. (1992). "Size, morphology and composition of particulates in aquatic ecosystems: solving speciation problems by correlative electron microscopy." Analyst **117**: 595-603.

Lerotic, M., C. Jacobsen, et al. (2005). "Cluster analysis in soft X-ray spectromicroscopy: Finding the patterns in complex specimens." Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena **144-147**: 1137-1143.

Lerotic, M., C. Jacobsen, et al. (2004). "Cluster analysis of soft X-ray spectromicroscopy data." Ultramicroscopy **100**: 35-57.

Macrovordatos, D., D. Perret, et al. (2007). Strategies and advances in the characterisation of environmental colloids by electron microscopy. Environmental Colloids and Particles - Behaviour, separation and characterization, eds K.J. Wilkinson and J.R. Lead, IUPAC Series on Analytical and Physical Chemistry of Environmental Systems - volume 10. Chichester, John Wiley & sons, Ltd, chapter 8.: 345-404.

---

Maurice-Bourgoin, L., F. Gase, et al. (1999). "Trace elements distribution in the Andean sub-basins of the Madeira river: role of the weathering processes in the freshwaters geochemistry." Manaus'99 : hydrological and geochemical processes in large scale river **11**: 16-19.

Mavrocordatos, D. and D. Fortin (2002). "Quantitative characterization of biotic iron oxides by analytical electron microscopy." Mineralogical Society of America **87**(7): 940-946.

Mazuer, P. and J. L. Matte (2000). Qualité du milieu physique de la Fensch. Rapport DIREN Lorraine n° 4479, 1-25 p.

Montargès-Pelletier, E., L. Jeanneau, et al. (2007). "The junction of Fensch and Moselle rivers, France; mineralogy and composition of river materials." Environmental Geology **53**: 85-102.

Morel, F. M. M. and P. M. Gschwend (1987). The role of colloids in the partitioning of solutes in natural waters. Aquatic Surface Chemistry. Chemical Processes at the Particle-Water Interface; W. Stumm. New York, Wiley: 405–422.

Morse, J. W. and G. W. Luther III (1999). "Chemical influences on trace metal-sulfide interactions in anoxic sediments." Geochimica et Cosmochimica Acta **63**(19/20): 3373-3378.

Neuhäusler, U., S. Abend, et al. (1999). "Soft X-ray spectromicroscopy on solid-stabilized emulsions." Colloid Polymer Science **277**: 719-726.

Ogorzaly, L. (2009). Intérêt du géotypage des phages ARN F-spécifiques pour estimer la pollution fécale et virale des eaux. Thèse 3ème cycle, Nancy, Nancy 1, 233 p.

Painter, P., M. Starsinic, et al. (1985). "Determination of functional groups in coal by fourier transform interferometry." Fourier transform infrared spectroscopy - Application to chemical systems **4**: 169-241.

Perret, D., J. F. Gaillard, et al. (2000). "The diversity of natural hydrous iron oxides." Environmental Science and Technology **34**: 3540-3546.

Perret, D., M. E. Newman, et al. (1994). "Submicron particles in the Rhine river \_ I. Physico-chemical characterization." Water Research **28**(1): 91-106.

Piatak, N. M. and R. R. Seal (2010). "Minerology and the release of trace elements from slag from the Hegeler Zinc smelter, Illinois (USA)." Applied Geochemistry **25**: 302-320.

Probst, J. L. (1990). Géochimie et hydrologie de l'érosion continentale. Mécanismes, bilan global actuel et fluctuations au cours des 500 derniers millions d'années. Thèse 3ème cycle, Strasbourg, Centre de géochimie de la surface, 167 p.

Rabiet, M. (2006). Contamination de la ressource en eau par les eaux usées dans un bassin versant méditerranéen apport des éléments majeurs, traces et terres rares. Thèse 3ème cycle, Montpellier, Montpellier II, 368 p.

- 
- Ran, Y., J. M. Fu, et al. (2000). "Fractionation and composition of colloidal and suspended particulate materials in rivers." Chemosphere **41**: 33-43.
- Rimet, F., D. Heudre, et al. (2006). Communautés de diatomées des bassins Moselle, Meuse et Sarre. Rapport Lorraine. 52 p.
- Ross, J. M. and R. M. Sherrell (1999). "The role of colloids in trace metal transport and adsorption behavior in New Jersey Pinelands streams." Limnology and Oceanography **44**(4): 1019-1034.
- Rosse, P. and J. L. Loizeau (2003). "Use of single particle counters for the determination of the number and size distribution of colloids in natural surface waters." Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, **27**(1): 109-120.
- Rothe, J. K., M. A. Denecke, et al. (2000). "Soft X-Ray Spectromicroscopy Investigation of the Interaction of Aquatic Humic Acid and Clay Colloids." Journal of Colloid and Interface Science **231**: 91-97.
- Rule, K. J., S. D. W. Comber, et al. (2002). "Diffuse sources of heavy metals entering an urban wastewater catchment." The Science of the Total Environment **298**: 131-145.
- Santiago, S., R. L. Thomas, et al. (1994). "Nutrient, heavy metal and organic pollutant composition of suspended and bed sediments in the Rhone river." Aquatic Sciences **56**(3): 220-242.
- Schäfer, T. and C. Jacobsen (2005). Mineral-Organic interaction: It's role in nature. Forschungszentrum Karlsruhe, Institut für Nukleare Entsorgung (INE).
- Schäfer, T., P. Michel, et al. (2009). The application of STXM and  $\mu$ FT-IR to characterize sedimentary organic matter in the Opalinus clay. 9th International Conference on X-ray microscopy, Journal of physics.
- Schäfer, T., P. Michel, et al. (2009). "Radiation sensitivity of natural organic matter: clay mineral association effects in the Callovo-Oxfordian argillite." Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena **170**: 49-56.
- Schneider, G. (2003). "X-ray microscopy: methods and perspectives." Analytical and Bioanalytical Chemistry **376**: 558-561.
- Schumacher, M., I. Christl, et al. (2005). "Chemical Heterogeneity of Organic Soil Colloids Investigated by Scanning Transmission X-ray Microscopy and C-1s NEXAFS Microspectroscopy." Environmental science and technology **39** (23): 9094 -9100.
- Smieja, J. and R. T. Wilkin (2003). "Preservation of As(III) in sulfidic waters." Journal of environmental Monitoring **5**(6): 913-916

---

Sörme, L. and R. Lagerkvist (2002). "Sources of heavy metals in urban wastewater in Stockholm." The Science of the Total Environment **298**: 131-145.

Stumm, W. (1993). "Aquatic colloids as chemical reactants: surface structure and reactivity." Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects **73**: 1-18.

Stumm, W. and J. J. Morgan (1996). Aquatic chemistry. 1022 p.

Thapalia, A., D. Borrok, et al. (2010). "Zn and Cu Isotopes as Tracers of Anthropogenic Contamination in a Sediment Core from an Urban Lake." Environment science and technology **44**: 1544-1550.

Thieme, J., I. McNulty, et al. (2007). "X-ray spectromicroscopy - A tool for environmental sciences." Environmental Science and Technology **41**(20): 6885-6889.

Tye, R., R. Jepsen, et al. (1996). "Effects of colloids, flocculation, particle size, and organic matter on the adsorption of hexachlorobenzene to sediments." Environmental Toxicology and Chemistry **15**(5): 643-651.

Van Damme, A., F. Degryse, et al. (2010). "Zinc speciation in mining and smelter contaminated overbank sediments by EXAFS spectroscopy." Geochimica et Cosmochimica Acta **74**: 3707-3720.

van Olphen, H. and J. J. Fripiat (1979). Data handbook for clay materials and other non-metallic minerals, Pergamon press. 346 p.

Wilkin, R. T. and H. L. Barnes (1997). "Formation processes of framboidal pyrite." Geochimica et Cosmochimica Acta **61**(2): 323-339.

Wilkin, R. T., H. L. Barnes, et al. (1996). "The size distribution of framboidal pyrite in modern sediments: an indicator of redox conditions." Geochimica et Cosmochimica Acta **60**(20): 3897-3912.

Wilkinson, K. J. (2007). Environmental colloids and particles: current knowledge and future developments. Environmental colloids and particules - Behaviour, separation and characterization. Chichester, K.J. Wilkinson and J.R. Lead, IUPAC Series on Analytical and Physical Chemistry of Environmental Systems, John Wiley and sons, Ltd. **10**: 1-16.

Wojtkowiak, B. and M. Chabanel (1977). Spectrochimie moléculaire. Book Paris. 310 p.

Yoon, T. H., S. B. Johnson, et al. (2004). "In Situ Characterization of Aluminum-Containing Mineral-Microorganism Aqueous Suspensions Using Scanning Transmission X-ray Microscopy." Langmuir **20**(24): 10361-10366.

Zbik, M. S., R. L. Frost, et al. (2008). "Transmission X-ray microscopy reveals the clay aggregate discrete structure in aqueous environment." Colloid and Interface Science **319**: 457-461.

Zelentsov, E. L., T. N. Moroz, et al. (2001). "The elemental SRXRF analysis and mineral composition of human salivary stones." Nuclear instruments and methods in physics research A **470**: 417-421.



## **PARTIE II : Méthodologie et techniques analytiques**

La dégradation de la ressource en eau est essentiellement due au développement conjoint des activités industrielles, minières et urbaines sur l'ensemble du bassin. Cette dégradation est associée à l'apport de nombreux polluants. Ces derniers se répartissent entre les divers compartiments du milieu aquatique : dissous, colloïdal, particulaire et sédimentaire.

Les sédiments jouent le rôle de puits vis-à-vis des contaminants mais peuvent aussi constituer une source de pollution quand ils sont remis en suspension. Le rôle des MES dans le transport des métaux au sein des rivières n'est plus à démontrer (Ross et Sherrell, 1999; Benedetti et al., 2003). Cependant, il apparaît important d'acquérir une meilleure connaissance de la composition des MES afin de connaître les phases porteuses des polluants, de mieux comprendre les associations organo-minérales et leur influence sur la capacité à piéger les contaminants.

Afin de caractériser au mieux les compartiments dissous, colloïdal et particulaire, nous avons d'abord adopté, une démarche séparative en partant du milieu naturel. Nous avons pour cela utilisé des techniques de centrifugation et de filtration (Ran et al., 2000; Krachler et al., 2005).

Différentes techniques analytiques ont été utilisées afin de pouvoir explorer l'ensemble des MES. Des techniques globales telle que l'analyse chimique ont été utilisées, mais en raison de la forte variabilité des MES, ces méthodes doivent être complétées par des techniques de microscopie et de spectromicroscopie (El Samrani et al., 2004; Zbik et al., 2008; Schäfer et al., 2009). Dans le cadre de ce travail, nous avons donc utilisé la microscopie infrarouge ( $\mu$ FTIR), la microscopie électronique à balayage (MEB), la microscopie électronique en transmission (MET) et la microscopie de rayons X en mode balayage (STXM). La combinaison de ces différentes techniques permet d'explorer les MES à différentes échelles s'étendant de la dizaine de nanomètres à la dizaine de micromètres et d'obtenir des informations chimiques spatialement résolues.

### **I. Echantillonnage et préparation des échantillons avant analyse**

Les échantillons d'eau sont collectés aux différents points des sites d'études à l'aide d'une perche télescopique dans le premier mètre en dessous de la surface et sont recueillis dans des jerricans en

polyéthylène de 10 litres, lavés au préalable au NaOCl et rincés à l'eau de distribution et avec de l'eau prélevée avant le remplissage.

L'ensemble des étapes d'échantillonnage et d'analyses sont illustrés dans la Figure 5.

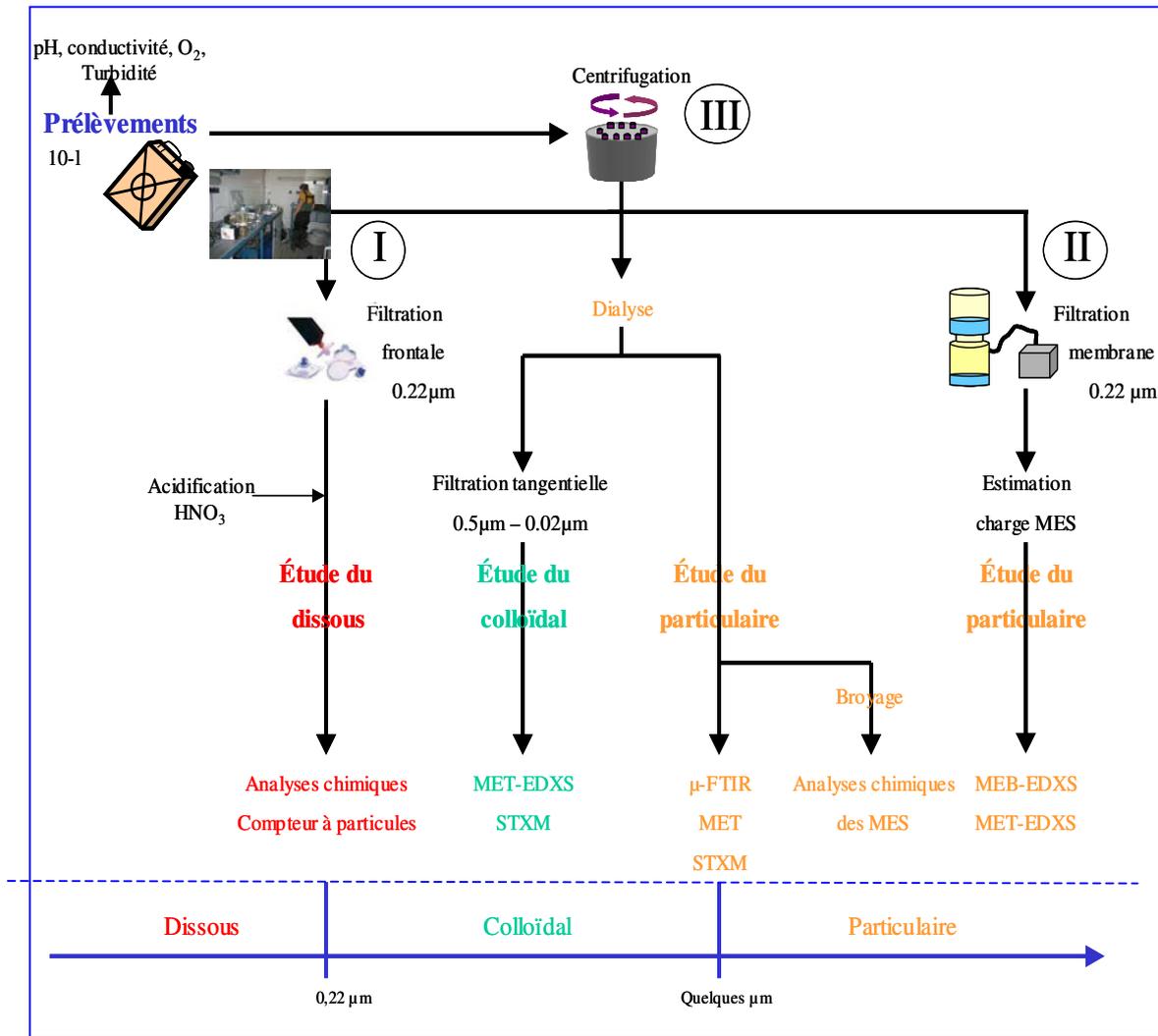


Figure 5 : Préparation des échantillons et séparation des compartiments dissous, colloïdal et particulaire.

### 1. Le compartiment dissous

Les étapes de préparation du compartiment dissous s'effectuent sur le terrain :

Mesure de certains paramètres physico-chimiques (pH, conductivité, température et concentration en oxygène) à l'aide d'un multimètre de terrain préalablement calibré (WTW, Multiline F/SET, Best-Nr. 400 324)

Mesure de la turbidité par un turbidimètre de terrain (HACH, 2100P Turbidimeter).

Séparation par filtration frontale. 25 à 50 ml de l'échantillon sont filtrés à l'aide de filtres-seringues ayant un diamètre de pores de 0,22  $\mu\text{m}$  (MACHEREY-NAGEL, Chromaphil® CA-20/25 Art.-Nr. 729026) puis stockés dans des flacons. Les échantillons destinés à l'analyse des anions et des éléments majeurs et traces sont stockés à 4°C dans des flacons en polyéthylène de 60 mL (2 flacons). Les échantillons destinés au dosage du carbone organique dissous (Brandesa et al., 2003) sont, quant à eux, stockés dans des flacons en verre brun de 100 mL à 4°C afin de ne pas laisser pénétrer la lumière. Les protocoles d'analyses de ces échantillons seront décrits dans le paragraphe III1 Carbone Organique Dissous (COD). Toutefois, et avant toute analyse, les solutions filtrées destinées au dosage des cations, majeurs et traces sont acidifiées avec de l' $\text{HNO}_3$  concentré.

## 2. Le compartiment colloïdal

Les étapes de préparation du compartiment colloïdal avant analyse se font au laboratoire :

Centrifugation : Les échantillons d'eau prélevés sont centrifugés à 7000 tr/min (équivalent à 15000 g) pendant 45 min (SORVALL® Evolution<sub>RC</sub>). Après centrifugation, on considère que la matière solide restant en suspension, constituant le surnageant, est composée principalement de colloïdes.

Séparation par ultrafiltration tangentielle : Les surnageants sont ultrafiltrés (Figure 6) à l'aide de membranes en céramiques de différents diamètres de pores (500 nm et 20 nm). Pour cela, l'échantillon est introduit dans une cuve de 5 litres puis, grâce à une pompe, va s'écouler à travers les membranes. Le perméat ressort alors par 2 tubes en téflon. Ainsi, l'eau et la matière sont récupérées dans la cuve, constituant le rétentat. Au sein de celui-ci et lors de l'ultrafiltration, on observe une reconcentration des colloïdes dans l'entonnoir d'entrée avec une augmentation du rapport solide/liquide. Les fractions « totale » et « 500 -20 nm » sont ensuite analysés en

microscopie électronique à transmission et en microscopie X. Ces techniques analytiques sont décrites dans les paragraphes II-3 et II-8.

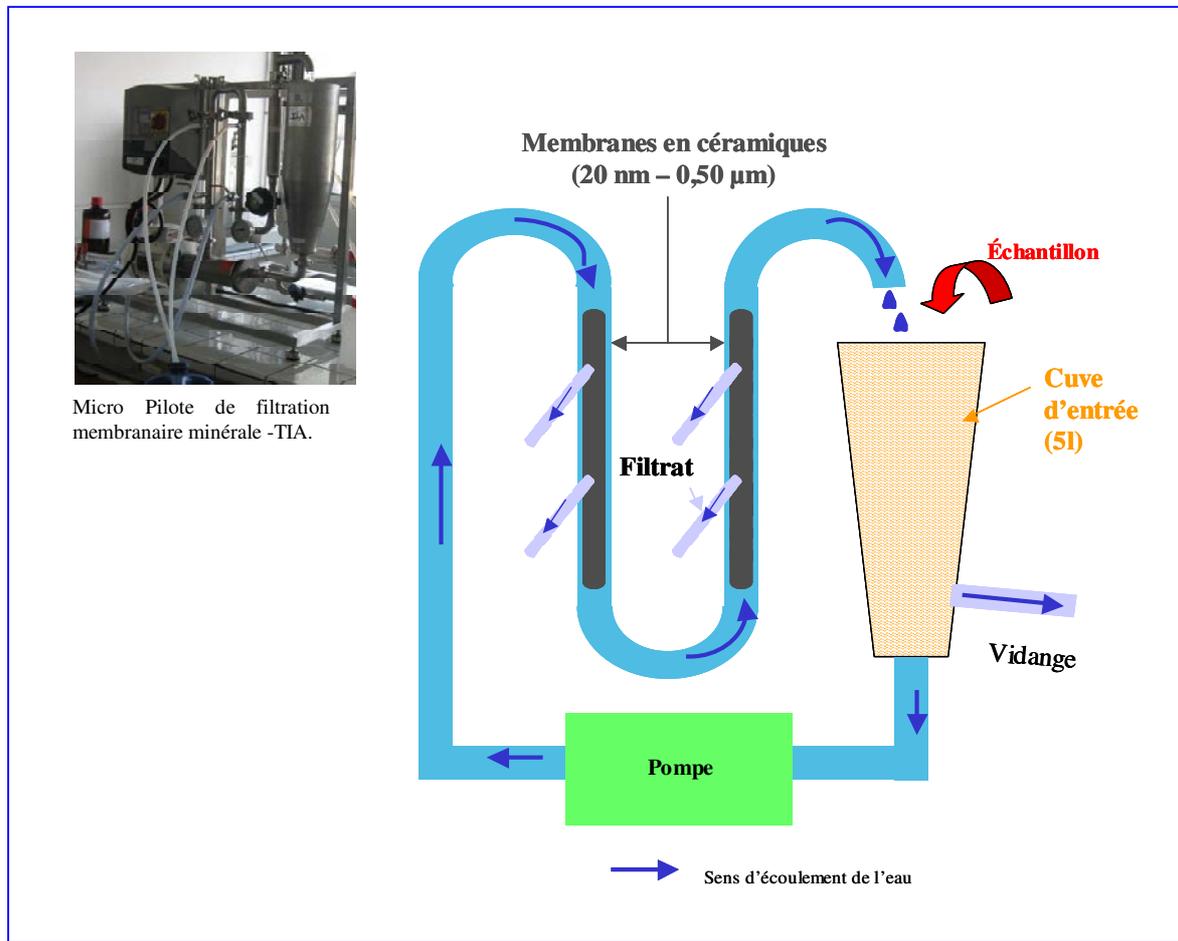


Figure 6 : Ultrafiltration tangentielle

### 3. Le compartiment particulaire

#### a) Traitements sur le terrain

Séparation par filtration membranaire : le jerrican d'eau brut est tout d'abord retourné manuellement 4 à 5 fois de façon à homogénéiser la suspension. Ensuite 2 \* 200 à 500 mL (volume variable selon la concentration en MES) sont filtrés à l'aide d'unité de filtration. Les membranes utilisées sont en acétate de cellulose avec une porosité de 0,22 μm. Ces membranes

sont pesées avant utilisation puis séchées à l'air et repesées après filtration. La différence de masse des membranes, de l'ordre d'un dixième de gramme, nous donne les teneurs en matières en suspension au point  $i$  à une date  $t$ . Ces valeurs sont ensuite converties en mg/L selon le volume d'eau filtrée. Ces membranes permettent ainsi de déterminer la charge particulaire et d'analyser les phases particulaires aux microscopes électroniques à balayage et à transmission. Ces techniques sont décrites dans les paragraphes II-5 et II-6.

#### b) Traitements au laboratoire

Centrifugation. La centrifugation des échantillons bruts permet la récupération de la matière de taille supérieure à 3-4  $\mu\text{m}$ , qui constitue le culot. Ces culots de centrifugation sont récupérés puis analysés en micro-spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier. Cette technique analytique est décrite dans le paragraphe II-7. Afin d'éliminer les fortes teneurs en sel et ainsi d'éviter que le sel masque les autres éléments de plus faibles concentrations, les culots ou les suspensions après centrifugation sont dialysés. Pour cela, les échantillons sont placés dans des membranes de dialyse (Spectra/Por 7 Membranes; MWCO, 1000; largeur : 45mm; diamètre : 28,6mm), elles-mêmes disposées dans des béchers d'eau ultrapure. Après plusieurs jours de renouvellement de l'eau, de dialyse et de contrôle de la conductivité dans les bains de dialyse, les échantillons sont congelés puis lyophilisés.

## II. Méthodes d'analyses

### 1. Carbone Organique Dissous (COD)

Le carbone organique dissous a été dosé au SARM. Un analyseur TCM (Total organic carbon Analyzer) Dohrmann DC 190 (Tekmar-Dohrmann, Mason, Ohio, USA) a été utilisé. L'échantillon est acidifié par ajout de l'acide chlorhydrique (HCl) 1N. Il est ensuite introduit dans un tube chauffé à 680°C contenant un catalyseur. Ce dernier oxyde les composés carbonyles. La réaction de combustion est alors accompagnée par un dégagement du gaz carbonique. Le  $\text{CO}_2$  est ensuite détecté et quantifié par spectrométrie infrarouge et comparé à une courbe d'étalonnage.

## 2. Anions

Les anions des différents échantillons ( $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $SO_4^{2-}$  et  $PO_4^{3-}$ ) ont été mesurés par chromatographie ionique d'échange anionique (Dionex ICS-3000) par le Dr David Billet au LIMOS<sup>1</sup>. La chromatographie ionique est fondée sur les propriétés des résines échangeuses d'ions qui permettent une fixation sélective des anions présents dans la solution. Sur la résine échangeuse d'ions conditionnée sous forme d'une colonne chromatographique AS9-HC, précédée d'une pré-colonne (AG9-HC), circule en permanence un éluant de carbonate de sodium à 9 mmole/L. Une très faible quantité de la solution est analysée (25  $\mu$ l) et les ions sont fixés sélectivement sur la colonne. L'éluant circulant en permanence sur la colonne, les ions sont progressivement décrochés en fonction de leur taille, leur charge et leur degré d'hydratation. Le standard utilisé est une solution multi-anions certifiée de la société SCP Science<sup>2</sup> dans laquelle il y a du  $F^-$  à 20 mg/L,  $Cl^-$  à 30 mg/L,  $NO_3^-$  à 100 mg/L et  $SO_4^{2-}$  et  $PO_4^{3-}$  à 150 mg/L dans une matrice  $H_2O$ . La limite de détection (LOD) est déterminée par la méthode de l'écart-type de l'ordonnée à l'origine de la droite d'étalonnage et est égale à 30  $\mu$ g/l.

## 3. Analyses chimiques des majeurs et des traces

Les analyses chimiques des majeurs et des traces ont été réalisées sur les solutions et sur la matière solide.

### a) Analyses chimiques des solutions :

Les concentrations en cations majeurs et éléments traces ont été mesurées respectivement par ICP-OES et ICP-MS au SARM<sup>3</sup>. Pour les analyses cationiques, les échantillons ont été au préalable acidifiés par ajout de  $HNO_3$  à 2%. La validité des mesures est contrôlée par l'analyse

---

<sup>1</sup> LIMOS : Laboratoire des Interactions Microorganismes-Minéraux-Matière Organique dans les Sols. Université Henri Poincaré, Faculté des Sciences - LIMOS UMR 7137 Boulevard des aiguillettes, BP 239 54506 Vandoeuvre les Nancy, France.

<sup>2</sup> SCP SCIENCE : Fournisseur de *Solutions* Innovantes pour les Chimistes Analytiques.

<sup>3</sup> SARM : Service d'Analyse des Roches et des Minéraux. 15, Rue Notre Dame des Pauvres BP20 54 501 Vandoeuvre-lès-Nancy Cedex France.

répétée de l'échantillon de référence d'eau de rivière SLRS-4 (NRC-CNRC, Canada). Les mesures en ICP-MS ont été effectuées selon les méthodes reportées par Carignan et al. (2001). L'échantillon est introduit dans l'appareil par un nébuliseur qui le transforme en un aérosol liquide composé de micro-gouttelettes de quelques  $\mu\text{m}$  à l'aide d'argon gazeux. L'aérosol ainsi formé est envoyé dans une torche à plasma d'argon à très haute température (entre 6000 et 10000 °C), suffisante pour vaporiser, dissocier, atomiser et ioniser complètement la plupart des éléments. Les ions sont ensuite accélérés, filtrés et transmis vers un détecteur où leur nombre est quantifié. Un programme informatique permet alors de calculer directement la concentration de l'élément analysé grâce à un module permettant le traitement quantitatif et qualitatif pendant l'enregistrement.

Les analyses en ICP-OES ont été réalisées selon la méthode de Govindaraju et Mevelle (1987). L'échantillon est pulvérisé au sein du plasma d'argon à une température proche de 7000° C. Cette température très élevée permet de dissocier la matière en atomes et ions libres. Ces derniers sont alors excités et leur retour à l'état fondamental s'accompagne d'une émission de photons dans l'ultraviolet et le visible. Les photons sont ensuite détectés par un spectromètre d'émission atomique et comparés à un signal mesuré pour un échantillon de référence interne au SARM (2).

L'étalonnage des appareils de mesure est réalisé par une calibration à 2 points : solution multi-élémentaire élaborée au SARM et blanc acidifié. Cette calibration est complétée par un contrôle régulier pour chacune des mesures avec l'analyse conjointe d'une eau de rivière Canadienne certifiée SLRS-5. Les limites de détection des éléments recherchés et les erreurs de la mesure, estimées par deux fois l'écart-type, sont répertoriées en annexe 1.

Lors des analyses en ICP-MS, la présence d'autres éléments, outre celui que l'on veut analyser, engendre des interférences. Celles-ci peuvent être dues à la présence et à la formation d'oxydes et hydroxydes dans le plasma par réaction avec les éléments présents (Ar, O, H, N) ainsi qu'à la présence d'isotopes. Pour pallier à ces interférences, le SARM applique quotidiennement une correction mathématique en prenant en compte la masse de l'élément en question, la proportion de ses isotopes et la proportion de l'élément pouvant interférer.

## b) Analyses chimiques des culots :

Pour l'analyse chimique des particules, nous utilisons les culots des centrifugations précédemment lyophilisés. Les poudres obtenues ( $\approx 2$  g), après lyophilisation, sont ensuite broyées puis analysées chimiquement au SARM (Le Cloarec et al., 2009). Nous obtenons ainsi la composition chimique des MES.

L'étalonnage des appareils de mesure est réalisé par une calibration à 2 points : solution de basalte certifiée BR dopé en éléments traces, élaborée au SARM et blanc de préparation. Cette calibration est complétée par un contrôle régulier pour chacune des mesures avec l'analyse conjointe d'autres solides connus. Les limites de détection des éléments recherchés et les erreurs de la mesure ne sont pas les mêmes lorsqu'il s'agit d'une analyse sur les solides. Ils sont ici répertoriés en annexe 1.

## 4. Compteur à particules

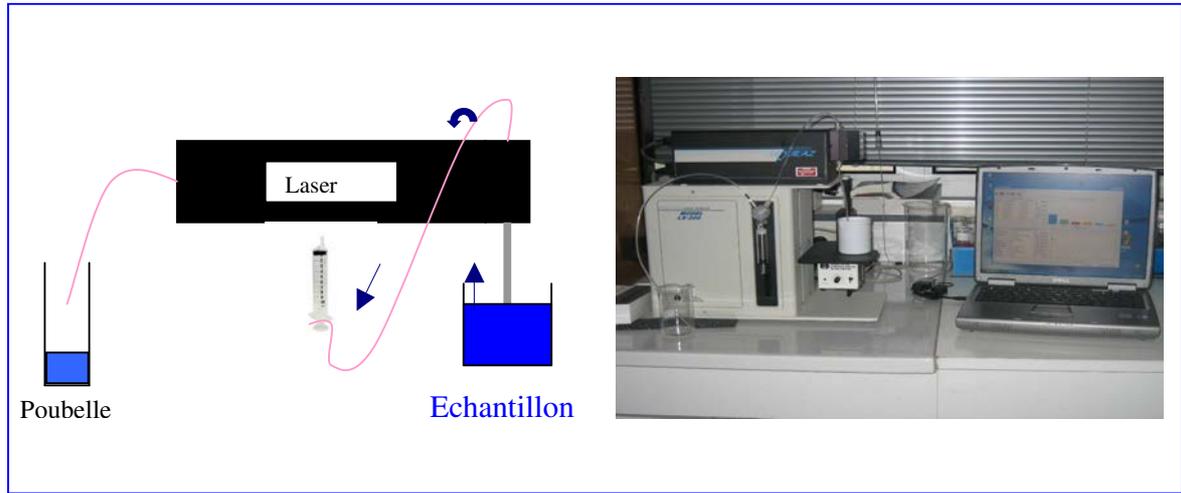
Le compteur à particules permet le comptage et la détermination de la taille des particules entre 0.2 et  $2\mu\text{m}$  présents dans nos échantillons.

## c) Conditions opératoires

Le fonctionnement de l'instrument est basé sur le principe de détection appelé « à extinction de lumière ». Les particules (cf. Figure 7) sont, tout d'abord, aspirées grâce à un échantillonneur à seringue LS200. Puis, elles passent à travers un faisceau de lumière (capteur LiQuilaz E20-P) qu'elles diffractent. Les images de diffraction résultantes sont ensuite recueillies par un ordinateur. Le logiciel utilisé nous permet alors d'obtenir la taille et le nombre de particules présents dans notre échantillon.

## d) Préparation des échantillons :

Les échantillons sont d'abord filtrés à  $0.45\ \mu\text{m}$  et à  $0.22\ \mu\text{m}$ . Les filtrats sont alors analysés. Les mesures sont effectuées dans la même journée que le prélèvement.



**Figure 7 : Compteur à particules**

## 5. Microscopie Electronique à Transmission (MET)

### a) Objectif :

Le microscope électronique à transmission est utilisé afin de visualiser les constituants les plus fins du compartiment colloïdal mais aussi d'analyser les composants du compartiment particulaire. Cette technique est particulièrement adaptée pour l'observation et l'analyse de très fines structures. Par cette technique, nous avons pu déterminer la morphologie, la taille, la composition chimique des particules présentes dans nos échantillons ainsi que la localisation des métaux associés aux particules présentes.

### b) Principe :

Le microscope électronique en transmission utilise comme rayonnement, des électrons générés par un filament de  $\text{LaB}_6$ . Un système de lentilles magnétiques permet ensuite de dévier ou de focaliser le rayon d'électrons sur l'échantillon d'épaisseur suffisamment faible (quelques dizaines de nanomètres) afin qu'une partie des électrons puisse être transmise puis formée l'image de l'objet (Bellenger, 2002). Ce mode d'observation est fait directement à partir de l'ensemble des électrons qui traversent l'échantillon.

Une fois que le rayonnement a traversé l'échantillon, il est alors dévié ou focalisé par un ensemble de diaphragmes objectifs et de lentilles de projection. L'image, ou le cliché de diffraction obtenu, peuvent alors être vus sur un écran fluorescent, enregistrés sur un film photographique ou bien détectés par un capteur CCD.

c) Conditions opératoires :

Plus de 25 séances d'observations (environ 1000 particules analysées) ont été réalisées au Service Commun de Microscopie Electronique et de Microsonde (SCMEM) de la faculté des sciences de Nancy, avec l'aide du *Dr. Jafaar Ghanbaja*.

Le microscope utilisé est un MET Phillips CM20 opérant avec une tension de 200 kV (imagerie à haute résolution), équipé d'une lentille Ultra-Twin de type condenseur-objectif permettant de fonctionner en mode "nanoprobe", c'est-à-dire d'éclairer une très faible surface de l'échantillon inférieure à 20 nm. Le microscope est couplé à un spectromètre à dispersion d'énergie des rayons X (EDXS) permettant d'acquérir une analyse élémentaire des particules avec une sensibilité voisine de 1 % (fraction de masse limite détectable entre  $5 \times 10^{-3}$  et  $10^{-2}$ ). Les analyses faites en EDXS nous permettent d'analyser des zones à l'échelle nanométrique et ainsi d'observer les hétérogénéités présentes à cette échelle, visuellement non accessibles à l'échelle macroscopique ainsi que de déterminer les concentrations élémentaires de la zone bombardée par le faisceau d'électrons.

Afin de faire une analyse quantitative et qualitative de la zone étudiée, les particules ont été analysées avec un faisceau de diamètre 20 nm et un temps de comptage de 40 secondes. De là, les spectres EDXS obtenus vont être traités par le logiciel SPIRIT qui va calculer les rapports stœchiométriques des différents éléments constituant la particule observée. L'analyse des spectres et des pourcentages atomiques associés permet de déterminer, dans la plupart des cas, la nature des phases minérales présentes.

Après une focalisation du faisceau pour le réduire à la taille de 5 à 10 nm, la zone ou région sélectionnée est balayée pour former une image en 256 par 256 pixels. Les photons X sont récupérés par le détecteur EDXS, comme explicité au paragraphe précédent, afin de construire des cartes élémentaires (STEM).

## d) Préparation des échantillons :

La préparation des échantillons pour une observation au microscope électronique en transmission est une phase très importante. Elle détermine en partie la qualité des résultats obtenus. L'épaisseur de l'échantillon devrait idéalement être inférieure à 1  $\mu\text{m}$  afin d'être traversé par le faisceau d'électrons. Dans notre étude, nous avons utilisé 2 protocoles afin d'étudier aussi bien le compartiment particulaire que colloïdal.

- ✓ Pour l'étude du compartiment particulaire, nous avons analysé les membranes. Elles ont été immergées dans une solution d'éthanol puis passées aux ultrasons pendant 2-3 min pour décoller les agrégats et les redisperser. Une goutte de la suspension est ensuite déposée sur une grille en cuivre recouverte d'un dépôt de carbone amorphe (Grille E.M. Sciences-Cat N°71150). Celle-ci est ensuite séchée à l'air pendant quelques minutes avant d'être disposée sur le porte-échantillon et introduite dans le microscope.
- ✓ Pour l'étude du compartiment colloïdal, nous avons pu analyser directement la suspension à partir des filtrats obtenus après centrifugation (surnageant) et ultrafiltration (fraction totale et 500 - 20 nm). Quelques gouttes de la suspension ont alors été déposées sur une grille.

## 6. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

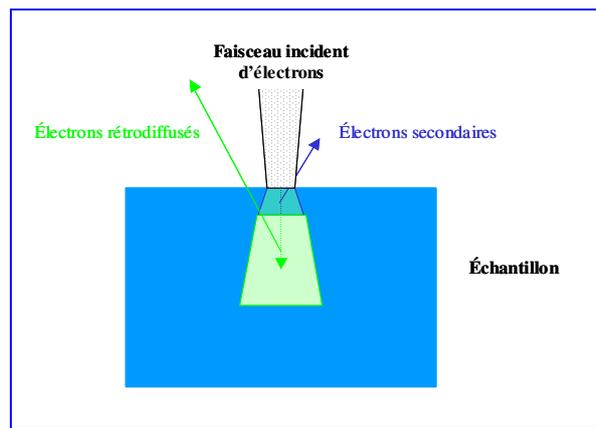
## a) Objectif :

Les observations au MEB sont effectuées essentiellement sur le compartiment particulaire à une échelle supérieure aux observations effectuées au MET. Le MEB permet d'acquérir des images très précises ainsi que plusieurs informations physiques et chimiques de nos particules. Il est utilisé afin d'observer la répartition des particules sur les membranes analysées (imagerie) et d'avoir une analyse semi-quantitative des particules présentes.

## b) Principe :

L'analyse élémentaire des agrégats en couplant le MEB et le système de détection EDXS fonctionne selon le même principe qu'au MET. Lors de l'analyse, le volume participant à l'émission de photons X est beaucoup plus grand, environ 1  $\mu\text{m}^3$ .

Le principe du MEB consiste à explorer la surface de l'échantillon par lignes successives et à transmettre le signal du détecteur. Les microscopes à balayage utilisent un faisceau très fin qui balaye point par point la surface de l'échantillon. L'interaction électron-matière (Figure 8) donne alors naissance à divers rayonnements émis dont des électrons secondaires et rétrodiffusés. Les électrons secondaires ont une énergie faible ; ils proviennent des couches superficielles de la particule balayée et donnent des informations sur la morphologie des particules. Les électrons rétrodiffusés, quant à eux, peuvent pénétrer plus ou moins profondément dans l'échantillon et ainsi fournir une image topographique (contraste en fonction du relief) ou une image de composition (contraste en fonction du numéro atomique). Les électrons rétrodiffusés sont toutefois de moins bonne résolution du fait de la plus ou moins forte pénétration dans l'échantillon. L'émission des électrons rétrodiffusés est plus importante lorsque les atomes ont un numéro atomique élevé.



**Figure 8 : interaction électrons matière.**

c) Conditions opératoires :

Les caractérisations ont été effectuées à l'aide d'un microscope Hitachi 2500LB (20 séances d'analyse, environ 1000 particules analysées). Ce microscope est équipé d'un détecteur d'électrons rétrodiffusés, associé à un dispositif de microanalyse par spectromètre de dispersion des rayons X (EDX Kevex Delta). Ces analyses ont également été réalisées au SCMEM avec

l'aide de *Monsieur Alain Kohler*. Elles ont été effectuées à une intensité de 20 kV, avec une distance analytique de 25 mm entre l'échantillon et la lentille objectif.

d) Préparation des échantillons :

Afin d'obtenir une image en MEB, la surface de l'échantillon doit être conductrice. Les filtres membranes, piégeant la phase particulaire, sont collés directement sur un scotch de carbone disposé sur le porte-échantillon. L'ensemble est ensuite recouvert d'une couche de carbone par pulvérisation cathodique, rendant la surface des échantillons conductrice.

7. La micro-spectroscopie infrarouge

a) Objectif :

La micro-spectroscopie infrarouge est une technique sensible aux groupements de surface des matériaux et aux vibrations moléculaires des composés organiques. Malgré une plus faible résolution (5 à 10  $\mu\text{m}$ ) que les techniques précédentes, elle donne des informations complémentaires sur les associations organo-minérales.

b) Principe :

La micro-spectroscopie infrarouge est une méthode d'investigation courante pour déterminer la nature des interactions inter et intra moléculaires. Elle a pour but d'identifier la nature des différents groupements fonctionnels des composés présents dans l'échantillon. L'analyse par spectroscopie peut s'effectuer suivant la nature de l'échantillon et selon les besoins en utilisant la partie transmise, réfléchi ou diffusé du faisceau. Dans le cadre de notre étude, les échantillons ont été analysés en mode transmission.

L'utilisation de la micro-spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier en mode transmission apporte des informations d'origine massique, c'est à dire sur la totalité de la matière traversée par le rayonnement infrarouge.

La spectroscopie infrarouge est basée sur les interactions entre les radiations électromagnétiques et la matière. En mode transmission, le rayon IR incident passe perpendiculairement à travers l'échantillon. Sous l'effet de l'absorption du rayonnement électromagnétique par l'échantillon,

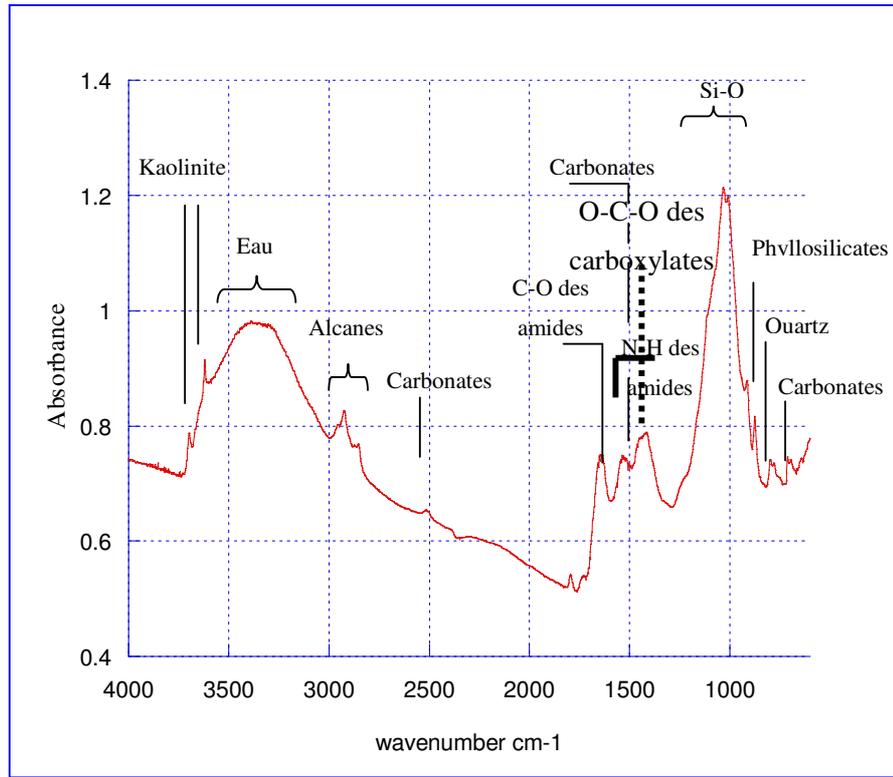
---

les liaisons chimiques d'un groupement moléculaire vont alors vibrer en absorbant l'énergie à une longueur d'onde  $\lambda$  spécifique (comprises entre 2,5 et 25  $\mu\text{m}$  dans le moyen infrarouge soit un nombre d'ondes  $1/\lambda=\nu$  compris entre 4000 et 400  $\text{cm}^{-1}$ ) aux composés analysés, pouvant mettre en jeu différentes vibrations au sein d'une même molécule. Les vibrations peuvent être de 2 types :

1. d'élongation qui sont soit symétriques, soit asymétriques (stretching),
2. de déformation:
  - d'angles (bending) dans le plan ( $\delta$ , scissoring) ou hors du plan ( $\gamma$ ).
  - les balancements pouvant également être dans le plan ( $\delta_r$ , rocking) ou hors du plan ( $\delta_b$ , wagging).
  - les torsions ( $\tau$ , twisting).

Après interaction du faisceau avec l'échantillon, le rayonnement transmis parvient au détecteur. Le signal obtenu s'appelle un interférogramme. La transformée de Fourier de l'interférogramme permet d'obtenir un spectre appelé simple faisceau. Le spectre d'absorption infrarouge est calculé par la formule :  $A = -\log(I/I_0)$  où  $I$  est le spectre simple faisceau de l'échantillon et  $I_0$  celui de la référence. Le spectre infrarouge nous donne des informations sur la présence de fonctionnalités chimiques particulières et sur les propriétés de vibrations des liaisons moléculaires dans leur environnement.

Chaque groupement, présent sur le spectre, est alors caractérisé par une bande d'absorption dont la position en nombre d'ondes, la largeur et l'intensité sont caractéristiques de la nature du composé. Le tableau, présenté en annexe 2, présente les nombres d'ondes caractéristiques dans l'infrarouge observés lors de nos analyses. Toutefois, et comme nous avons pu le remarquer, les bandes d'absorption sont parfois complexes et issues de la somme de plusieurs contributions. Afin d'isoler les contributions des différentes vibrations dans une bande large, il peut être utile de les décomposer mathématiquement. La Figure 9 présente un exemple de spectre infrarouge obtenu lors de nos analyses. Sur ce spectre, nous pouvons observer un mélange de phyllosilicates, de carbonates, de protéines et de polysaccharides.



**Figure 9 : Spectre infrarouge en transmission majoritairement obtenu lors de l'analyse des matières en suspension dans la Moselle.**

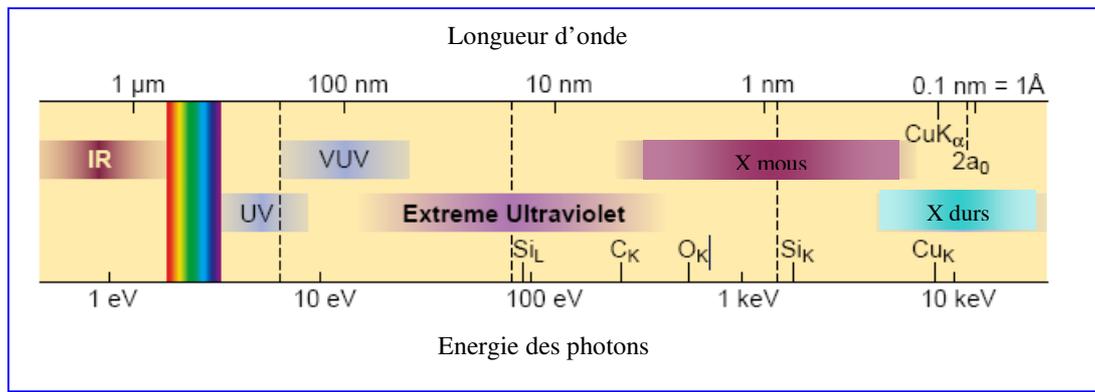
c) Conditions opératoires :

Dans le cadre de notre étude, les analyses ont été réalisées au sein de notre laboratoire avec le soutien du Dr Odile Barrès sur un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier Bruker IFS-55 équipé d'un interféromètre de type MICHELSON muni d'un laser He-Ne et couplé à un microscope BRUKER A590 muni d'un détecteur MCT (tellurure de mercure et de cadmium) avec une résolution spectrale de  $2 \text{ cm}^{-1}$ . Le temps d'enregistrement d'un spectre est de 2 minutes environ.

Afin d'effectuer nos analyses, une goutte de chaque culot a été déposée sur une lame de ZnSe (séléniure de zinc) puis séchée à l'air. La lame de ZnSe présente l'avantage d'une faible absorption dans l'IR et d'une très large gamme de transmission couvrant  $0,6\text{-}22 \mu\text{m}$  soit la totalité du proche et du moyen infrarouge.

## 8. La microscopie X

Les lignes de microscopie sont développées à partir d'une source de rayonnement synchrotron (annexe 3). Il existe mondialement plus de 40 installations de rayonnement synchrotron, et quelques-unes des lignes sont dédiées à la microscopie X. Cette technique utilise les rayons X de faible énergie (soft X-rays). Ces derniers correspondent à la région du spectre électromagnétique entre la lumière UV et les rayons X durs (Figure 10).



**Figure 10 : Spectre électromagnétique (Attwood, 1999).**

### a) Avantages

La microscopie X est une technique de haute performance pour l'analyse de la matière molle. Cette méthode analytique est souvent utilisée dans l'analyse des polymères et des organismes biologiques (Rothe et al., 2000; Benzerara et al., 2004; Benzerara et al., 2006). Deux types de microscopes sont utilisés en microscopie des rayons X (Schneider, 2003; Thieme et al., 2007) : le microscope à transmission des rayons X (TXM) et le microscope à balayage par transmission des rayons X (STXM). Ces techniques s'adaptent particulièrement bien à l'étude des systèmes colloïdaux (Claret, 2004; Schumacher et al., 2005) car elle combine résolution spectrale et spatiale (Figure 11). Elles ont, toutefois, des utilisations différentes. Le TXM est principalement utilisé pour l'imagerie alors que le STXM est essentiellement exploité pour la microanalyse.

Lors de notre étude, les échantillons ont été analysés en STXM, qui présente les avantages suivants :

- I). Elle combine la résolution spectrale (-0.2 eV) et la sélectivité chimique (éléments, groupements fonctionnels) de la spectroscopie NEXAFS (Near Edge X-ray Absorption Fine Structure).
- II). Cette technique permet l'analyse de très petits échantillons, puisque le faisceau de rayons X au plan focal de l'échantillon possède un diamètre inférieur à 50 nm (Yoon et al., 2004; Lehmann et al., 2005; Benzerara et al., 2006).
- III). C'est une technique d'imagerie à l'échelle du micromètre jusqu'à quelques dizaines de nanomètres. La résolution spectrale (0,2 eV) est contrôlée par le monochromateur en tête de ligne.
- IV). Le faisceau de rayons X est moins agressif que le faisceau d'électrons. On n'observe alors que peu d'amorphisation ou de dégradation de la matière.
- V). Elle présente la possibilité d'étudier plusieurs éléments sur la même particule, ou un même agrégat. L'observation ne se fait pas sous vide, les échantillons peuvent donc être examinés à l'état hydraté. En effet, la gamme d'énergie accessible, appelée «fenêtre de l'eau» (Neuhäusler et al., 1999; Adam et Moy, 2005), est située entre le seuil K d'absorption de l'oxygène et du carbone (543 eV et 284 eV) et est d'un intérêt tout particulier dans l'étude d'échantillons hydratés. Dans cette gamme et pour une épaisseur < 10  $\mu\text{m}$ , l'eau est hautement transparente comparée à d'autres substances comme les matériaux carbonés et inorganiques. Les matériaux organiques sont 10 à 20 fois plus absorbants que l'eau (Adam et al., 2005), et nous permet d'étudier des éléments comme le carbone, l'oxygène, le potassium..., de les cartographier, et dans le cas du carbone et de l'oxygène, d'étudier leur statut via l'interprétation des spectres XANES.

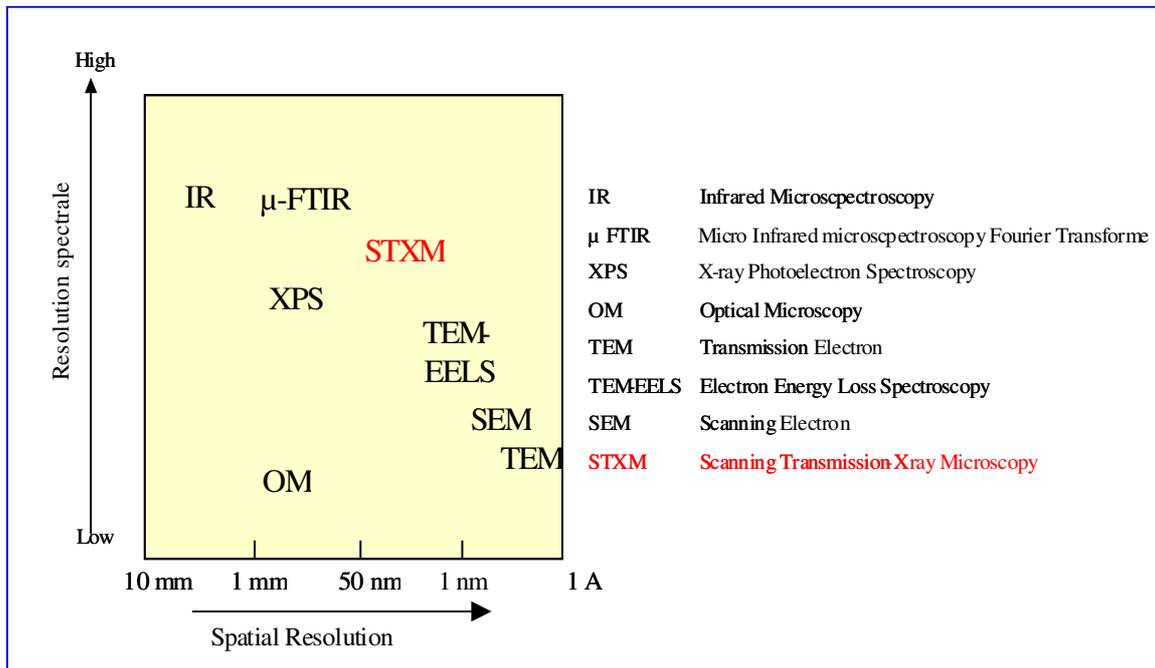


Figure 11 : Comparaison des méthodes analytiques d'après (Schäfer et Jacobsen, 2005).

### b) Principes du microscope STXM

Sur une ligne de lumière synchrotron (annexe 3), une petite partie du faisceau éjecté de l'anneau de stockage est utilisée (Figure 12). Les photons X vont alors être interceptés par un monochromateur à cristaux, ayant une résolution de 0,1-0,2 eV selon les cristaux utilisés, la gamme d'énergie choisie et le détecteur. Le faisceau de rayons X monochromatiques est alors focalisé sur l'échantillon par une lentille de Fresnel ou zone plate (Beelen et al., 1997). La résolution spatiale du système dépend de cette focalisation et de la position et ouverture de l'OSA. Le signal est converti en densité optique (Schäfer et al., 2009) et est sensible à l'épaisseur de l'échantillon et à sa composition.

$$OD = - \ln \left[ \frac{I(E)}{I_0(E)} \right] = \mu(E)\rho d$$

Avec OD : densité optique

d : épaisseur

$\rho$  : densité de l'échantillon

$\mu(E)$  : coefficient d'absorption

I(E) : intensité détectée

I<sub>0</sub>(E) : intensité transmise

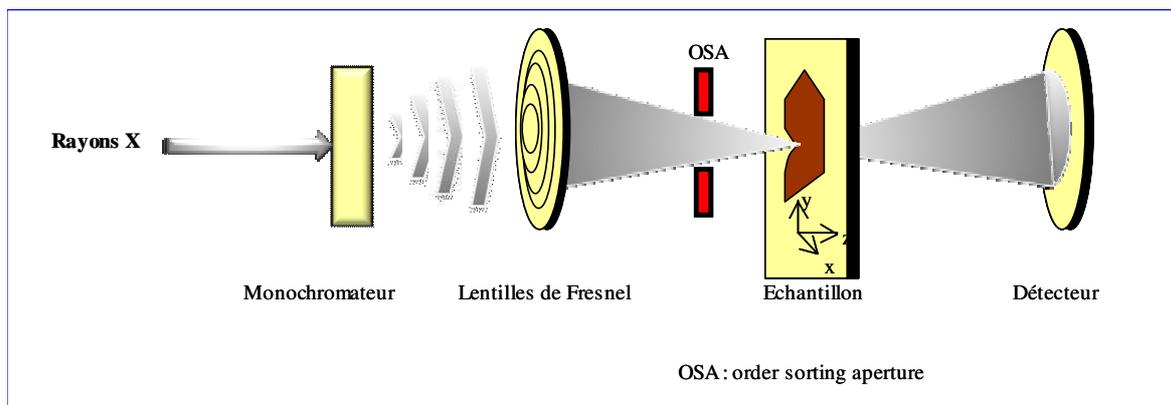


Figure 12 : Schéma d'une ligne STXM (Hitchcock, 2001).

### c) Conditions opératoires

Les expériences se sont déroulées au Swiss Light Source (SLS, Viligen, [www.sls.web.psi.ch](http://www.sls.web.psi.ch)) sur la ligne de lumière POLLUX pour l'étude du fer et de l'oxygène, et à BESSY ([www.bessy.de](http://www.bessy.de)) sur la ligne U41-STXM pour l'étude du carbone. La résolution spatiale de la ligne POLLUX est de 40 nm et celle de la ligne U41-STXM est de 30 nm.

Pour ces expériences, des prélèvements d'eau ont été faits quelques jours avant les analyses de rayons X et conservés à 4 °C. De là, et dans le but d'étudier le compartiment colloïdal, ils ont été centrifugés et filtrés à 0,22 µm.

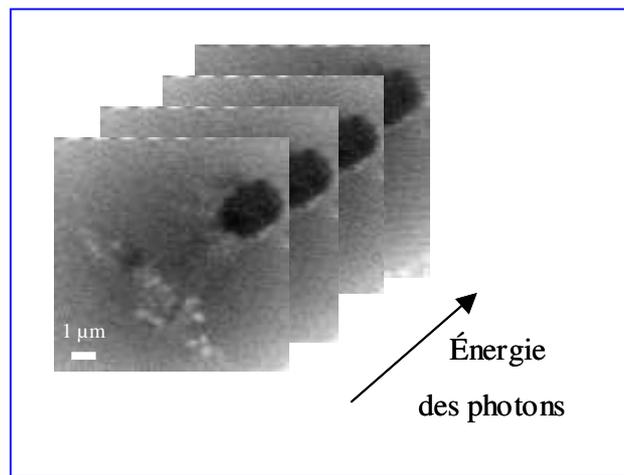
Sur la ligne, 1 µl d'échantillon a été déposé entre les 2 lames Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. L'échantillon est ensuite scanné avec un microscope optique pour localiser des particules et vérifier les conditions de dépôt de l'échantillon. Il est alors placé sur le porte-échantillon dans la cabine expérimentale. Celle-ci est ensuite mise dans une atmosphère d'hélium, gaz léger et donc peu absorbant, pour éviter la contamination de l'oxygène.

Pour la recherche de particules au sein de l'échantillon, des cartes de 100\*100 µm sont scannées à l'énergie du pic d'absorption de l'élément. Sur ces cartes, des zones sont alors sélectionnées, agrandies et scannées à différentes énergies, avant le seuil et à l'énergie du pic d'absorption de l'élément recherché. Après l'examen des images obtenues, le STXM permet l'acquisition :

- ✓ D'images hautes résolution 2D pour une énergie donnée obtenue par balayage de l'échantillon sur y et y et avec un nombre de pixels variant entre 100\*100 à 200\*200 par

image. La taille de ses images varient entre  $5 \times 5$  à  $30 \times 30 \mu\text{m}$ . Le ratio d'intensité des différentes images acquises nous donne l'état d'oxydation de l'élément recherché au sein des particules étudiées.

- ✓ De paquets d'images. Ces paquets d'images ou stacks sont obtenus par l'acquisition d'environ 180 images à différentes énergies aux seuils  $L_{2,3}$  du fer et/ou de la raie K du carbone et de l'oxygène. Leurs tailles varient entre  $5 \times 5 \mu\text{m}$  à  $30 \times 30 \mu\text{m}$ . Dans le cadre de l'étude du fer, l'intervalle d'énergie analysée se situe entre 705-740 eV avec un temps mort entre deux acquisitions ( $\Delta t$ ) variant entre 1 et 2 ms et un pas en énergie ( $\Delta E$ ) de 0,2 eV. Pour l'étude du carbone, l'intervalle d'énergie choisi se situe entre 280-304 eV,  $\Delta t = 5$  ms et  $\Delta E = 0,2$  et 0,5 eV. Pour l'oxygène, l'intervalle d'énergie se situe entre 525 et 555 eV,  $\Delta t = 5$  ms et  $\Delta E = 0,2$  et 0,5 eV.



**Figure 13 : Paquets d'images d'une particule**

#### d) Traitement des données

Le logiciel Axis 2000 software (Version 2.1n, A.P. Hitchcock, McMaster University, Hamilton, ON, Canada) est utilisé pour aligner les images d'un même stack. De là, une zone appelée « Io » est sélectionnée afin de soustraire le fond de l'image. Plusieurs zones au sein de l'image, nommées ROI (Region Of Interest), sont ensuite sélectionnées et converties en spectre d'absorption.

La comparaison des spectres se fait, dans un premier temps, par une analyse statistique en Analyses en Composantes Principales (PCA), qui consiste à réduire la dimensionnalité des données tout en conservant le plus d'informations possibles. Elle est ensuite complétée par une analyse en clustering, qui est une méthode de classification des données permettant de regrouper les données ainsi que de calculer des spectres moyens (Lerotic et al., 2004; Lerotic et al., 2005). Ces programmes permettent d'acquérir l'ensemble des spectres présents au sein de la particule analysée.

La contribution du  $\text{Fe}^{3+}$  et du  $\text{Fe}^{2+}$  est ensuite déterminée par comparaison à leurs spectres théoriques (Crocombette et al., 1995; Droubay et al., 1997).

---

Adam, J. F. and J. P. Moy (2005). "Microscopie par rayons X dans la fenêtre de l'eau: faisabilité et intérêt pour la biologie d'un instrument de laboratoire." Journal de physique IV **127**: 53-61.

Attwood, D. (1999). Soft X rays and Extreme Ultraviolet Radiation : principes and Applications. 469 p.

Beelen, T. P. M., W. Shi, et al. (1997). "Scanning Transmission X-Ray Microscopy: A New Method for the Investigation of Aggregation in Silica." Journal of Colloid and Interface Science **185**(1): 217-227.

Bellenger, F. (2002). Etude et contrôle de la corrosion feuilletante des alliages d'aluminium 2024 et 7449 par bruit électrochimique et émission acoustique. Analyse microstructurale et caractérisation de l'endommagement. Thèse 3ème cycle, Lyon, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 171 p.

Benedetti, M. F., S. Mounier, et al. (2003). "Carbon and metal concentrations, size distributions and fluxes in major rivers of the Amazon basin." Hydrological processes **17**: 1363–1377.

Benzerara, K., T. H. Yoon, et al. (2004). "Scanning transmission X-ray microscopy study of microbial calcification." Geobiology **2**: 249-259.

Benzerara, K., T. Tyliczszak, et al. (2006). Study of interactions between microbes and minerals by scanning transmission X-ray microscopy (STXM). Proceedings XAFS13

Brandesa, J. A., C. Leeb, et al. (2003). "Examining marine particulate organic matter at sub-micron scales using scanning transmission X-ray microscopy and carbon X-ray absorption near edge structure spectroscopy." Marine chemistry **92**: 107-121.

Carignan, J., P. Hild, et al. (2001). "Routine analyses of trace elements in geological samples using flow injection and low pressure on-line liquid chromatography coupled to ICP-MS: a study of geochemical reference materials BR, DR-N, UB-N, AN-G and GH." The journal of Geostandards and Geoanalysis **25**(2-3): 187-198.

Claret, F. (2004). Caractérisation structurale des transitions minéralogiques dans les formations argileuses : Contrôles et implications géochimiques des processus d'illitisation. Cas particulier d'une perturbation alcaline dans le Callovo-Oxfordien - Laboratoire souterrain Meuse-Haute Marne. Thèse 3ème cycle, Grenoble I Université Joseph-Fourier 165 p.

Crocombette, J. P., M. Pollak, et al. (1995). "X-ray-absorption spectroscopy at the Fe L<sub>2,3</sub> threshold in iron oxides. ." Physical Review B **52**: 3143 - 3150.

Droubay, T., G. Mursky, et al. (1997). "High-resolution X-ray absorption microspectroscopy of lamellar phases in natural ilmenite." Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena **84**( 1-3): 159-169.

---

El Samrani, A. G., B. S. Lartiges, et al. (2004). "Trace element carriers in combined sewer during dry and wet weather: an electron microscope investigation." Water Research **38**(8): 2063-2076.

Govindaraju, K. and G. Mevelle (1987). "Fully Automated Dissolution and Separation Methods for Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry Rock Analysis—Application To The Determination Of Rare-Earth Elements." Journal of Analytical Atomic Spectrometry **2**(6): 615–621.

Hitchcock, A. (2001). "Chemical mapping with soft X-ray spectromicroscopy." American Laboratory **33**(16): 30-36.

Krachler, R., F. Jirsa, et al. (2005). "Factors influencing the dissolved iron input by river water to the open ocean." Biogeosciences Discussions **2**: 537–549.

Le Cloarec, M.-F., P. H. Bonte, et al. (2009). "Sedimentary record of metal contamination in the Seine River during the last century." Physics and Chemistry of the Earth: 1-15.

Lehmann, J., B. Liang, et al. (2005). "Near-edge X-ray absorption fine structure (NEXAFS) spectroscopy for mapping nano-scale distribution of organic carbon forms in soil: application to black carbon particles." Global Biogeochemical Cycles **19**.

Lerotic, M., C. Jacobsen, et al. (2005). "Cluster analysis in soft X-ray spectromicroscopy: Finding the patterns in complex specimens." Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena **144-147**: 1137-1143.

Lerotic, M., C. Jacobsen, et al. (2004). "Cluster analysis of soft X-ray spectromicroscopy data." Ultramicroscopy **100**: 35-57.

Neuhäusler, U., S. Abend, et al. (1999). "Soft X-ray spectromicroscopy on solid-stabilized emulsions." Colloid Polymer Science **277**: 719-726.

Ran, Y., J. M. Fu, et al. (2000). "Fractionation and composition of colloidal and suspended particulate materials in rivers." Chemosphere **41**: 33-43.

Ross, J. M. and R. M. Sherrell (1999). "The role of colloids in trace metal transport and adsorption behavior in New Jersey Pinelands streams." Limnology and Oceanography **44**(4): 1019-1034.

Rothe, J. K., M. A. Denecke, et al. (2000). "Soft X-Ray Spectromicroscopy Investigation of the Interaction of Aquatic Humic Acid and Clay Colloids." Journal of Colloid and Interface Science **231**: 91-97.

Schäfer, T. and C. Jacobsen (2005). Mineral-Organic interaction: It's role in nature. Forschungszentrum Karlsruhe, Institut für Nukleare Entsorgung (INE).

Schäfer, T., P. Michel, et al. (2009). The application of STXM and  $\mu$ FT-IR to characterize sedimentary organic matter in the Opalinus clay. 9th International Conference on X-ray microscopy, Journal of physics.

Schneider, G. (2003). "X-ray microscopy: methods an perspectives." Analytical and Bioanalytical Chemistry **376**: 558-561.

Schumacher, M., I. Christl, et al. (2005). "Chemical Heterogeneity of Organic Soil Colloids Investigated by Scanning Transmission X-ray Microscopy and C-1s NEXAFS Microspectroscopy." Environmental science and technology **39** (23): 9094 -9100.

Thieme, J., I. McNulty, et al. (2007). "X-ray spectromicroscopy - A tool for environmental sciences." Environ.mental Science and Technology **41**(20): 6885-6889.

Yoon, T. H., S. B. Johnson, et al. (2004). "In Situ Characterization of Aluminum-Containing Mineral-Microorganism Aqueous Suspensions Using Scanning Transmission X-ray Microscopy." Langmuir **20**(24): 10361-10366.

Zbik, M. S., R. L. Frost, et al. (2008). "Transmission X-ray microscopy reveals the clay aggregate discrete structure in aqueous environment." Colloid and Interface Science **319**: 457-461.

### PARTIE III : La Moselle d'amont en aval

Ce chapitre présente le suivi de la Moselle depuis la zone amont (Epinal) jusqu'à la frontière luxembourgeoise (Sierck-les-Bains). Il s'agit ici d'identifier l'influence des terrains géologiques traversés et notamment de l'occupation des sols sur la composition des eaux et des matières en suspension le long d'une rivière. Dans un premier temps, les paramètres physico-chimiques et notamment les concentrations en éléments majeurs et traces dans la fraction dissoute des eaux prélevées en mai et juin 2008 sur quatorze stations réparties d'amont en aval de la Moselle et sur 3 de ses affluents sont présentés. Secondairement, avec l'utilisation d'outils microscopiques, ce chapitre fait état de la composition des MES prélevées sur ces mêmes sites.

Une première campagne de prélèvements avait été effectuée en juillet 2003, associant des chercheurs du LEM et du G2R. Cette campagne couvrait une grande partie du bassin de la Moselle française, de Jarménil dans les Vosges à Sierck-les-Bains, à la frontière franco-germano-luxembourgeoise, et ne concernait que le compartiment sédimentaire. Les teneurs en carbone organique (Corg) des eaux, reportées sur la Figure 14, augmentent fortement pour les stations concernant deux affluents de la Moselle : la Meurthe, à Bouxières-aux-Dames et la Fensch à Florange. Pour les sédiments de la Meurthe, une contamination par des apports domestiques et agricoles semble être avéré. En effet, la caractérisation moléculaire de la matière organique extraite des sédiments, mettait en évidence des indices de contamination fécale par la détection de fortes teneurs en coprostanol (Jardé, 2003). L'étude par géotypage des virus ARN F-spécifiques, présents dans les eaux de la Meurthe, confirme l'origine domestique et agricole de cette contamination organique.

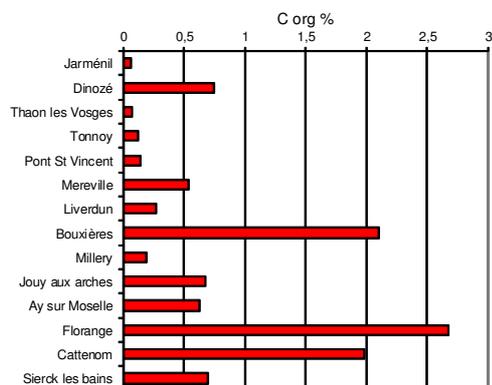


Figure 14 : Distribution en carbone organique (%) dans les eaux de la Moselle (2003).

Au-delà de la confluence Meurthe-Moselle, dans la partie aval du bassin, l'augmentation des teneurs en carbone organique résulte d'intrants domestiques et industriels, mettant en évidence l'influence des agglomérations sur la qualité des sédiments de la Moselle.

L'analyse élémentaire des mêmes sédiments a, elle aussi, mis en évidence l'impact des activités anthropiques sur les sédiments, par l'accroissement des teneurs en polluants métalliques (Zn, Pb et As) sur le continuum de la Moselle (Figure 15), et plus particulièrement au Nord de son bassin versant, à Florange. Ces études ont donc permis de déterminer, selon les teneurs en éléments majeurs et traces, des zones ou points « chauds » où la pression anthropique se traduit par des eaux de qualité mauvaise contrastant avec les eaux de qualité moyenne à bonne.

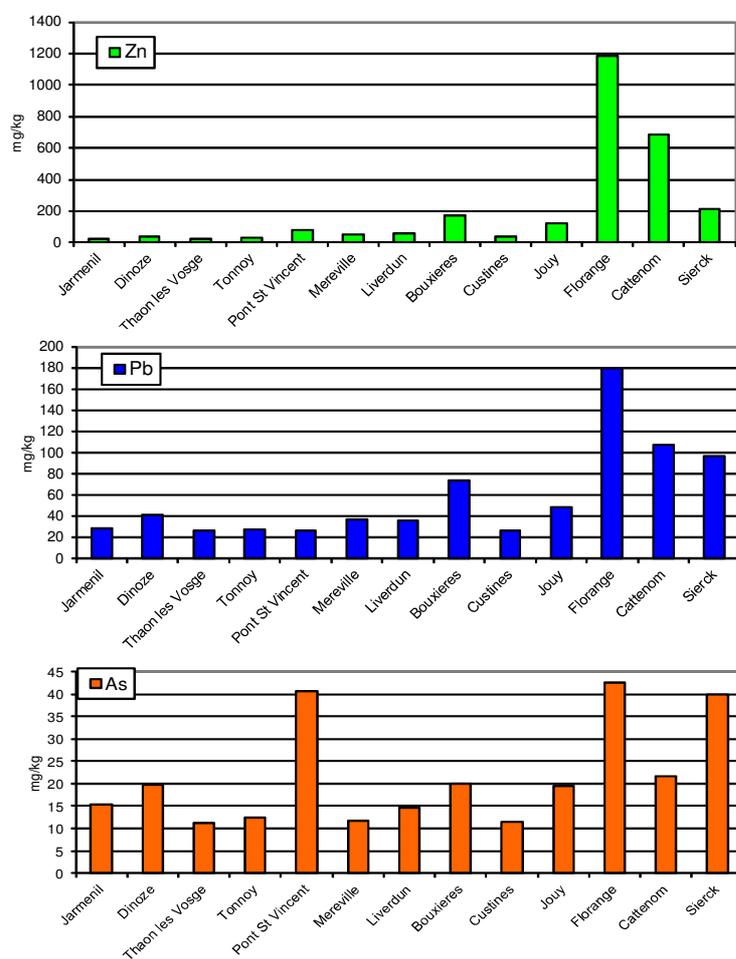


Figure 15 : Concentrations en Zn, Pb et As dans les sédiments de la Moselle (juillet 2003).

Le compartiment sédimentaire peut être considéré comme une zone de stockage de durée non définie des contaminants métalliques et organiques. Lorsque les remobilisations sont faibles et peu fréquentes, il peut constituer un enregistrement des différentes pressions anthropiques subies par le milieu aquatique. Les compartiments dissous et particulaires, ont un comportement plus dynamique et jouent un rôle incontestable dans le transport et le devenir des éléments (PARTIE I). Afin de mieux comprendre les différentes entrées en termes d'eau, solutés et solides dans le système Moselle, deux campagnes de prélèvement d'eaux et de matières en suspension ont été réalisées, en mai et juin 2008. Plusieurs stations d'échantillonnage sont communes à la campagne de 2003, et des points complémentaires sur le linéaire de la Moselle étudié (en aval essentiellement), qui se prêtaient difficilement au prélèvement de sédiments (Moselle canalisée, hauteur d'eau trop importante), ont enrichi la trame d'échantillonnage de 2003.

### **I. Lieux de prélèvements dans le bassin versant de la Moselle**

Dans le cadre du présent travail, les prélèvements ont été réalisés sur tout le bassin versant de la Moselle française, d'Epinal à Sierck-les-Bains (Figure 16). Les points de prélèvements ont été choisis en fonction de leurs caractéristiques géographiques, de l'occupation des sols ainsi que de leur position par rapport aux principaux affluents de la Moselle (Tableau 1).

Les échantillonnages ont été effectués en novembre 2006 pour le point le plus en amont (Epinal), en mai 2008 (du 06 au 09 mai pour l'amont du bassin versant et le 20 mai pour l'aval), sur la totalité des points de prélèvements et en juin 2008 sur 6 points à proximité du laboratoire après un épisode de crue (Méréville, Messein, Pont-Saint-Vincent, Liverdun, Bouxières-aux-Dames et Custines).

	<b>Lieux de prélèvements</b>	<b>Caractéristiques</b>	<b>Densité de population communale /cantonale (hab/km<sup>2</sup>)*</b>
Amont Epinal	Epinal	Golbey, en sortie de l'agglomération spinalienne, et en aval de la STEP	866,2/179,9
	Tonnoy	Station en zone rurale, à proximité de la ville de Tonnoy	58,9/207,9
	Méréville	Transition entre zone rurale et agglomération nancéenne	170,8/234,5
	Messein	Aux portes de l'agglomération nancéenne, prise d'eau pour le réseau d'adduction en eau potable.	321/234,5
	Pont-Saint-Vincent	Station sur le Madon, en sortie du sous-bassin versant, en amont de la confluence Madon-Moselle	309,9/234,5
	Toul	Moselle canalisée, Agglomération En amont de la STEP	284,6/530,6
	Gondreville	Moselle canalisée, Agglomération En aval de la STEP	114/530,6
Nancy	Liverdun	Moselle canalisée, En aval de l'agglomération	232,4/49,6
	Bouxières aux Dames	Station sur la Meurthe, en sortie du sous-bassin versant, en amont de la confluence Meurthe-Moselle, au sein de l'agglomération nancéenne	971,8/218,1
	Custines	Station en aval de la confluence Meurthe-Moselle, en aval de la division de la Moselle en deux bras, canalisé et naturel. Sortie de l'agglomération nancéenne.	78,5/218,1
	Jouy aux Arches	Moselle canalisée, aux abords de l'agglomération messine, en aval de la STEP de Jouy aux Arches.	265,1/150,7
	Malroy	En aval de l'agglomération messine, de la confluence avec la Seille, et de la centrale électrique de la Maxe, base nautique de Malroy-Olgy	110,9/110,6
Metz	Guénange	Moselle canalisée, en aval de la confluence avec l'Orne.	830,9/141,4
	Illange	Station sur la Fensch, en sortie du sous-bassin versant, en amont de la confluence Fensch-Moselle	364,4/803,4
	Thionville	Moselle canalisée, agglomération, dans la zone industrielle	820/820,5
	Sierck-les-Bains	Moselle canalisée, Agglomération, en amont de la frontière luxembourgeoise, dans la zone industrielle, en aval de la centrale nucléaire	356,3/62,1

▼ **Tableau 1 : Caractéristiques des lieux de prélèvements sur le bassin versant de la Moselle. \*densité de population communale / cantonale, données INSEE RP2007.**

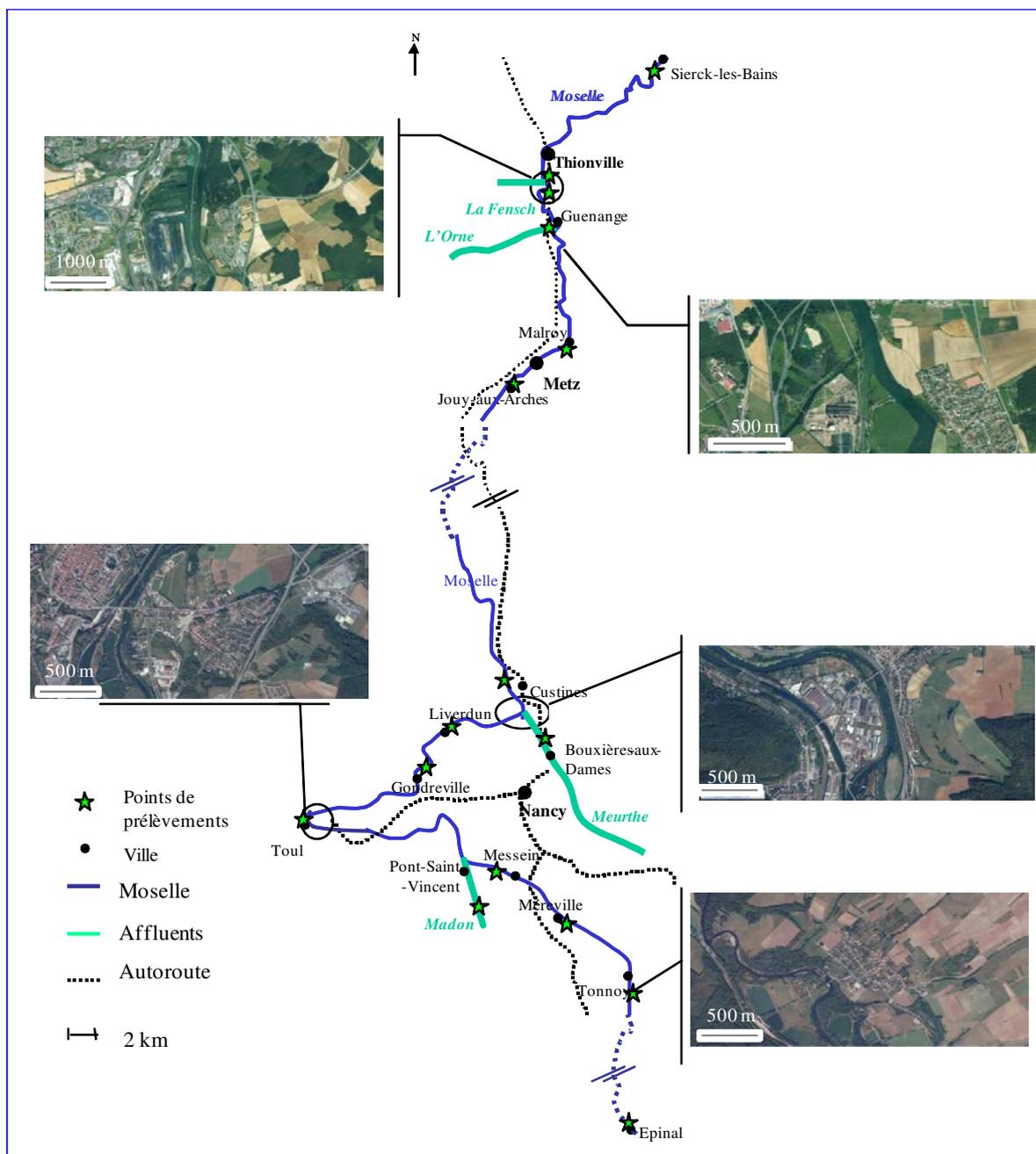


Figure 16 : Lieux de prélèvements sur le bassin versant de la Moselle.

## II. Physico-chimie des eaux brutes

### 1. Paramètres mesurés sur le terrain

#### a) Température et pH

La température des eaux de la Moselle (Tableau 2) augmente d'amont ( $T= 15,1\text{ °C}$ ) en aval ( $T=18,9\text{ °C}$ ). Le pH reste relativement augmente légèrement jusqu'à Bouxières-aux-Dames (Meurthe) puis reste relativement constant. Il est compris entre 7,4 et 8,4.

Dates	Lieux de prélèvements	Température (°C)	pH	Conductivité ( $\mu\text{S/cm}$ )	O <sub>2</sub> (mg/l)	Turbidité (NTU)
nov-2006	Epinal	10,1	8	91	-	2,56
Mai 2008	Méreville	15,1	7,9	245	8,5	3,6
	Messein	15,1	7,4	245	9,1	2,9
	Pont-Saint-Vincent	15,2	8,4	945	10,6	6,6
	Gondreville	17,5	8,4	326	10,9	4,4
	Liverdun	17,7	7,9	368	9,1	4,1
	Bouxières-aux-dames	17,7	8,0	3800	9,4	3,7
	Custines	18,6	7,9	2460	8,5	3,2
	Jouy aux Arches	18,9	7,7	1698	7,2	17,8
	Malroy-Olgy	19,5	7,9	1799	6,2	10,1
	Guenange	18,7	7,8	1761	7,2	2,1
	Thionville	18,2	7,9	1750	8,5	4,1
	Sierck les bains	18,2	7,8	1756	6,7	3,1
juin-08	Méreville	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
	Messein	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
	Pont-Saint-Vincent	25,0	7,5	4410		61,8
	Liverdun	18,8	7,6	403	5,1	
	Bouxières-aux-dames	18,8	7,7	3230	5,0	
	Custines	19,3	7,6	1402	4,9	
Moyenne 2007-2008	Illange	$17,5 \pm 5,5$	$8,1 \pm 0,15$	$2340 \pm 359,4$	$4,0 \pm 2,2$	$4,2 \pm 4,9$

**Tableau 2 : Paramètres physico-chimiques mesurés sur le bassin versant de la Moselle.**

---

## b) Turbidité et teneurs en MES

La turbidité de l'eau de la Moselle est moyennée autour de 5,4 NTU au long du linéaire étudié. Sur la Figure 17 sont représentées les turbidités (A) et les concentrations pondérales en MES (B) sur le linéaire de la Moselle étudié.

La turbidité est relativement faible en amont du bassin. Le Madon présente une turbidité relativement plus élevée. La turbidité des eaux de la Moselle en aval de la confluence Moselle / Madon est légèrement augmentée mais reste relativement faible. En juin 2008, la valeur plus élevée de la turbidité des eaux du Madon peut s'expliquer par des fortes précipitations ayant précédé le prélèvement. En effet, les débits reportés pour cette période mettent en évidence une soudaine augmentation du débit : de 3.05 m<sup>3</sup>/s à 45.6 m<sup>3</sup>/s. Le sous-bassin versant du Madon est prédominé par des activités agricoles, notamment de l'élevage. Le drainage des terres cultivées favorise l'expulsion des eaux en surplus vers le cours d'eau, et explique le court délai de réaction entre précipitations et débit pour ce cours d'eau. Lors d'un événement pluvieux, le lessivage des terres agricoles entraîne une augmentation des MES. L'augmentation de la turbidité mesurée pour la station de Pont-Saint-Vincent peut donc s'expliquer par l'effet conjoint de l'augmentation du débit (remobilisation des sédiments) et de l'augmentation de l'apport de matières.

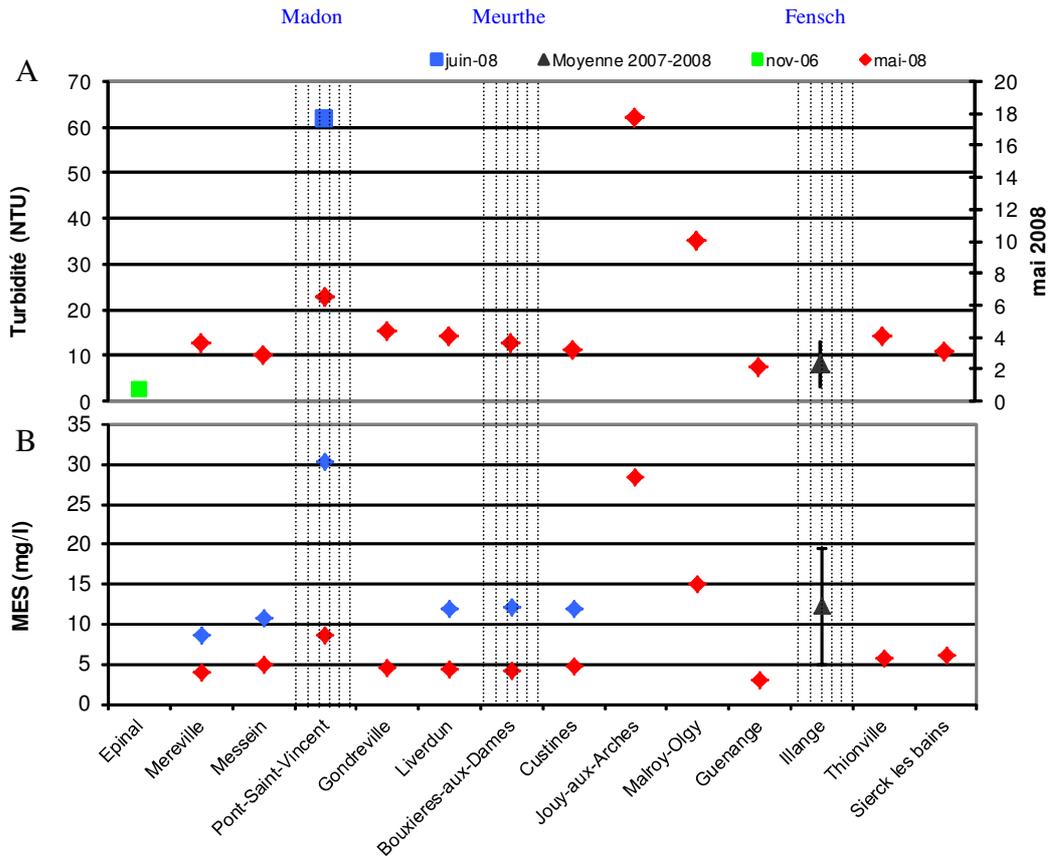
La Meurthe, à Bouxières-aux-dames, présente une turbidité et une teneur en MES semblables à celles mesurées dans la Moselle, et ceci malgré des rejets domestiques et industriels. Son impact sur la Moselle en termes de MES et turbidité apparaît négligeable.

L'augmentation de la turbidité et des MES au niveau de Jouy-aux-Arches peut s'expliquer par la proximité de rejets d'eaux de STEP par rapport au point d'échantillonnage. Pour le point situé à Malroy-Olgy, le prélèvement a été effectué à proximité de la base nautique, zone lentique, où les eaux de la Moselle sont très turbides.

La Fensch, à Illange, a des teneurs en MES de même ordre de grandeur que la Moselle. Ces MES proviennent des rejets industriels et domestiques. Son impact sur la turbidité et les teneurs en MES de la Moselle est significatif en terme de quantité.

D'une manière plus générale, en aval du bassin, les surfaces sont artificialisées, conséquences de l'accroissement de l'urbanisation et de l'industrialisation. Les rejets anthropiques et le lessivage des surfaces artificialisées provoquent l'augmentation des MES.

L'évolution de la turbidité et des teneurs en MES sont en accord avec l'évolution de l'utilisation des terres du bassin versant.



**Figure 17 : Turbidité (A ; NTU) et Teneur en MES (B ; mg/l) sur le linéaire de la Moselle étudié en novembre 2006 (Epinal), mai et juin 2008. Le point à Illange est une moyenne des mesures effectuées entre 2007 et 2008.**

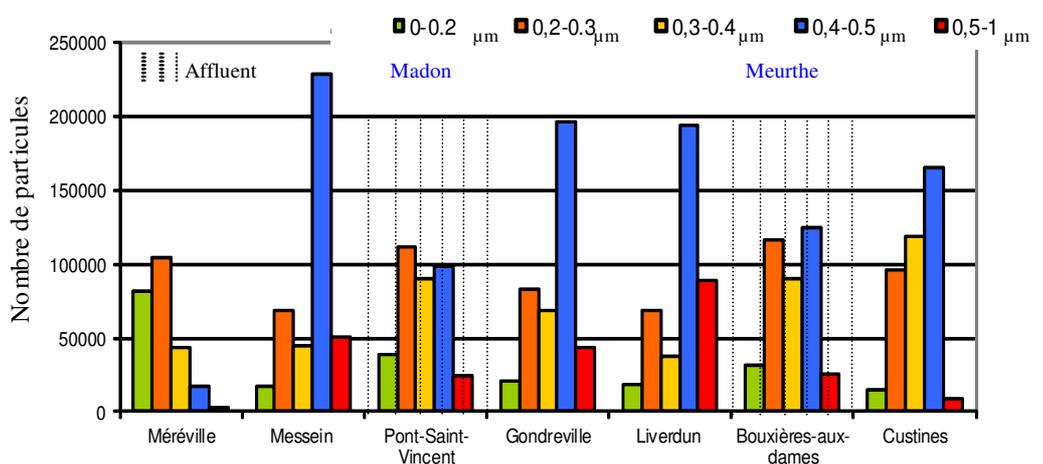
## 2. Taille des MES

Avant chaque analyse, les échantillons ont été centrifugés puis filtrés à  $0,22 \mu\text{m}$ . La taille des particules colloïdales est déterminé pour 10 ml de chaque échantillon et est défini selon leur taille (Figure 18).

Le nombre de particules  $< 0,2 \mu\text{m}$  est très supérieur au point Méréville, en amont de l'agglomération de Nancy. Sur les autres points, le nombre de particules  $< 0,2 \mu\text{m}$  est relativement constant. Peu de variations sont observées pour les particules de taille comprise entre  $0,2$  et  $0,3 \mu\text{m}$ . Le nombre de particules, ayant une taille comprise entre  $0,3$  et  $0,4 \mu\text{m}$ , augmente aux points Pont-Saint-Vincent et Bouxières-aux-Dames. Les particules de taille comprise entre  $0,4$  et  $0,5 \mu\text{m}$  sont les plus nombreuses exceptées pour le point le plus en amont (Méréville) où le nombre de particules diminue avec l'augmentation de la taille. Des particules de taille supérieure à  $1 \mu\text{m}$  sont retrouvées, en faible proportion, malgré la filtration

effectuée avant l'analyse. Elles sont le résultat de processus d'agrégation des colloïdes en solution lors de l'analyse.

Les distributions en taille des particules reportées sur la Figure 18 mettent en évidence des profils différents selon la station étudiée. Notamment, on remarquera les profils du Madon à Pont-Saint-Vincent et de la Meurthe à Bouxières-aux-Dames qui présentent des nombres de particules distribués entre 0,2 et 0,5  $\mu\text{m}$  sans que ressorte une gamme de taille majoritaire, comme pour Gondreville, Messein ou Liverdun. Etant donnée la proximité des stations de Bouxières-aux-Dames et de Custines, on peut attribuer le profil de Custines à la contribution de la Meurthe. L'influence du Madon reste peu visible à cause de l'éloignement de la station de Gondreville. De nombreux facteurs intrinsèques peuvent expliquer ces variations ainsi que des modifications dues au mode opératoire.

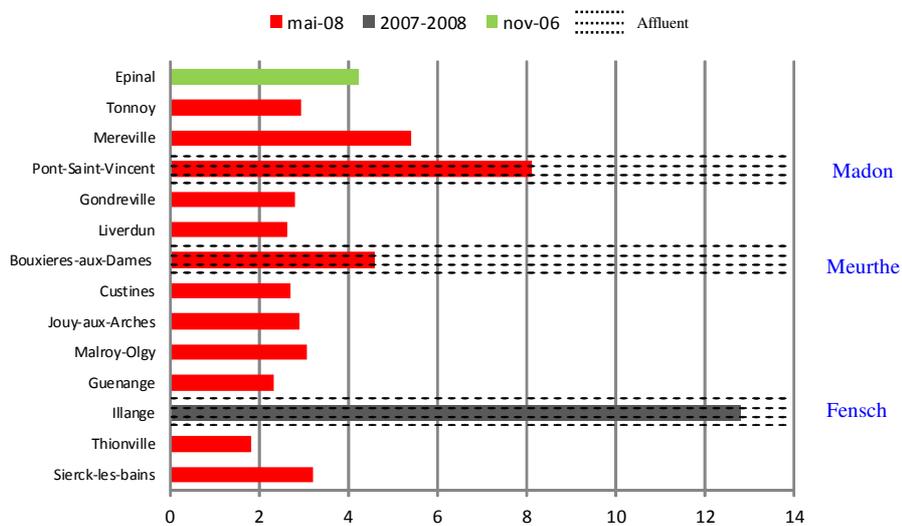


**Figure 18 : Distribution granulométrique de la phase particulaire de la Moselle entre Méréville et Custines (juin 2008).**

### 3. Carbone organique dissous

La teneur en carbone organique dissous (COD) est considérée comme un indicateur de la qualité de l'eau. Le COD est censé représenter la matière organique naturelle (MON), constituée de substances humiques et fulviques, des tannins et des lignines provenant de la dégradation des débris végétaux et animaux, mais également des composés organiques libérés par l'activité anthropique. La forte anthropisation de la portion aval du bassin de la Moselle laisse supposer une prépondérance de la matière organique d'origine anthropique, accentuée par une mauvaise dégradation de la MON.

La Figure 19 présente les teneurs en COD sur le linéaire de la Moselle. La plupart des teneurs sont comprises entre 2 et 3 mg/l, et peuvent donc être considérées comme indicatrices d'une bonne qualité de l'eau selon la classe de qualité de l'eau par altération du SEQ-EAU. En revanche les trois affluents présentent des teneurs plus élevées : le Madon à Pont-Saint-Vincent (COD = 8,1 mg/l), la Meurthe à Bouxières-aux-Dames (COD= 4,6 mg/l) et la Fensch à Illange (COD<sub>moyenne 2007-2009</sub> = 13,7 mg/l). Ces teneurs s'expliquent par les rejets industriels et domestiques ainsi que par le lessivage des surfaces agricoles et urbaines. On constate toutefois que ces fortes teneurs sont atténuées en aval des confluences, en raison du faible apport volumique des affluents.



**Figure 19 : Concentration en carbone organique dissous (mg/l) sur le linéaire de la Moselle étudié (novembre 2006 (Epinal), mai 2008). Le point à Illange est une moyenne des mesures effectuées entre 2007 et 2008.**

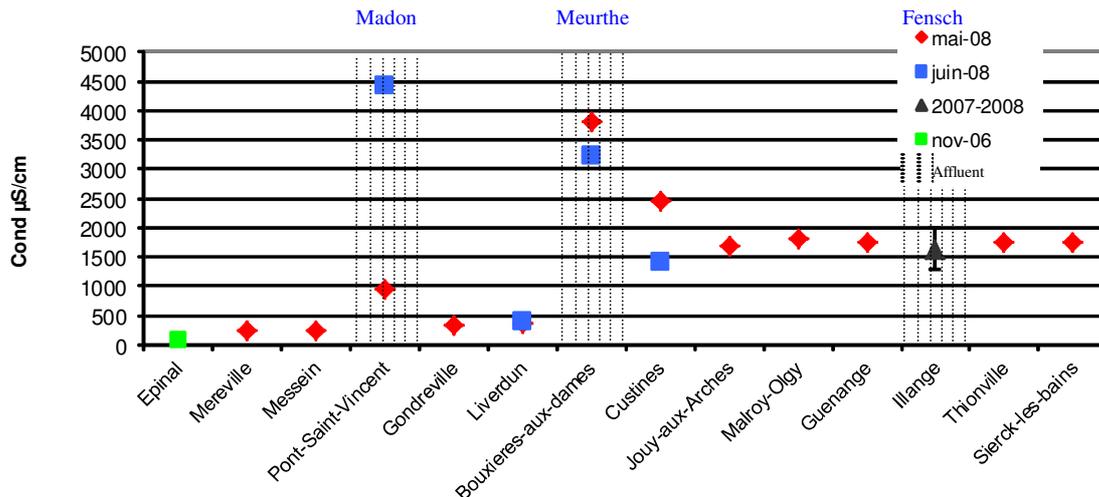
#### 4. Conductivité, anions et cations majeurs

##### a) La conductivité

Les valeurs de conductivité sont représentées sur la Figure 20. La conductivité est faible en aval d'Epinal (100-300  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ). Le Madon présente des valeurs de conductivité très différentes en mai et en juin 2008. Cette différence s'explique par l'augmentation des apports de substances dissoutes provenant du bassin versant en juin 2008, conséquences des fortes précipitations. Toutefois, le Madon, très fortement chargé, n'augmente que légèrement cette conductivité, du fait de son faible débit. C'est finalement la Meurthe, avec des teneurs

comprises entre 3000 et 4000  $\mu\text{S}/\text{cm}$  et son fort débit, qui engendre une augmentation de la conductivité de la Moselle à 1700-2500  $\mu\text{S}/\text{cm}$ .

La conductivité de la Fensch mesurée à Illange est de même ordre que celle mesurée sur la Moselle. Elle s'explique par la contribution des eaux d'ennoyage de la mine de la Paix fortement minéralisées (cf. partie suivante).



**Figure 20 : Conductivité électrique ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ ) sur le linéaire de la Moselle étudié en mai et juin 2008. Le point à Illange est une moyenne des mesures effectuées entre 2007 et 2008.**

Les teneurs en anions et cations majeurs permettent d'affiner ces observations.

#### b) Les anions (chlorures, nitrates, sulfates)

Les concentrations en anions sont représentées graphiquement sur la Figure 21. Le fluorure et les phosphates n'ont pas été détectés lors des analyses chimiques dans nos échantillons.

En amont du bassin, les concentrations en  $\text{Cl}^-$  sont de 20 mg/l. La concentration en  $\text{Cl}^-$  de la Meurthe à 1130 mg/l, fait augmenter les concentrations en  $\text{Cl}^-$  de la Moselle à 450 mg/l. Cette augmentation est due aux hautes teneurs en sels dans les eaux de la Meurthe. La Fensch, pauvre en chlorures, ne modifie pas la teneur en aval de la confluence.

Les concentrations en  $\text{NO}_3^-$  sont relativement constantes avec 5 mg/l sur l'ensemble du bassin. Excepté en juin 2008, où la teneur en  $\text{NO}_3^-$  du Madon, avec ses 24 mg/l, fait augmenter légèrement les concentrations en  $\text{NO}_3^-$  de la Moselle à 7 mg/l. L'augmentation des précipitations, en juin 2008, a engendré le lessivage des sols amendés entraînant, comme décrit précédemment (Figure 17), une augmentation en MES et en  $\text{NO}_3^-$  dans les eaux du

Madon. Les teneurs en  $\text{NO}_3^-$  dans le Madon reflètent la prédominance de l'activité agricole. Les concentrations en nitrates en aval du bassin restent constantes par les apports réguliers issus des zones urbanisées (STEP) et le lessivage de surfaces agricoles qui restent présentes dans la partie aval du bassin bien que plus éparées.

Les concentrations en  $\text{SO}_4^{2-}$  augmentent d'amont en aval du bassin. Un pic en mai 2008 est observé sur le Madon attribué aux apports agricoles, et sur la Fensch, attribué à l'envoyage de la mine de la Paix (PARTIE IV). Cette dernière contribution double la concentration en sulfates des eaux de la Moselle, malgré le faible apport volumique de la Fensch.

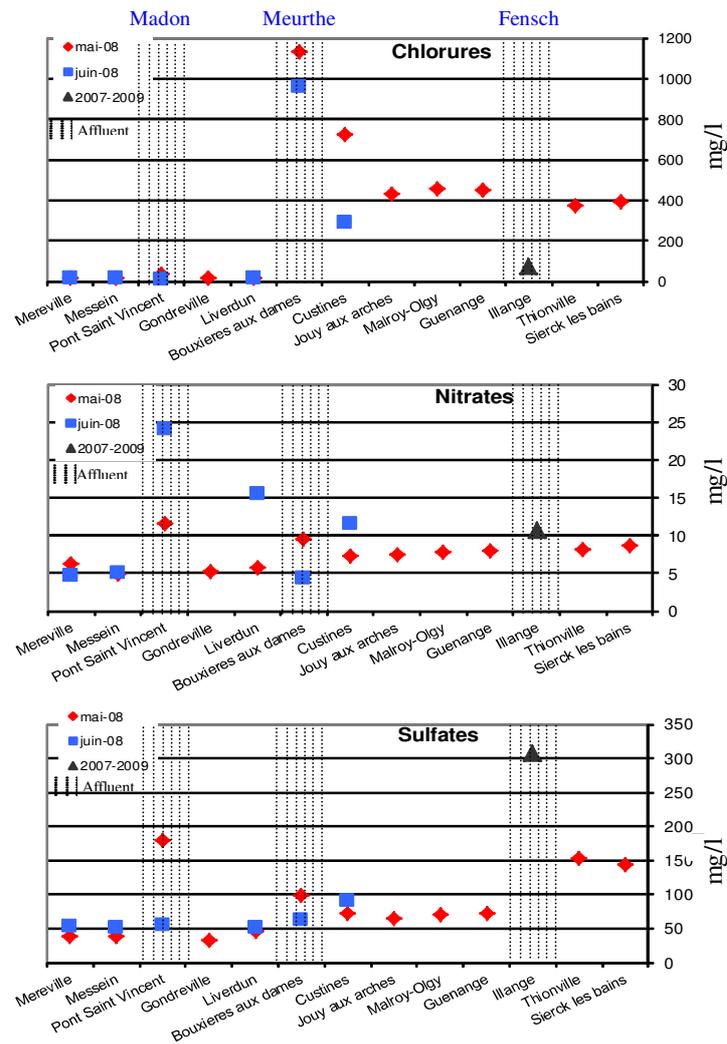


Figure 21 : Concentration en anion ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  et  $\text{SO}_4^{2-}$ ) sur le linéaire de la Moselle étudié en mai et juin 2008. Le point à Illange est une moyenne des mesures effectuées entre 2007 et 2009.

## c) Les cations (magnésium, calcium, sodium et potassium)

En ce qui concerne les cations (Figure 22), un premier commentaire concerne les concentrations en  $Mg^{2+}$ . Celles-ci augmentent lentement mais régulièrement d'amont en aval du bassin. Des concentrations plus élevées sont toutefois observées aux points de prélèvement situés à Pont-Saint-Vincent, sur le Madon et à Illange, sur la Fensch. En particulier, l'augmentation de la concentration en magnésium entre les stations d'Epinal et de Messein s'explique essentiellement par la variation dans cette zone du bassin de la nature des terrains géologiques traversés. En effet, la limite entre l'encaissant gréseux et les couches argilo-marneuses se situe entre ces deux stations (cf. la carte géologique simplifiée de la PARTIE I).

Le second commentaire concerne les concentrations en  $Na^+$ ,  $K^+$  et  $Ca^{2+}$ . Elles sont d'abord faibles en amont du bassin. Les concentrations du Madon sont relativement plus élevées mais n'influent pas sur les concentrations de la Moselle. C'est finalement la Meurthe, avec ses hautes teneurs et son fort débit, qui fait augmenter les concentrations de ces cations dans la Moselle. La Fensch, présentant de faibles teneurs en  $Ca^{2+}$  et  $Na^+$  et de hautes teneurs en  $K^+$ , a un impact négligeable sur la Moselle.

Aucune variation n'est observée entre les différentes dates de prélèvements.

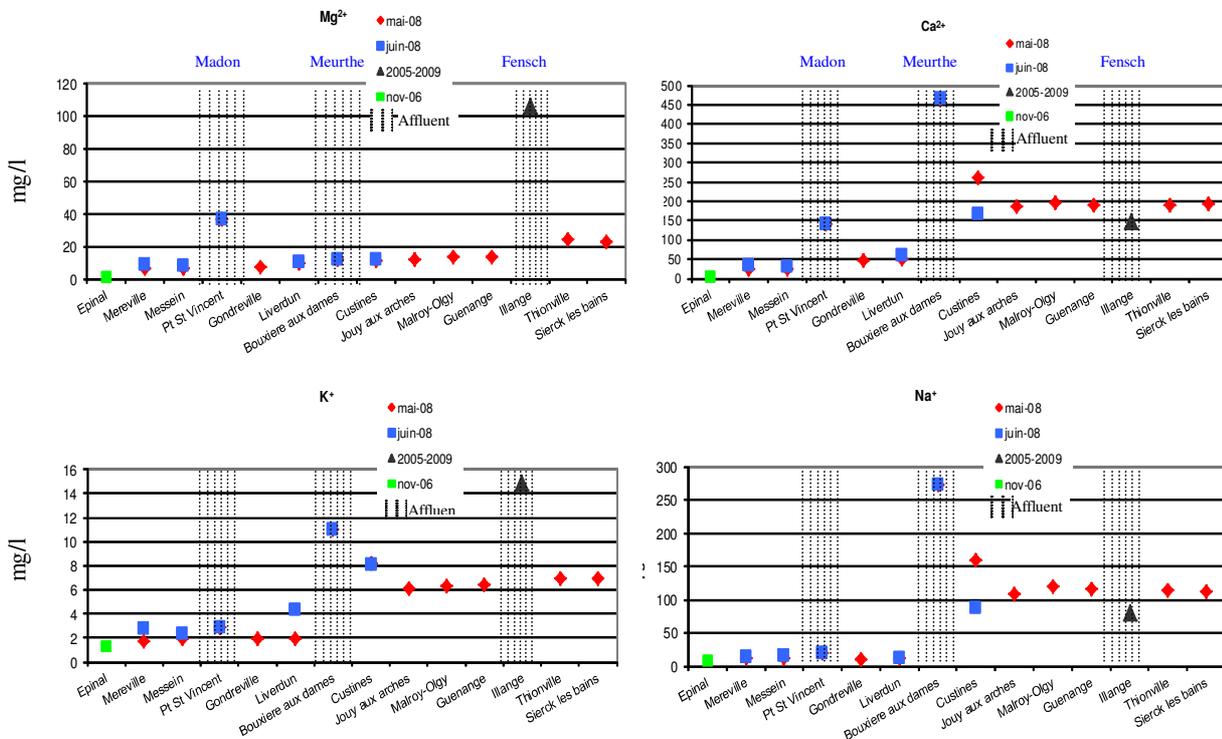
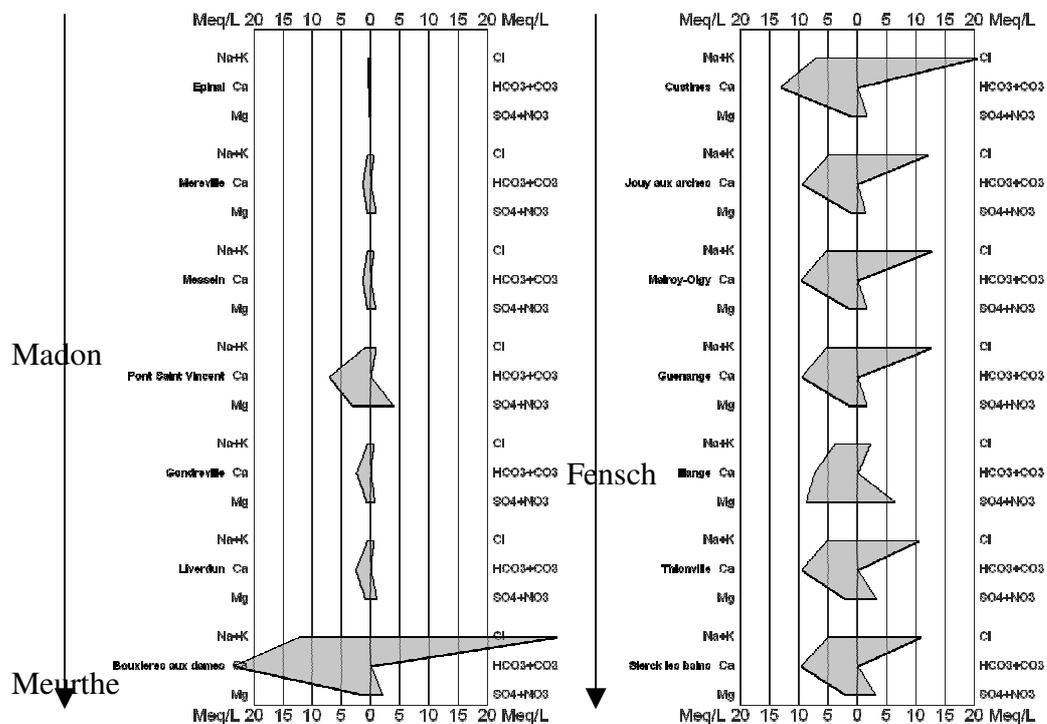


Figure 22 : Concentration en cations (mg/l) sur le bassin versant de la Moselle. Le point à Illange est une moyenne des mesures effectuées entre 2005 et 2009.

Le diagramme de Stiff (Figure 23) offre une bonne représentation de l'augmentation de la minéralisation des eaux. Celui-ci est composé d'un polygone représentant la répartition des anions (axe de droite) et celle des cations (axe de gauche). Le polygone est dessiné en reliant les points correspondant aux différentes concentrations (cations et anions). A partir de Bouxières-aux-Dames les concentrations en anions ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^{2-}$ ) et cations ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  et  $\text{Mg}^{2+}$ ) augmentent fortement. Le diagramme de Stiff montre l'effet minéralisant de la Meurthe, principal affluent de la Moselle. Cette minéralisation est essentiellement due à la nature des terrains géologiques traversés par la Meurthe et aussi aux rejets salins émanant de l'activité industrielle dans le secteur de Dombasle et Varangéville (Solvay, Novacarb...). La Meurthe, contrairement au Madon et à la Fensch, a un impact non négligeable sur la minéralisation des eaux de la Moselle.



**Figure 23 : Diagramme de Stiff représentant les eaux de la Moselle et de 3 de ses affluents (Le Madon, la Meurthe et la Fensch).**

### 5. Les éléments traces

Les analyses des éléments traces dans la fraction dissoute sont répertoriées en annexe 4 et Figure 24. Notre attention s'est ici portée sur le nickel, le chrome, le plomb et le zinc, dont les concentrations sont bien au-delà des limites de détection et montrent des variations. De plus,

ces éléments sont également mesurés en quantité non négligeable dans les MES. Les résultats sont ici discutés prélévement par prélévement car les ETM présentent des évolutions différentes.

a) En Mai 2008

Les concentrations en Ni et en Cr varient fortement entre l'amont et l'aval du bassin versant de la Moselle. Elles sont globalement constantes en amont du bassin. Le Madon, pauvre en Ni et en Cr, ne modifie pas les teneurs dans la Moselle. C'est finalement les eaux de la Meurthe qui modifient les concentrations de la Moselle par ses teneurs élevées et son fort débit. Ensuite, elles diminuent légèrement jusqu'à Guénange pour remonter et atteindre des concentrations élevées à Sierck-les-Bains, pouvant provenir des rejets de la centrale de Cattenom. La Fensch présente des teneurs élevées mais n'impacte pas les teneurs dans la Moselle, du fait de son faible débit.

En ce qui concerne les concentrations en Zn, elles sont particulièrement élevées en aval du bassin en relation avec l'augmentation de l'urbanisation, de l'industrialisation et de l'artificialisation des surfaces. Dans le Madon et la Meurthe, les concentrations n'excèdent pas 5 µg/l. La Fensch a des teneurs en Zn de 25 µg/l et malgré son faible débit fait augmenter les teneurs en Zn au-delà de 10 µg/l dans les eaux de la Moselle.

Les concentrations en Pb sont relativement constantes sur le continuum de la Moselle étudié avec des concentrations allant de 0,2 à 0,4 µg/l. Le Pb provient essentiellement dans le secteurs automobiles (batteries) et industriels, activités omniprésentes sur l'ensemble du bassin. Les affluents sont pauvres en Pb et ne modifie pas les teneurs dans la Moselle.

b) En Juin 2008

Les concentrations en Zn et en Pb augmentent dès Liverdun. Toutefois, les teneurs en Pb tentent à diminuer contrairement aux teneurs en Zn, qui augmentent pour atteindre un maximum à Illange. La faible mobilité du Pb favorise sa diminution le long du continuum. L'augmentation des teneurs en Zn et en Pb peut s'expliquer par les fortes précipitations qui ont engendré un lessivage important des surfaces urbanisées et industrialisées.

Le Madon et la Meurthe sont pauvres en Zn et Pb et ne modifient pas les teneurs dans la Moselle.

Les concentrations en Ni et en Cr sont de même ordre en juin 2008 qu'en mai 2008.

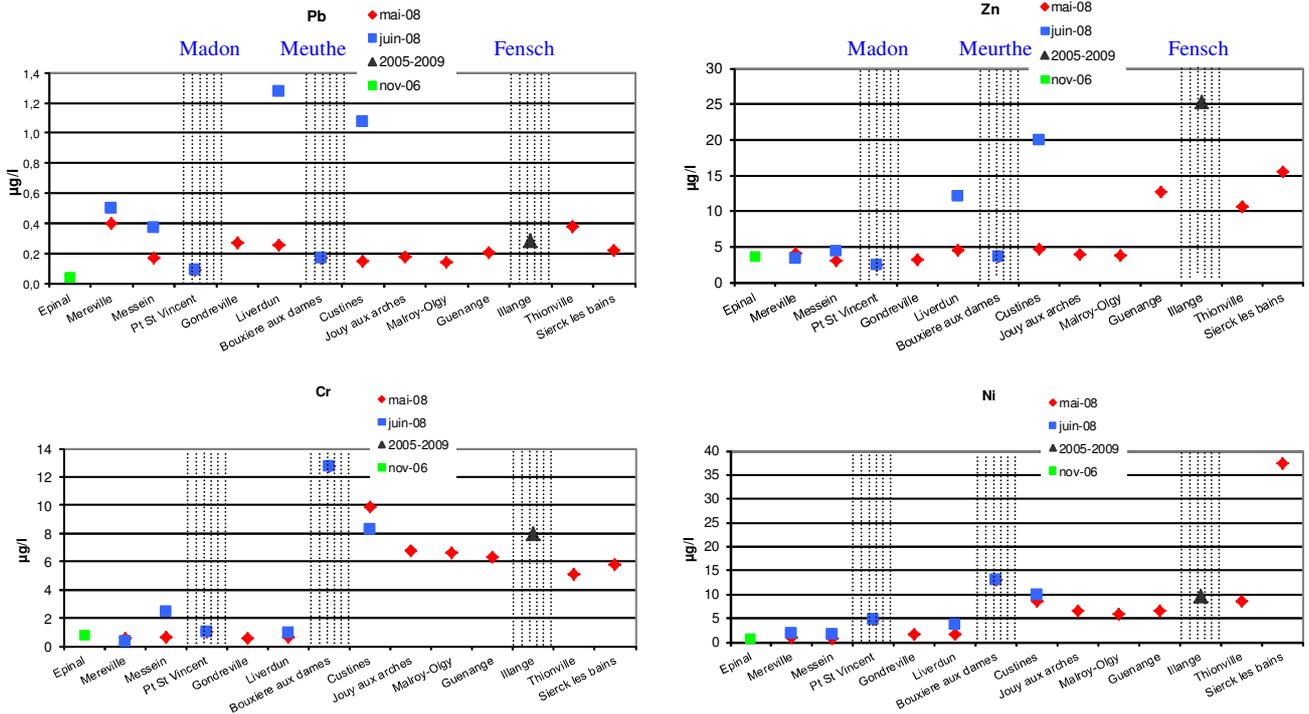


Figure 24 : Concentration en éléments traces sur le bassin versant de la Moselle en mai et juin 2008. Le point à Illange est une moyenne des mesures effectuées entre 2005 et 2009.

### III. Synthèse sur la composition des eaux le long de la Moselle :

Dans la zone médiane du bassin, entre Epinal et Nancy, les eaux de la Moselle présentent des marqueurs des zones urbaines (Cr, Ni et Zn) dont on ne peut dire de manière certaine s'ils sont d'origine domestique, industrielle ou du lessivage des surfaces artificialisées des agglomérations.

Les établissements industriels répertoriés comme rejetant des éléments métalliques dans les eaux de la Moselle ([www.irep.fr](http://www.irep.fr)) sont l'entreprise Michelin à Epinal, la papeterie Golbey Norske Skog et l'aciérie SAM située à Neuves-Maisons.

Dans la portion aval du bassin (à partir de Custines), les rejets anthropiques sont plus conséquents et plus divers. Ils se caractérisent particulièrement par de plus fortes teneurs en éléments lourds (Zn, Cr et Ni), mettant en évidence l'activité industrielle et son influence sur le milieu. Les principaux émetteurs de Zn, Cr et Ni sont concentrés en aval de Metz. Ils sont surtout composés d'aciéries (Arcelor-Mittal, Sollac Lorraine Hauts Fourneaux Hayange...), d'industries énergétiques (EDF-CPT Richemont, EDF-CPT La Maxe...) et de papeteries (CIMULEC SA Enner).

Sur le bassin de la Moselle, 3 affluents ont été étudiés. L'analyse des eaux du Madon montre essentiellement des marqueurs de l'activité agricole ( $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ). Les nitrates proviennent de la décomposition de matières végétales ou animales, d'engrais utilisés en agriculture, du fumier et des eaux usées domestiques et industrielles. Les sulfates sont principalement utilisés dans les engrais.

L'analyse des eaux de la Meurthe montre, quant à elle, une forte minéralisation, se traduisant par de hautes teneurs en éléments minéraux :  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$  et des teneurs élevées en Cr et en Ni. Ces derniers sont caractéristiques des activités domestiques et industrielles environnantes. La forte minéralisation de l'eau de la Meurthe est essentiellement due à la géologie du milieu qui est composée de roches gréseuses du Permien et du Trias, des roches sédimentaires du Muschelkalk (calcaires fortement solubles) et des affleurements de marnes et d'argiles entrecoupés de niveaux dolomitiques du Keuper et de la Lettenkohle. Ces assemblages géologiques sont le résultat de l'évaporation intense de l'eau de mer, piégée dans un fossé d'effondrement qui entraîne la formation d'évaporite, dont la dolomie par cristallisation des sels après évaporation de l'eau. Les rejets salins des entreprises agroalimentaires de Domsbale accentuent cette minéralisation.

---

Enfin, les eaux de la Fensch présentent des marqueurs de l'activité minière passée ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), de l'activité industrielle (Zn, Cr, Pb et Ni) et de la relativement forte densité de population (Zn, Pb). Cet affluent fera l'objet d'une étude plus approfondie dans la partie suivante.

Les éléments chimiques retrouvés au sein du compartiment dissous du Madon (Brenot, 2006), de la Meurthe et de la Fensch sont caractéristiques de l'occupation des sols et de la géologie du milieu.

L'évolution spatiale des ETM sur le bassin versant de la Moselle a permis de mettre en évidence la détérioration de la qualité de l'eau le long de son continuum. En effet, selon le SEQ-Eau, la qualité de l'eau de la Moselle est « bonne » en amont du bassin puis « passable » en aval, à partir de Custines. Cette étude spatiale a permis de mettre en évidence l'évolution de la composition des eaux de la Moselle d'amont en aval et de montrer comment 3 affluents, dont le principal est la Meurthe, influencent la qualité et la composition des eaux. La contribution des activités humaines est de plus en plus importante et influence fortement la composition chimique (ions majeurs, ETM) de la charge dissoute des rivières.

Outre le compartiment dissous qui présente une dynamique de transfert propre, les phases particulaires et colloïdales participent activement au transfert des contaminants. L'étude du transport des contaminants métalliques implique par conséquent de bien connaître la composition organo-minérale des agrégats qui constituent la charge solide du cours d'eau.

Par l'analyse des résultats précédents, nous pouvons distinguer 2 zones géographiques au sein du bassin versant de la Moselle. La première se situe en amont de la confluence Meurthe / Moselle et la deuxième en aval de celle-ci. Les résultats des analyses microscopiques sont présentés pour chacun des sites dans la perspective de mettre en évidence l'évolution spatiale de la composition des MES.

#### IV. Caractéristiques des matières en suspension et des entités colloïdales.

##### 1. Le secteur amont

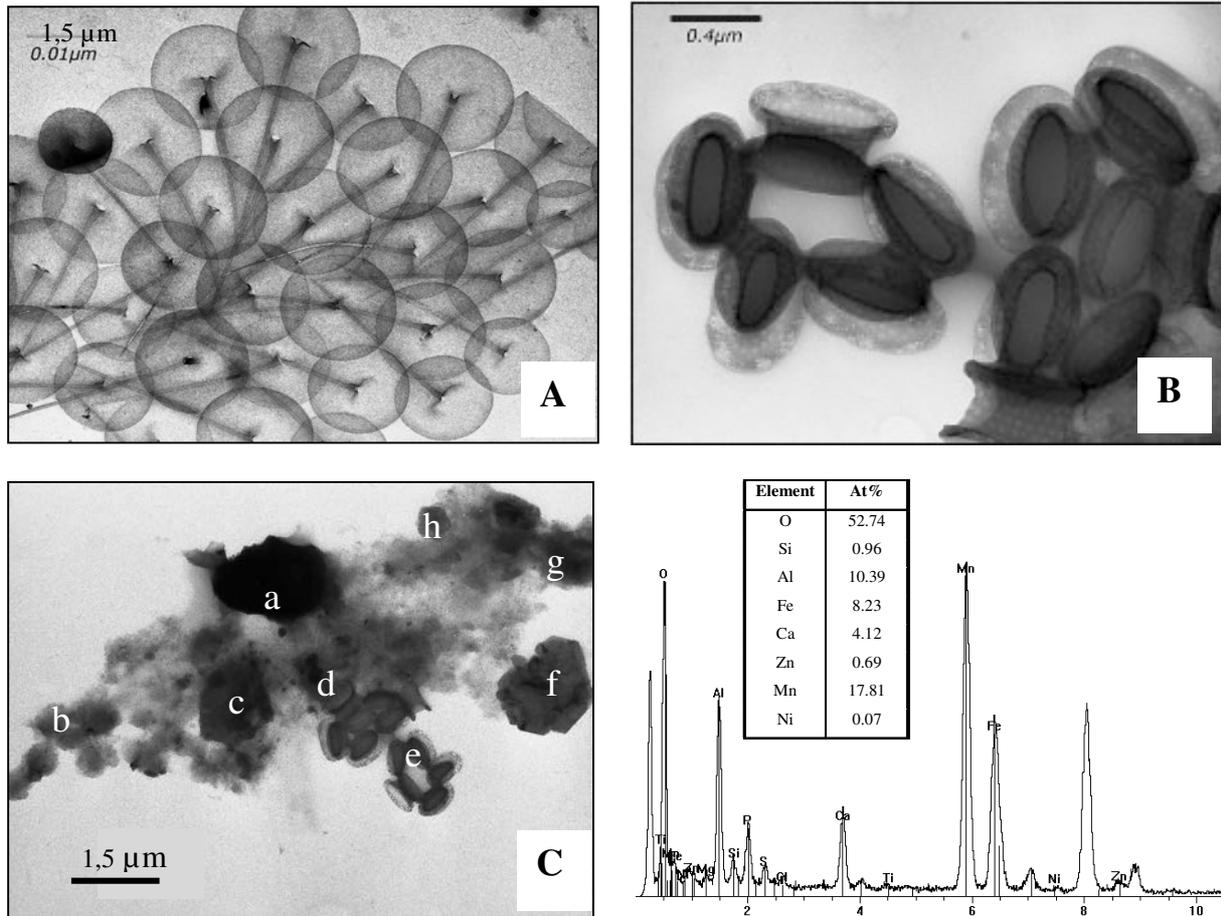
Le secteur amont englobe les points de prélèvements : Epinal, Pont-Saint-Vincent, Gondreville, Liverdun et Bouxières-aux-Dames. Les points Pont-Saint-Vincent et Bouxières-aux-Dames ne se situent pas sur la Moselle mais sur ses affluents. Ils seront discutés plus loin.

##### a) Epinal

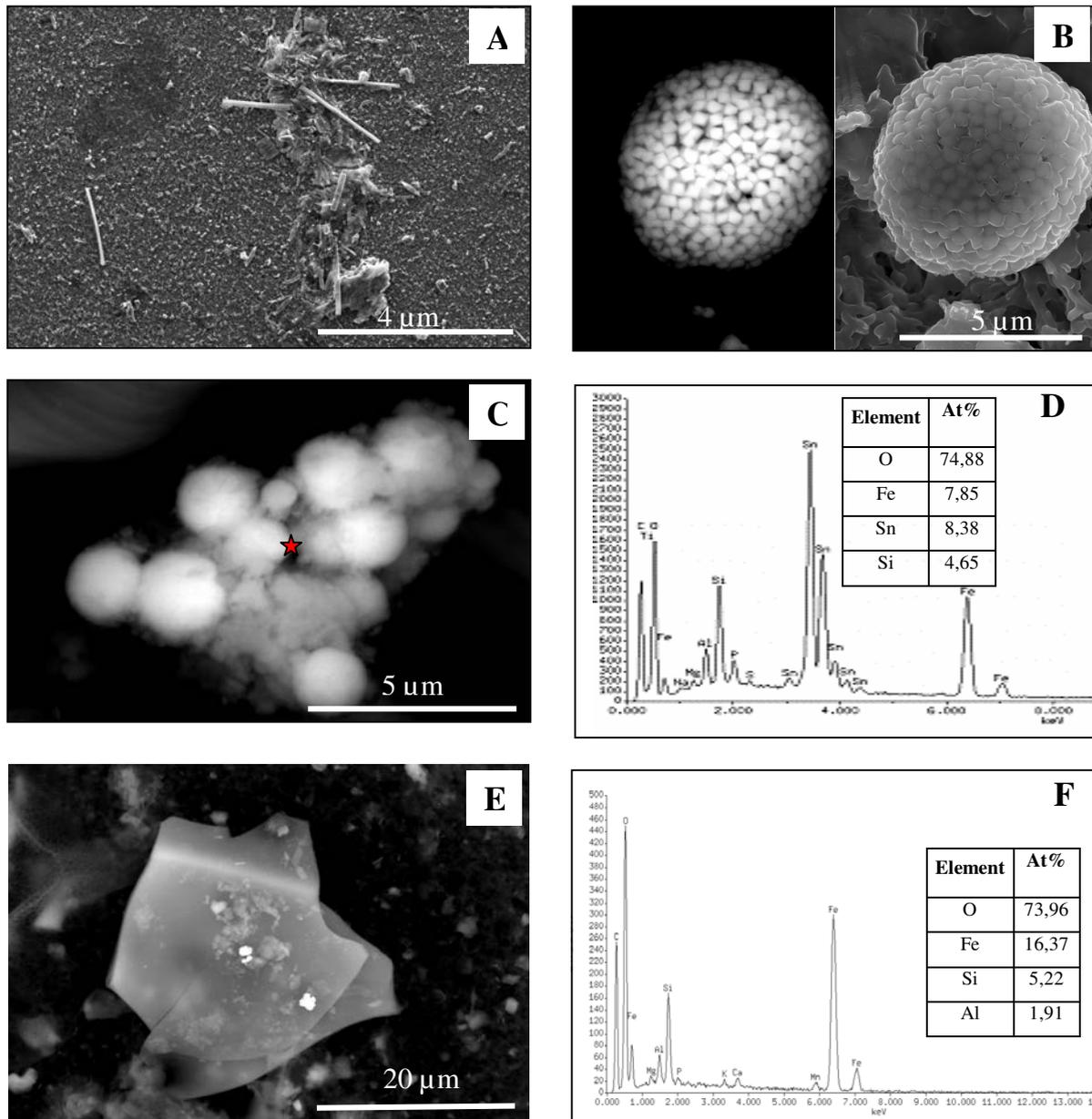
L'observation sous MET des particules en suspension d'Epinal révèle la présence de micro-grains de quartz (Figure 26E) et de feldspaths qui sont à relier aux terrains gréseux traversés par la Moselle dans cette zone du bassin. On note également la présence de pyrite (Figure 26B) et d'agrégats composés de matière organique et d'argiles de type kaolinite, smectite, illite (Figure 25C et D). Des agrégats riches en fer isolés ou associant des phosphates (apatite), des phases argileuses (Figure 26F) et de la matière organique sont aussi régulièrement observés. Des oxydes mixtes Fe – Mn sont également analysés.

Peu de métaux sont retrouvés lors des analyses. Les quelques particules pour lesquelles du Zn est détecté, sont également relativement riches en fer (Figure 25Ca). Leur pourcentage atomique varie entre 0,2 à 2 pourcents selon les particules.

Seules les analyses réalisées au MEB montrent des teneurs en métaux élevées, de 10 à 20 pourcents selon les particules. Les métaux retrouvés sont le Sn (Figure 26C et D), le Cr et le Ni. A ces métaux sont associés des oxy(hydro)xydes de fer majoritairement et des phases argileuses. Les particules d'oxydes de Sn associés aux oxy(hydro)xydes de fer et à des phases argileuses ont été retrouvées lors des prélèvements précédents, en juillet 2007.



**Figure 25 : Cliché MET des particules en suspension d'Epinal (mai 2008). A : Organismes siliceux non identifiés. B : Diatomées. C : Agrégat issu des eaux d'Epinal, a : mélange d'oxyde mixte Mn - Fe et de phosphates de calcium porteurs de Zn. b : smectite. c et g : Illite interstratifiée illite/smectite. d : agrégat smectite porteur de Cr – Calcite. e : diatomée. f : kaolinite. h : interstratifié illite/chlorite alumineuse. D : Spectres EDXS de la particule a du cliché C.**



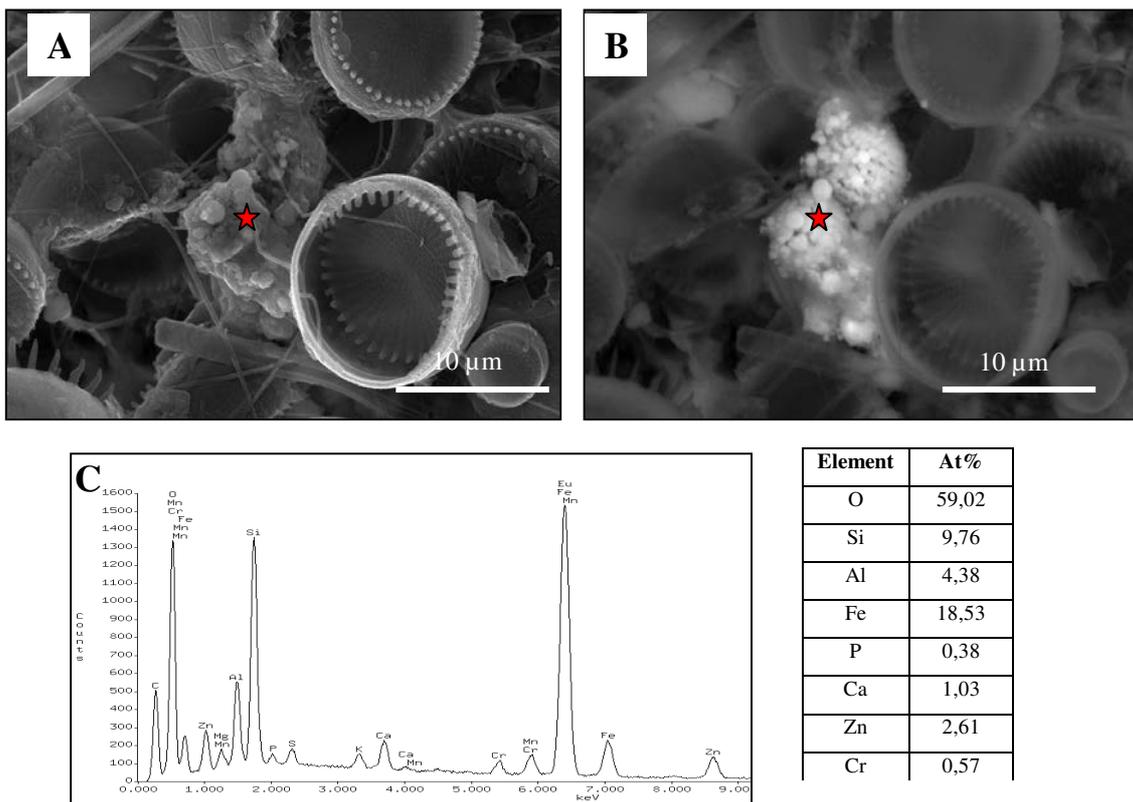
**Figure 26 : Cliché MEB des MES d'Epinal (mai 2008). A : Diatomées. B : Clichés en électrons rétrodiffusés à gauche et en électrons secondaires à droite d'un ensemble de pyrites. C et D : Agrégat d'interstratifié illite / smectite – oxyde de fer – SnO<sub>2</sub> et spectre EDXS associé. E : Quartz. F : Mélange oxyde de fer et illite.**

Un des traits marquant de cet échantillon est la forte présence de diatomées, algues microscopiques communément rencontrées dans les cours d'eau (Figure 25B et Figure 26A). Les objets siliceux non identifiés de la Figure 25A ont déjà été rapportés par (Buffle et al., 1998). Ils sont répertoriés comme des débris de phytoplancton.

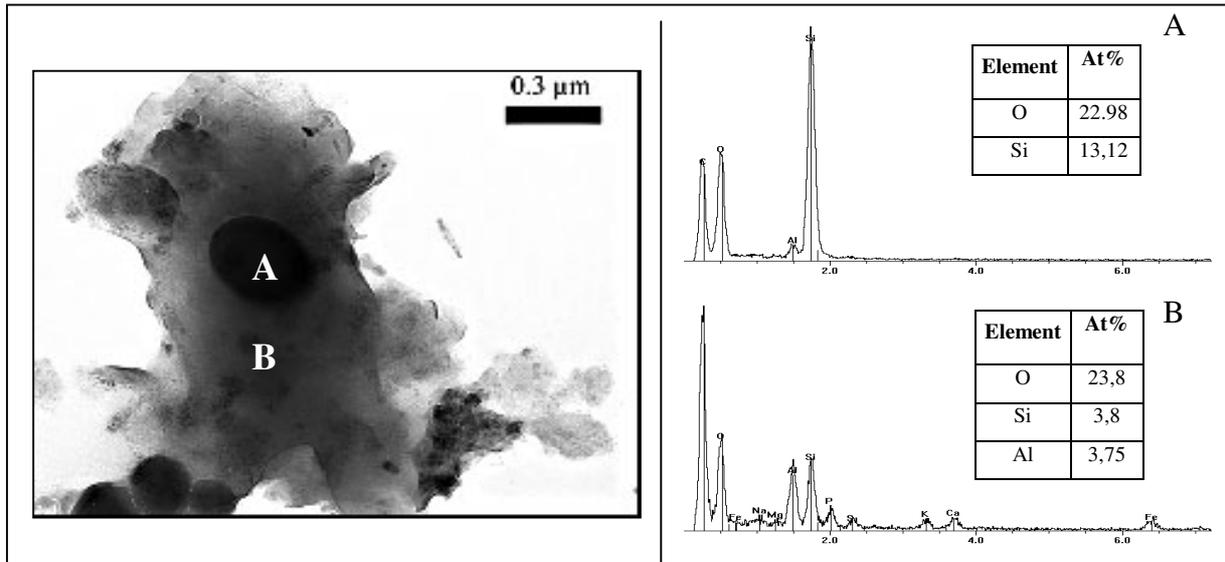
## b) Pont-Saint-Vincent (Madon)

Les clichés réalisés au MEB (Figure 27) présentent un grand nombre de squelettes siliceux d'algues unicellulaires et des diatomées (Figure 27-A et B). L'observation de cet échantillon au MEB montre la prédominance d'agrégats composés de matière organique, d'argiles, de pyrite, d'oxydes de fer et de phosphates de calcium, de quelques dizaines de nanomètres à quelques dizaines de micromètres. Les clichés B et C de la Figure 27 présentent des oxydes de fer associés à des métaux (Cr, Zn) et des phases argileuses. Les proportions en éléments métalliques sont inférieures à 5 %At..

Les analyses faites au MET montrent la prédominance de oxy(hydro)xydes de fer associés à des phases argileuses de type illite, des phases carbonatées et des phosphates de calcium. Le cliché de la Figure 28 présente 2 phases distinctes : un grain de quartz au milieu d'un mélange oxydes de fer-argile-matière organique-phosphates.



**Figure 27 : Cliché MEB en électrons secondaires (A) et en électrons rétrodiffusés (B) des MES de Pont-Saint-Vincent (mai 2008). A et B : Agrégats d'oxyde de fer et d'interstratifié illite / smectite porteurs de Cr et Zn. C : EDXS correspondant à (A et B)**

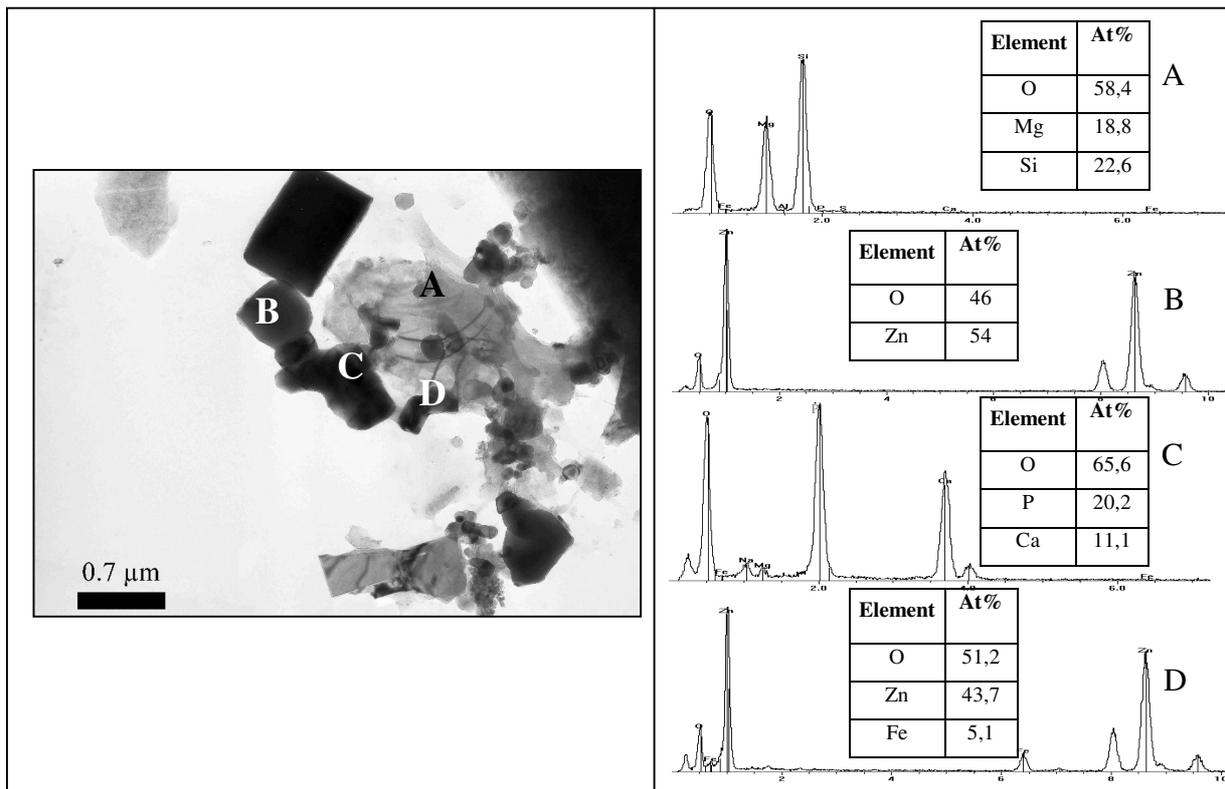


**Figure 28 : Cliché MET des MES de Pont-Saint-Vincent (mai 2008) et EDXS associés. A : silice. B : interstratifié illite/chlorite, oxyde de fer et apatite.**

c) Gondreville

La Figure 29 présente un ensemble de particules de formes et d'aspects différents. L'analyse ponctuelle permet de distinguer des oxydes de Zn associés ou non à des aluminosilicates ou encore à d'autres éléments lourds et des phosphates de calcium.

Les analyses réalisées au MET et au MEB montrent une prédominance de phyllosilicates illite, illite/smectite. Des oxydes de fer et des phosphates de calcium sont aussi retrouvés régulièrement. Le trait marquant de cet échantillon est la présence d'oxydes de zinc (ZnO), utilisé généralement dans les peintures, dans le secteur automobile (pneus), les colles, les ciments dentaires... (Figure 29). Parmi les particules en suspension se trouvent des débris d'origine biologique, tels des squelettes siliceux d'algues unicellulaires et de diatomées, des particules de silicates et de sulfures de fer de quelques micromètres



**Figure 29 : Cliché MET des MES de Gondreville (mai 2008) et EDXS associés. A : Talc. B : Oxyde de Zn. C : Phosphates de calcium. D : Oxyde de Zn et Fe.**

#### d) Liverdun

Les analyses MET révèlent la présence de phases argileuses de type illite, chlorite, d'oxy(hydro)xydes de fer et de phosphates de calcium. La Figure 30 montre la présence d'une particule de phosphate de calcium de forme pentagonale, entourée d'une phase argileuse. La particule de phosphate est de petite taille (0,3  $\mu\text{m}$  de diamètre) par rapport à la phase argileuse, qui est plus diffuse.

Les analyses MEB confirment la présence des phyllosilicates (Figure 31A). Elles montrent aussi la présence (Figure 31B et C) de particules d'oxydes métalliques (PbO, SnO<sub>2</sub> et CuO).

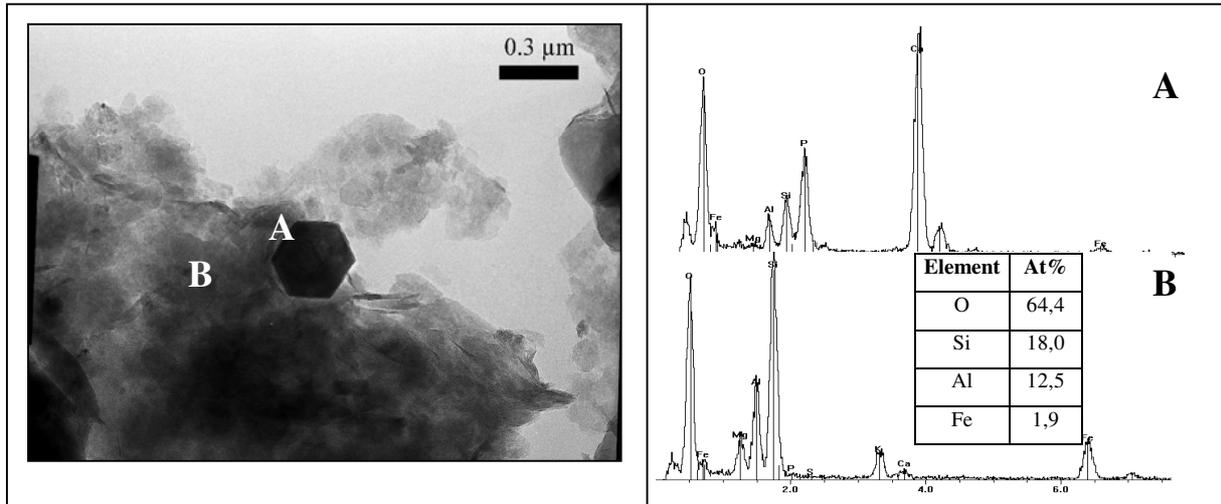


Figure 30 : Cliché MET des particules en suspension de Liverdun (mai 2008) et EDXS associés.

A : Apatite sur illite. B : Illite.

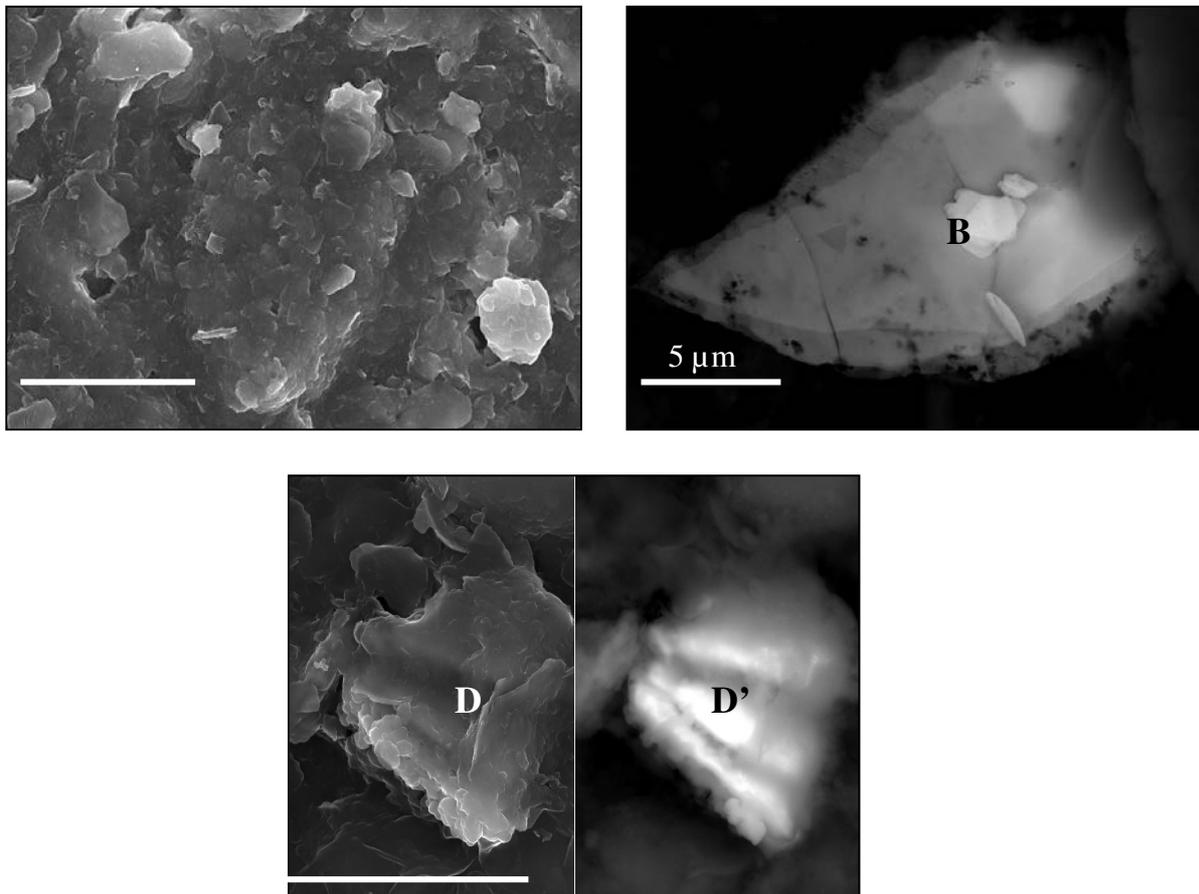


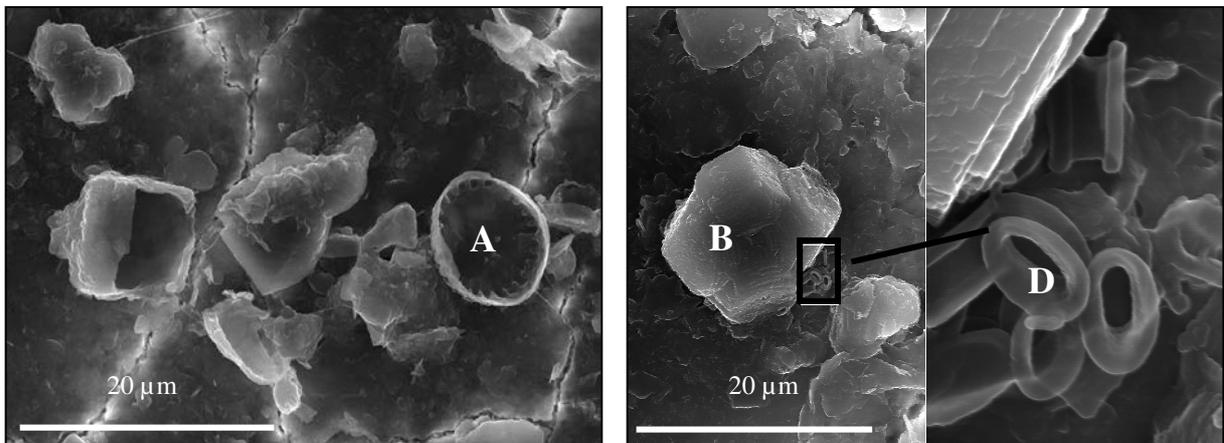
Figure 31 : Clichés MEB en électrons secondaires et rétrodiffusés des particules en suspension de Liverdun (mai 2008). A: Interstratifié illite / smectite. B: PbO. C : Illite, PbO. D et D' : Cliché

MEB en électrons secondaire et rétrodiffusés, particules de SnO<sub>2</sub> et Cu englobés dans des feuillets d'illites.

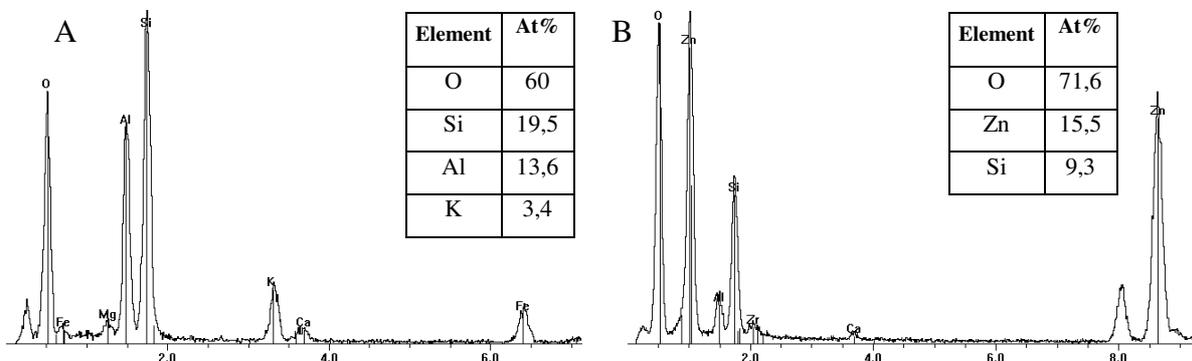
## e) Bouxières-aux-Dames (Meurthe)

Les analyses faites au MEB montrent la présence d'organismes unicellulaires (Figure 32A), de calcite (Figure 32B) et d'agrégats composés de phases argileuses, d'oxyde de fer et de calcite (Figure 32C). Des phosphates de terres rares sont aussi observés.

Les analyses faites au MET présentent une grande quantité de minéraux argileux de type illite majoritairement (Figure 33A). Les minéraux argileux peuvent être associés à des oxydes de fer, des phosphates de calcium et de la calcite. On observe aussi des oxydes de Zn (Figure 33B) en phase majoritaire (de 15 à 45 %At.).



**Figure 32 : Clichés MEB en électrons secondaires des particules en suspension de Bouxières-aux-Dames (mai 2008). A : Diatomée. B : Calcite déposé sur un phyllosilicates de type interstratifié illite / smectite. C : Agrégats composés de phases argileuses, d'oxyde de fer et de calcite D : Zoom sur les diatomées.**

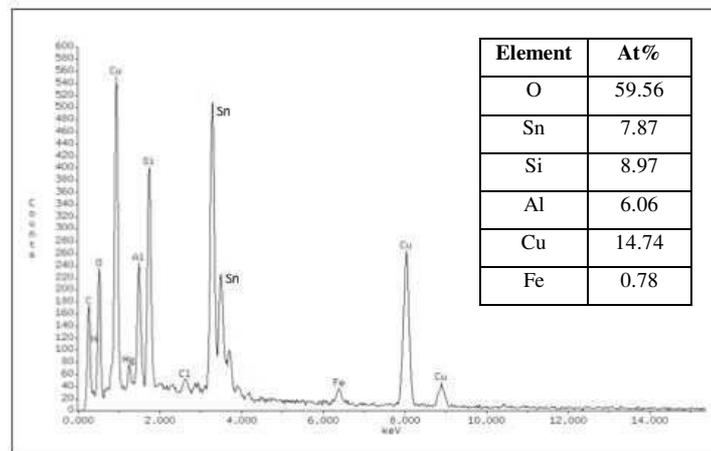


**Figure 33 : Spectres EDXS des MES de Bouxières-aux-Dames (mai 2008) et EDXS associés. A : Illite. B : ZnO.**

## f) Custines

L'analyse de ces particules au MET révèlent la présence d'oxydes de fer, de phosphates de calcium et de phases argileuses de type illite. Contrairement aux points décrits précédemment, les oxydes de fer ne sont que plus faiblement associés aux argiles mais préférentiellement aux phosphates. Des particules d'inox et de zircon déposées sur une argile sont également retrouvées.

Les analyses faites au MEB montrent que le fer est principalement sous forme d'oxydes bien que des sulfures de petite taille soient aussi observés. Elles révèlent aussi la présence de chalcopryrite (Houhou, 2008). Des particules d'oxydes mixtes Cu-Sn sont observées, déposées sur une illite. Les teneurs en Cu et Sn sur Custines (Figure 34) sont inversement proportionnelles par rapport à Liverdun.



**Figure 34 : Spectre EDXS des particules en suspension de Custines (mai 2008) analysées au MET. Oxydes mixtes Sn-Cu déposés sur une illite.**

## 2. Le secteur aval

## a) Jouy-aux-Arches

Les analyses MET montrent la présence de minéraux argileux constitués essentiellement d'illite. On remarque la présence en grande quantité de phases phosphatées avec des rapports Ca/Fe de 0,05 à 0,2 et la présence d'oxydes mixtes Ti, Fe et Ti, Zn.

Les analyses faites au MEB confirment les observations effectuées au MET car on retrouve les mêmes minéraux et associations minérales avec une forte présence de phosphates mixtes. De plus, on a mis en évidence la présence de Pb, sous la forme d'oxyde associé à des particules argileuses. Le Zn est le plus souvent associé aux particules riches en Fe.

## b) Malroy

Les analyses MET révèlent la présence de minéraux argileux de type illite. Des sulfures de Zn ont été trouvés lors des analyses. Ils semblent être déposés sur un mélange de feuillets argileux et d'oxydes de fer porteurs de Zn.

Les analyses au MEB confirment la présence dominante des minéraux argileux. Du Zn a été retrouvé associé aux phases argileuses. Son pourcentage atomique ne dépasse pas 5%.

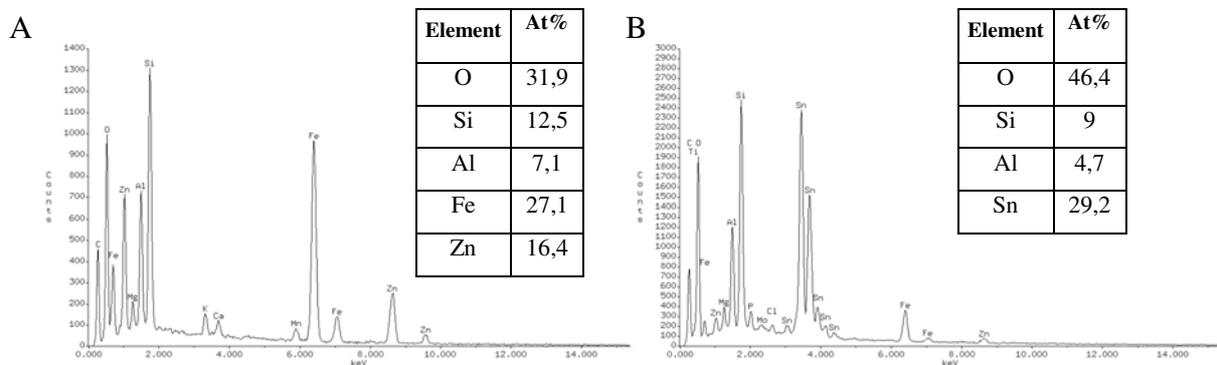
## c) Guénange

Les analyses MET montrent la forte présence de phosphates de calcium. Des oxydes de Zn sont aussi observés.

Les analyses MEB confirment la présence de phosphates mais montrent aussi la prédominance des phases argileuses de type illite. Celles-ci peuvent être associées à de l'inox ou des sulfates de baryum.

## d) Thionville

Les analyses réalisées au MET révèlent la présence de phosphates de calcium et de phases argileuses de type illite. Les analyses du particulaire réalisées au MEB montrent une prédominance d'oxydes de fer et de phases argileuses. Des éléments lourds comme le Zn et le Cr semblent être associés à ces phases (Figure 35A). Des particules d'oxydes d'étain sont aussi observées. Elles semblent être déposées sur des phases argileuses et des oxydes de fer porteurs de Zn (Figure 35B).



**Figure 35 : Spectres EDXS des particules en suspension de Thionville. A : Mélange illite - oxyde de fer porteurs de Zn. B : SnO<sub>2</sub> déposé sur un mélange illite - oxyde de fer porteurs de Zn.**

---

e) Sierck-les-bains

Les analyses réalisées au MET montrent la prédominance des phases porteuses de fer, de phases argileuses de type illite et de phosphates de calcium. Ces phases sont trouvées indépendantes les unes des autres mais aussi associées entre-elles. Des particules d'inox sont aussi observées.

Les analyses faites au MEB confirment la prédominance des phosphates de calcium et de phases argileuses de type illite, associées entre elles.

### 3. Synthèse et discussion des résultats

L'analyse des composants minéraux issus d'un système aquatique naturel utilisant des outils de microanalyse a déjà été rapportée (Morel et Gschwend, 1987; Leppard, 1992; Benoit et al., 1994; Mavrocordatos et Fortin, 2002; Chanudet et Filella, 2008). L'étude des MES dans les eaux naturelles est rendue complexe par les propriétés des colloïdes et particules : instabilité (coagulation, sédimentation, agrégation etc.), faible taille, faible concentration et difficulté de leur séparation (Rosse et Loizeau, 2003).

Les analyses microscopiques ont montré la récurrence de divers organismes biologiques microscopiques, encore appelées diatomées ou algues unicellulaires. Ces microorganismes possèdent une enveloppe extérieure, transparente et rigide, souvent délicatement ornementée. La beauté de ces derniers et leurs multiples formes ont retenu notre attention et notre curiosité lors des analyses. Les analyses EDXS ont montré qu'ils sont constitués de silice faiblement cristallisée. Au sein des échantillons, ils sont répartis de différentes manières : isolés ou non, libres ou fixés à des supports de nature minérale ou organique. Les diatomées analysées sont de forme circulaire, elliptique, ovoïde ou encore linéaire. Leurs formes pennales (allongées) ou centrales permettent une classification rapide, bien qu'il existe actuellement plusieurs classifications. Leur identification (9 200 dénominations par le Cémagref) est d'autant plus importante que les diatomées fluctuent au rythme des saisons, de la situation géographique et de leur environnement. Leurs associations et leur diversité dans les rivières et les lacs reflètent les conditions environnementales et sont des indicateurs de la qualité des eaux : acidité, salinité, niveau et nature des pollutions organiques. Elles apportent alors des informations complémentaires parfois plus fiables que les analyses chimiques. La mise en place d'un indice biologique global (IBD) traduit alors les pollutions organiques. Des investigations récentes menées dans le cadre du contrat européen PAEQANN tendent à développer le caractère

prédictif des communautés de diatomées en combinant des paramètres environnementaux et biologiques à l'aide de traitements mathématiques appropriés (réseaux neuronaux, cartes auto-structurantes) afin de répondre aux exigences de la Directive Cadre Européenne (Directive 2000/60/CE du Parlement Européen). Dans notre étude et selon la banque de données de l'Agence de l'Eau Rhin-Meuse, l'indice Biologique Diatomique (IBD) est de bonne qualité en amont du bassin (Epinal) mais se dégrade très vite. A Tonnoy, celui-ci est passable avec un indice de 12. En aval du bassin, l'indice est encore plus faible, la qualité de l'eau au regard de la biologie devient médiocre. Une étude a été menée par Rimet et al. (2006) afin de déterminer les communautés de diatomées des bassins Moselle, Meuse et Sarre. Les analyses ont montré que la zone d'étude peut-être divisée en 4 grands types de communautés : (i) les communautés neutrophiles à légèrement acidophiles des petits cours d'eau sur roches cristallines, correspondant aux communautés de « très bonne » qualité des Vosges et Ardennes ; (ii) les communautés neutrophiles à basophiles des petits cours d'eau calcaires correspondant aux communautés de « très bonne » qualité des petits cours d'eau et (iii) des moyens à grands cours d'eau sur calcaires (Côtes calcaires) et (iv) les communautés basophiles des cours d'eau très fortement minéralisés (Meurthe en aval de Damelevières, Moselle en aval de la confluence avec la Meurthe, bassin de la Seille). La dégradation de l'IBD est en accord avec l'évolution des activités anthropiques du bassin.

La distribution en taille des particules effectuée au compteur à particules est essentiellement indicative de l'influence des affluents sur la Moselle, à condition que les points sur la Moselle soient à proximité de la confluence. Afin de compléter ces analyses, il serait intéressant de réduire les écarts de tailles lors de la mesure, de faire un suivi temporel et de multiplier les points, que ce soit en amont du bassin, aux abords des confluences etc.

L'analyse microscopique des MES a permis de mettre en évidence l'évolution spatiale de leur composition le long du continuum de la Moselle.

Dans la zone amont, entre Epinal et Nancy, les MES se composent essentiellement :

- De diatomées et d'algues microscopiques communément retrouvées dans les cours d'eau,
- De minéraux constitutifs des roches de l'encaissant : quartz, feldspaths et des sols : calcite et phyllosilicates de type interstratifiés illite / smectite, kaolinite,

- D'agrégats riches en phosphates de calcium, plus spécifiquement d'apatite. Ils se présentent généralement sous forme pentagonale, entourées de phase argileuse. On observe une recrudescence des phosphates pour les stations proches des STEP ou situées en zone urbaine,
- D'agrégats riches en fer. Les oxy(hydro)xydes de fer présents sont généralement de petite taille, déposés sur de plus gros agrégats de minéraux argileux, et peuvent comporter quelques polluants métalliques (Zn, Cr) (Perret et al., 1994; Buffle et al., 1998; Perret et al., 2000).

Lors des analyses, ces différentes phases minérales se trouvent généralement associées les unes aux autres sous forme d'agrégats (Figure 25).

Dans cette zone, 2 affluents ont été analysés : le Madon et la Meurthe. On retrouve des points communs avec les observations citées précédemment, notamment la prédominance des illites pour les phyllosilicates, la présence de calcite et de quartz. Les analyses faites sur le Madon révèlent la présence d'oxy(hydro)xydes de fer en plus grand nombre. Cela est en accord avec la géologie du milieu, qui présente des couches alternées de minerais de fer et de couches marneuses stériles. En ce qui concerne la Meurthe, la prédominance des phyllosilicates reflète la lithologie du bassin versant (marnes de Keuper).

Dans la zone aval, les MES se composent essentiellement de :

- De minéraux constitutifs des roches de l'encaissant : quartz, feldspaths et des sols : calcite, phyllosilicates de type illite,
- De sulfures de fer de plus petite taille nanométrique, sous forme rhomboédrique regroupés en amas de 10  $\mu\text{m}$ ,
- De phosphates de calcium, plus spécifiquement d'apatite,
- D'oxy(hydro)xydes de fer. En effet, c'est dans ce secteur que prédomine l'activité liée à l'exploitation du minerai de fer.
- De particules métalliques (PbO, SnO<sub>2</sub>, Sn-Cu) associées ou plus généralement isolées de taille comprise entre quelques dizaines de nanomètres à quelques micromètres.

Le suivi d'amont en aval des MES le long du continuum fluvial de la Moselle a mis en évidence :

- La présence de marqueurs de l'érosion naturelle du milieu sur l'ensemble du bassin versant de la Moselle. Les feldspaths et le quartz proviennent essentiellement de l'altération des roches cristallines et gréseuses des Vosges. La calcite est générée par les formations calcaires et marno-calcaires du plateau lorrain. Et la prédominance d'oxy(hydro)xydes de fer en aval du bassin, dans le bassin ferrifère lorrain.
- Les minéraux argileux retrouvés sont des interstratifiés illite/smectite, des interstratifiés illite/chlorite et de la kaolinite. Ces minéraux résultent de la destruction des roches. Ils diffèrent selon la nature de la roche mère. Dans le milieu naturel, ces minéraux peuvent évoluer et atteindre un autre niveau d'équilibre. La smectite peut ainsi se transformer en illite. Les minéraux interstratifiés se forment lors de la phase de transformation.

Les analyses n'ont pas montré d'évolution des minéraux argileux sur les stations étudiées.

Les phosphates de calcium les plus couramment observés sont les apatites. Elles désignent les phosphates hexagonaux de composition assez variable  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH}, \text{Cl}, \text{F})$ .

Les phosphates émanent des lessives (11% de l'apport des phosphates dans l'eau), des rejets domestiques (23 %) (Zelentsov et al., 2001; Rabiet, 2006; Bazin et al., 2007; Houhou et al., 2009) de l'agriculture (49%), de l'industrie (7 %) et de l'érosion naturelle (10%) ([www.ceep-phosph.org](http://www.ceep-phosph.org)).

Les analyses microscopiques montrent une forte présence de phosphates contrairement aux analyses chimiques effectuées sur nos échantillons d'eaux.

- La présence de nombreux sulfures de fer, communément appelés pyrites sur tout le linéaire étudié. Selon les analyses EDXS effectuées, on retrouve majoritairement de la pyrite  $\text{FeS}_2$  (Wilkin et al., 1996; Wilkin et Barnes, 1997). Celle-ci est généralement dominante dans l'environnement anoxique des sédiments. Les pyrites observées sont framboïdales, constituées de monocristaux de taille comprise entre 0,1 et 1  $\mu\text{m}$ , issues de la greigite ( $\text{Fe}_3\text{S}_4$ ). Lors des analyses, le diamètre moyen des pyrites retrouvées est compris entre 0,3 et 0,5  $\mu\text{m}$ . On la retrouve, toutefois, principalement, en agrégats denses, de forme irrégulière, ellipsoïde ou cubique, pouvant aller jusqu'à 5  $\mu\text{m}$  de diamètre.

Plusieurs études réalisées sur les sédiments de rivière ont montré l'importance de l'adsorption ou la coprécipitation des éléments traces sur la pyrite. Cette interaction

---

métal - sulfure de fer ne se fait pas de la même manière et n'a donc pas les mêmes effets selon le métal. En effet, certains métaux, comme le Zn et le Cd sont pyritisés à quelques pourcents seulement. Alors que d'autres métaux, comme le Co et le Ni peuvent être incorporés dans la pyrite (Bertolin et al., 1995; Morse et Luther III, 1999; Smieja et Wilkin, 2003). L'interaction métal – sulfures de fer influence le comportement des éléments traces dans les sédiments, comme c'est le cas pour le point Malroy où du ZnS est retrouvé.

- L'augmentation de l'occurrence des polluants métalliques (Zn, Cr, Pb, Sn) et des sulfures mixtes de fer et de zinc, d'amont en aval du bassin, sont caractéristiques de la pression anthropique aux alentours de ces points de prélèvements. En amont du bassin, ces éléments métalliques émanent du lessivage des surfaces urbaines, des conduites hydrauliques et de l'activité domestique (Rule et al., 2002; Sörme et Lagerkvist, 2002). En aval, les sulfures et les métaux retrouvés sont des particules de produits manufacturés du fait des zones urbaines et d'un système routier plus denses.
- le transport des polluants métalliques par les oxydes et oxy(hydro)xydes de Fe. La prédominance des argiles et d'oxydes de fer au sein des MES est démontrée. Sur ces agrégats, des éléments métalliques semblent être adsorbés. En effet, les colloïdes composés de matière organique, de phases argileuses et/ou d'oxy(hydro)xydes de fer facilitent le transport des éléments métalliques (Buddemeier et Hunt, 1988; Benoit et al., 1994; Tye et al., 1996; Denaix et al., 2001; Durin, 2006).

## V. Conclusion

Le suivi spatial est ici utile dans la détermination de l'occurrence et de la distribution des constituants chimiques, pour l'identification des sources anthropiques et pour évaluer les effets des facteurs socio-économiques sur le milieu naturel.

Le bassin versant de la Moselle, dans son ensemble, présente des caractéristiques géologiques, hydrologiques et d'occupation des sols multiples. Les activités agricoles et forestières sont concentrées en amont du bassin. L'agriculture implique des pratiques à l'origine d'une érosion des sols et d'une pollution diffuse dont le résultat est la dégradation de la qualité des cours d'eau par la surabondance en MES, nitrates, phosphates et des éléments traces qui sont associés à ces derniers. Parallèlement, la pression urbaine sur le bassin versant de la Moselle est très importante aux alentours des agglomérations de Nancy et de Metz. Les besoins en eau potable et l'ampleur des rejets, constituent une pression très forte sur le milieu fluvial. De plus, l'accroissement des surfaces imperméables construites induit des risques de pollution par les eaux pluviales. Enfin, les activités industrielles, qui la plupart du temps sont intégrées au tissu urbain, génèrent d'autres pollutions apportant forces toxiques aux systèmes fluviaux. Ces rejets industriels sont souvent difficiles à appréhender, car ils sont plus diversifiés que les rejets domestiques et sont susceptibles de varier rapidement en fonction de la conjoncture économique.

Par conséquent, les caractéristiques physico-chimiques du matériel dissous et particulaire de ce cours d'eau présentent une forte variation spatiale sur l'ensemble du bassin versant.

Dans la fraction dissoute, nous avons pu remarquer que les polluants métalliques augmentent fortement avec l'anthropisation. Les ETM sont présents en quantités plus importantes en aval des villes et, plus particulièrement, en aval du bassin où les activités industrielles s'intensifient.

L'analyse des MES reflète l'activité industrielle intense et croissante d'amont en aval du bassin. Les matières en suspension sont susceptibles de fournir des traceurs de ces activités, traceurs qui doivent être évidemment discriminés des indicateurs du milieu naturel.

Les techniques analytiques utilisées traduisent l'impact environnemental des activités domestiques, agricoles et industrielles sur le bassin de la Moselle mais ne permettent toutefois pas de déterminer la toxicité des MES. L'adsorption des éléments métalliques sur les MES, et plus particulièrement sur les oxy(hydro)xydes de fer, permet un transport plus ou moins important de ces éléments au sein de la colonne d'eau.

Afin d'étudier au mieux le transport des ETM par les oxy(hydro)xydes de fer, il semble nécessaire de poursuivre l'étude des MES dans un système où les conditions spatiales et environnementales reflètent une anthropisation intense et où le minerai de fer est omniprésent : le bassin versant de la Fensch.

- 
- Bazin, D., P. Chevallier, et al. (2007). "Heavy elements in urinary stones." *Urological research* **35**: 179-184.
- Benoit, G., S. D. Oktay-Marshall, et al. (1994). "Partitioning of Cu, Pb, Ag, Zn, Fe, Al, and Mn between filter-retained particles, colloids, and solution in six Texas estuaries." *Marine Chemistry* **45**(4): 307-336.
- Bertolin, A., P. Frizzo, et al. (1995). "Sulphide speciation in surface sediments of the Lagoon of Venice: a geochemical and mineralogical study." *Marine Geology* **123**: 73-86.
- Brenot, A. (2006). Origine de l'eau et des éléments dissous par traçage isotopique (H, O, S, Mg, Sr) sur le bassin amont de la Moselle. Thèse 3ème cycle, Nancy, INPL - Ecole Nationale Supérieure de Géologie (ENSG), 240 p.
- Buddemeier, R. W. and J. R. Hunt (1988). "Transport of colloidal contaminants in groundwater: radionuclide migration at the Nevada Test Site." *Applied Geochemistry* **3**: 535-548.
- Buffle, J. and H. P. Van Leeuwen (1993). *Environmental Particles.*, Lewis Publishers.
- Buffle, J., K. J. Wilkinson, et al. (1998). "A generalized description of aquatic colloidal interactions: the three-colloidal component approach." *Environmental Science and Technology* **32**: 2887-2899.
- Chanudet, V. and M. Filella (2008). "Size and composition of inorganic colloids in a peri-alpine, glacial flour-rich lake." *Geochimica et Cosmochimica Acta* **72**: 1466-1479.
- Denaix, L., R. M. Semlali, et al. (2001). "Dissolved and colloidal transport of Cd, Pb and Zn in a silt loam soil affected by atmospheric industrial deposition." *Environmental Pollution* **113**: 29-38.
- Durin, B. (2006). Transfert et transport colloïdal de polluants métalliques \_ Applications en assainissement routier. Thèse 3ème cycle, Loire-Athlantique, Ecole des mines de Nantes, 394 p.
- Houhou, J. (2008). Le réseau d'assainissement urbain: du collecteur au réacteur bio-physico-chimique. Thèse 3ème cycle, Nancy, INPL -ENSG, 261 p.
- Houhou, J., B. Lartiges, et al. (2009). "Phosphate dynamics in an urban sewer: A case study of Nancy, France." *Water Research* **43**: 1088-1100.
- Jardé, E. (2003). Etude de la matière organique sédimentaire de l'amont à l'aval de la Moselle. Rapport de contrat post-doctoral. Rapport Nancy Université - UMR 7566 G2R., 1-26 p.
- Leppard, J. (1992). "Size, morphology and composition of particulates in aquatic ecosystems: solving speciation problems by correlative electron microscopy." *Analyst* **117**: 595-603.
- Mavrocordatos, D. and D. Fortin (2002). "Quantitative characterization of biotic iron oxides by analytical electron microscopy." *Mineralogical Society of America* **87**(7): 940-946.

- 
- Morel, F. M. M. and P. M. Gschwend (1987). The role of colloids in the partitioning of solutes in natural waters. Aquatic Surface Chemistry. Chemical Processes at the Particle-Water Interface; W. Stumm. New York, Wiley: 405–422.
- Morse, J. W. and G. W. Luther III (1999). "Chemical influences on trace metal-sulfide interactions in anoxic sediments." Geochimica et Cosmochimica Acta **63**(19/20): 3373-3378.
- Perret, D., J. F. Gaillard, et al. (2000). "The diversity of natural hydrous iron oxides." Environmental Science and Technology **34**: 3540-3546.
- Perret, D., M. E. Newman, et al. (1994). "Submicron particles in the Rhine river \_ I. Physico-chemical characterization." Water Research **28**(1): 91-106.
- Rabiet, M. (2006). Contamination de la ressource en eau par les eaux usées dans un bassin versant méditerranéen apport des éléments majeurs, traces et terres rares. Thèse 3ème cycle, Montpellier, Montpellier II, 368 p.
- Rimet, F., D. Heudre, et al. (2006). Communautés de diatomées des bassins Moselle, Meuse et Sarre. Rapport Lorraine. 52 p.
- Rosse, P. and J. L. Loizeau (2003). "Use of single particle counters for the determination of the number and size distribution of colloids in natural surface waters." Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, **27**(1): 109-120.
- Rule, K. J., S. D. W. Comber, et al. (2002). "Diffuse sources of heavy metals entering an urban wastewater catchment." The Science of the Total Environment **298**: 131-145.
- Smieja, J. and R. T. Wilkin (2003). "Preservation of As(III) in sulfidic waters." Journal of environmental Monitoring **5**(6): 913-916
- Sörme, L. and R. Lagerkvist (2002). "Sources of heavy metals in urban wastewater in Stockholm." The Science of the Total Environment **298**: 131-145.
- Tye, R., R. Jepsen, et al. (1996). "Effects of colloids, flocculation, particle size, and organic matter on the adsorption of hexachlorobenzene to sediments." Environmental Toxicology and Chemistry **15**(5): 643-651.
- Wilkin, R. T. and H. L. Barnes (1997). "Formation processes of framboidal pyrite." Geochimica et Cosmochimica Acta **61**(2): 323-339.
- Wilkin, R. T., H. L. Barnes, et al. (1996). "The size distribution of framboidal pyrite in modern sediments: an indicator of redox conditions." Geochimica et Cosmochimica Acta **60**(20): 3897-3912.

Zelentsov, E. L., T. N. Moroz, et al. (2001). "The elemental SRXRF analysis and mineral composition of human salivary stones." Nuclear instruments and methods in physics research A **470**: 417-421.

## **PARTIE IV : La Fensch, de Fontoy à la confluence**

Ce chapitre présente le suivi de la Fensch depuis la zone amont (Fontoy) jusqu'à sa confluence avec la Moselle (Illange). Il s'agit ici de révéler l'évolution de la composition des eaux et des matières en suspension le long de la rivière en fonction de l'occupation des sols et notamment des intrants d'origine domestique, minière et industrielle. Dans un premier temps, ce chapitre présente le bassin de la Fensch dans son contexte historique et socio-économique. Puis, il présente les données physico-chimiques existantes (SIERM<sup>4</sup>) sur 4 stations. Ces données permettent de replacer les prélèvements effectués au cours de ce travail et de valider leur représentativité. Dans un troisième temps sont présentés les paramètres physico-chimiques et notamment les concentrations en éléments majeurs et traces dans la fraction dissoute des eaux, dans les sédiments et les MES prélevées entre 2005 et 2009 d'amont en aval de la Fensch et sur 2 de ses affluents. Enfin, par l'utilisation d'outils microscopiques, ce chapitre fait état de la composition des MES prélevées sur ces mêmes sites.

### **I. Contexte historique et socio-économique de la vallée de la Fensch**

La vallée de la Fensch est au cœur de l'industrie sidérurgique lorraine (usines de Hayange, Sérémange-Erzange, Florange...). Par le développement des activités minières, industrielles et domestiques, le cours d'eau a subi des modifications physiques et chimiques importantes. La prise de conscience concernant la pollution de ce cours d'eau et sa remédiation ont été tardives. En effet, il est fait état, dans les cahiers de doléances dès 1790, de plaintes déposées par les habitants de Florange (Moselle) vis-à-vis du pouvoir contre les nuisances qui leur sont imposées par l'exploitation de la mine et de la forge d'Hayange par les Wendel. Cette famille, possédant les forges, « avait imaginé laver les mines dans le ruisseau de la Fensch ». Les communautés n'ont jamais osé intenter une action en justice contre cet homme riche et puissant (Garcier, 2005). Entre 1809 et 1910, la Fensch se transforma alors en ruisseau industriel de plein exercice. Ce n'est qu'à la fin de cette période et après plusieurs études que des accords ont été mis en place afin de diminuer les rejets dans le cours d'eau.

---

<sup>4</sup> SIERM : Système d'Information sur l'Eau Rhin-Meuse

---

A la fin des années 80, la fermeture des mines de Hayange et l'arrêt définitif des Hauts Fourneaux d'Uckange modifient le secteur économique de la vallée. Aujourd'hui, deux sociétés demeurent Corus à Hayange-Nilvange et Arcelor-Mittal. En 2002, la communauté d'agglomération du Val de Fensch (CAVF) est créée afin, d'une part, de préserver l'histoire de la vallée et d'autre part, par la signature d'un contrat territorial Etat-Région d'améliorer les conditions de vie générales des citoyens de la vallée de la Fensch. Des travaux de réhabilitation du cours d'eau ont été mis en place à partir de 2003. Ils sont actuellement en cours de finition afin de restaurer les abords du cours d'eau et de surveiller les niveaux d'eau pour prévenir les débordements suite à l'ennoyage de la mine réalisée en 2005. Pour cela, de lourds travaux ont été nécessaires comme désinstaller la plupart des vestiges de la sidérurgie laissés à l'abandon, redessiner les berges, élargir d'un mètre les berges, etc.<sup>5</sup>. Le remaniement des berges s'est effectué principalement dans le secteur de Sérémange et à Hayange. En 2004, une nouvelle station d'épuration aux dimensionnements plus adaptées est construite en aval du bassin versant et des rejets de l'ancienne STEP de Florange.

Les attributs des rivières industrielles se manifestent sur la Fensch de manière exacerbée : artificialisation quasi-totale de son linéaire et pollution extrême.

a Les modifications physiques

- La rivière coule dans un bassin versant urbanisé et industrialisé et ne possède pratiquement plus aucun espace de liberté. Le lit majeur (de crues) a complètement disparu, occupé par les zones urbaines et industrielles;
- Les berges sont fortement artificialisées (béton, enrochements) ;
- Les lits mineurs de la Fensch et du Kribsbach ont subi des recalibrages à des fins industrielles les uniformisant et maintenant un écoulement rapide ;
- Près de 50 % du lit mineur de ce secteur (~ 4 600 m) est recouvert par des installations urbaines et industrielles. La Fensch est recouverte (Figure 36) de Nilvange à Sérémange de manière quasi-continue par des constructions immobilières privées (sites d'Arcelor, CORUS RAIL) et publiques (ex : Hôtel de ville d'Hayange). Elle s'écoule

---

<sup>5</sup> Communication du service hydrologie du CAVF.

ensuite en surface jusqu'à Illange, où elle passe sous la Moselle canalisée avant de se jeter dans la Moselle naturelle ;

- La modification du dernier tronçon. Après l'arrivée du Kribsbach à Maisons-Neuves, le dernier tronçon de la Fensch est encaissé entre deux talus imposants, favorisant l'accumulation des matières particulaires dans le fond du lit. Lors des augmentations de régime hydrodynamique, les matériaux sont remobilisés. Avant de rejoindre la Moselle, la Fensch passe sous le canal des mines de fer, par l'intermédiaire d'un double siphon. La fonction première de ce siphon (inauguré dans les années 50) était de retenir la contamination solide issue de la vallée de la Fensch, en favorisant la sédimentation par un double bief. Cependant, les conduits, jamais curés pendant plus de 50 ans, étaient, lors de son premier et dernier curage en avril 2006, rempli à 90 %<sup>6</sup>. Cet état de remplissage avait pour conséquence directe de laisser libre circulation aux « émanations » solides de la vallée.

---

<sup>6</sup> Communication du service hydrologie du CAVF.

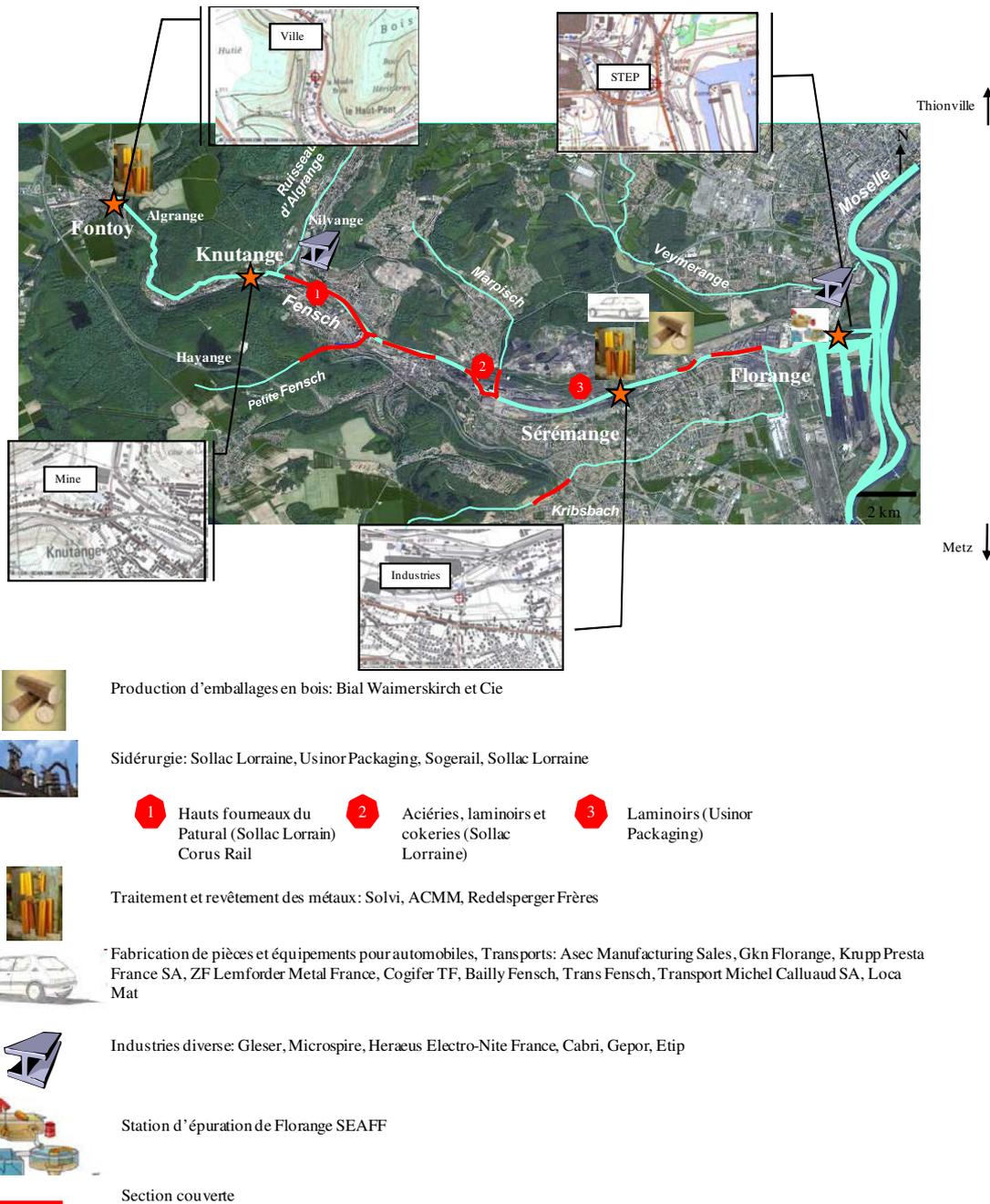


Figure 36 : Activités industrielles dans la vallée de la Fensch ([www.insee.fr/lorraine](http://www.insee.fr/lorraine))

## b Les rejets industriels

En plus des fortes modifications physiques de son lit, le cours d'eau subit les rejets industriels, les rejets urbains, comprenant le réseau d'assainissement, dont une partie se déverse directement dans la Fensch, les eaux de ruissellement et enfin, les rejets d'origine minière (ennoyage). Ces intrants ont des impacts non négligeables, non seulement sur le débit du cours d'eau, mais aussi sur sa qualité physico-chimique.

D'après le registre français des émissions polluantes (IREP INERIS<sup>7</sup>), plusieurs établissements industriels (4 établissements d'ArcelorMittal Atlantique et Lorraine et AP Florange) se situant à Florange rejettent directement des polluants dans le cours d'eau de la Fensch. Le Tableau 3 répertorie les quantités de polluants rejetées dans le cours d'eau par chaque établissement industriel. Il montre que les rejets d'ArcelorMittal présentent des teneurs importantes en Zn. Entre 2004 et 2007, ces teneurs sont moyennées autour de 220 kg/an. Toutefois, une diminution des teneurs à partir de 2006 et plus particulièrement en 2008 est observée. Ceux d'AP Florange contiennent, quant à eux, des teneurs élevées en Cr. En 2005 et 2006, les teneurs en Cr sont plus faibles mais augmentent par la suite. En moyenne, 91 kg/an de Cr sont rejetés directement dans l'eau.

	Polluant (kg/an)	2004	2005	2006	2007	2008	moyenne
ArcelorMittal Atlantique (4 établissements)	Fer et ses composés (Fe)	7 700	4 330	3 710	n.d.	n.d.	4 670
	Zinc et ses composés (Zn)	260	277	217	206	128	217,6
	Acide cyanhydrique (HCN)	5	8	n.d.	n.d.	n.d.	6,5
	Phénols (Ctotal)	n.d.	n.d.	27	n.d.	n.d.	27
AP Florange	Carbone organique total (COT)	110 000	53 800	81 800	n.d.	n.d.	81,3
	Chrome et ses composés (Cr)	120	76	59	95	107	91,4
	Cuivre et ses composés (Cu)	55	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	55
	Demande chimique en oxygène (DCO)	330 000	161 000	245 000	198 000	195 000	225 800
	Etain et ses composés (Sn)	220	n.d.	396	n.d.	n.d.	308
	Nickel et ses composés (Ni)	28	n.d.	n.d.	8	n.d.	18
	Zinc et ses composés (Zn)	140	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	140

**Tableau 3 : Polluants rejetés directement dans la Fensch par les établissements industriels avoisinant le cours d'eau (données IREP).**

<sup>7</sup> IREP INERIS :

Le Tableau 4 présente une évaluation synthétique des rejets d'origine anthropique<sup>8</sup> (ArcelorMittal et la STEP de Florange (SEAFF)). Toutefois, cette dernière ne collecte pas et donc ne traite pas toutes les eaux urbaines de la vallée. Certains rejets sont, directement, déversés dans la Fensch sans traitement. Les branchements sauvages sont de l'ordre de 730 sur tout le linéaire (CAVF, service hydrologie).

	Débits m <sup>3</sup> /j	MES kg/j	DCO kg/j	PO <sub>4</sub> kg/j	HC kg/j	Métaux kg/j	Phénols kg/j	C/N kg/j
Arcelor 2003	21 104	345	1549	2,6	10,3	23,4*	0,07	0,02
SEAFF 25/08/04	36 500	175	584	26 (P total)	Non référéncé	Non référéncé	Non référéncé	Non référéncé

\* Aluminium, chrome, cuivre, fer, nickel, plomb, étain, zinc (87 % fer).

**Tableau 4 : Rejets industriels Arcelor et de la station d'épuration de Florange.**

Ces rejets constituent un apport conséquent de matière organique. La dégradation des matières organiques déversées dans les cours d'eau entraîne une consommation de l'oxygène dissous dans l'eau, qui se fait au détriment des organismes vivants (asphyxie du milieu). L'importance de cette pollution peut être évaluée par la demande chimique en oxygène (DCO) qui représente le poids d'oxygène nécessaire à la dégradation par voie chimique de la totalité de la matière organique. Les fortes teneurs en MO provoquent donc une mauvaise oxygénation du cours d'eau et, par-là, une diminution de la capacité d'auto-épuration du milieu.

Les modifications physiques, par le calibrage du lit, la recalibration de la pente d'écoulement et par la réduction du nombre de biefs, entraînent une oxygénation limitée des eaux de la Fensch mais aussi la perturbation du régime hydrodynamique du cours d'eau.

<sup>8</sup> D'après le rapport publié par l'AERM Région Lorraine, P. (2004). Ennoyage du bassin ferrifère nord: Analyse du devenir de l'eau dans le bassin versant de la Fensch. Rapport 1-39 p.

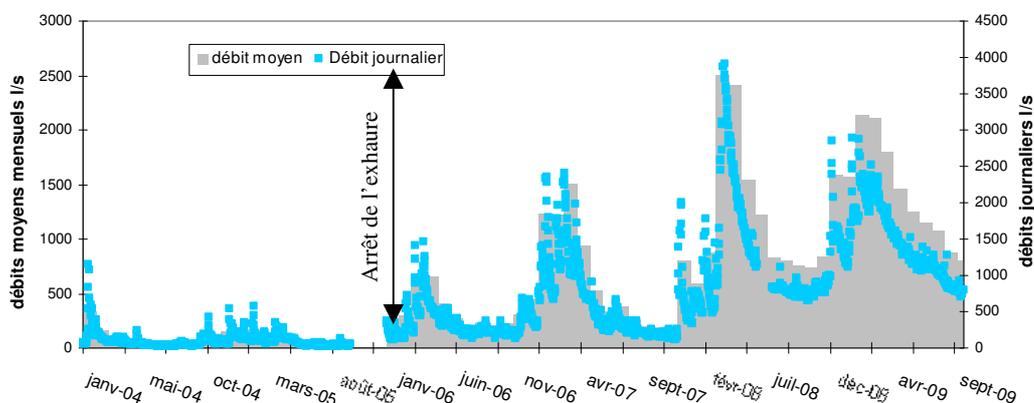
## II. Le régime hydrodynamique – la charge solide - Données DIREN et SIERM

Les données utilisées ci-dessous proviennent de la banque de données SIERM (<http://rhin-meuse.eaufrance.fr/accueil?lang=fr>). 4 stations de mesure sont présentes sur le cours d'eau :

1. Fontoy (n°<sub>SIERM</sub> 02091700). Cette station se trouve en amont de la Fensch et en aval de la ville.
2. Knutange (n°<sub>SIERM</sub> 02091800). Cette station se trouve en aval de la mine de la Paix.
3. Sérémange (n°<sub>SIERM</sub> 02091900). Cette station se trouve après sa traversée souterraine, à la sortie des industries ARCELOR.
4. Florange (n°<sub>SIERM</sub> 02092000). Cette station se situe en amont du Kribsbach et du port d'Illange, en aval de la STEP. Ce point se positionne en aval de tous les rejets industriels et domestiques.

La Fensch présente des fluctuations saisonnières de débit modéré. Les hautes eaux se déroulent de décembre à avril inclus (avec un maximum en mars-avril) (Figure 37) et se caractérisent par de faibles débits (débits mensuels moyens, en 2007, situés entre 0,80 à 1,55 m<sup>3</sup>/s). Dès avril, le débit baisse progressivement jusqu'aux basses eaux d'été - automne, qui ont lieu de juillet à novembre, entraînant une baisse du débit moyen mensuel allant jusqu'à 0,165 m<sup>3</sup>/s au mois de novembre. On observe, toutefois, globalement une augmentation du débit de 2004 à 2009.

Les débits et hauteurs d'eau sont influencés par les modifications anthropiques du cours d'eau qui sont : la modification du tracé, la suppression de son lit majeur et l'installation de buses sous-dimensionnées, entraînant lors d'évènements pluvieux, la montée brutale des eaux et un risque avéré d'inondation.



**Figure 37 : Débits journaliers de la Fensch à Knutange en l/s (Banque nationale des données pour l'hydrométrie et l'hydrologie).**

---

Les variations de débit de la Fensch sont, quant à elles, principalement influencées par les précipitations et les apports anthropiques provenant :

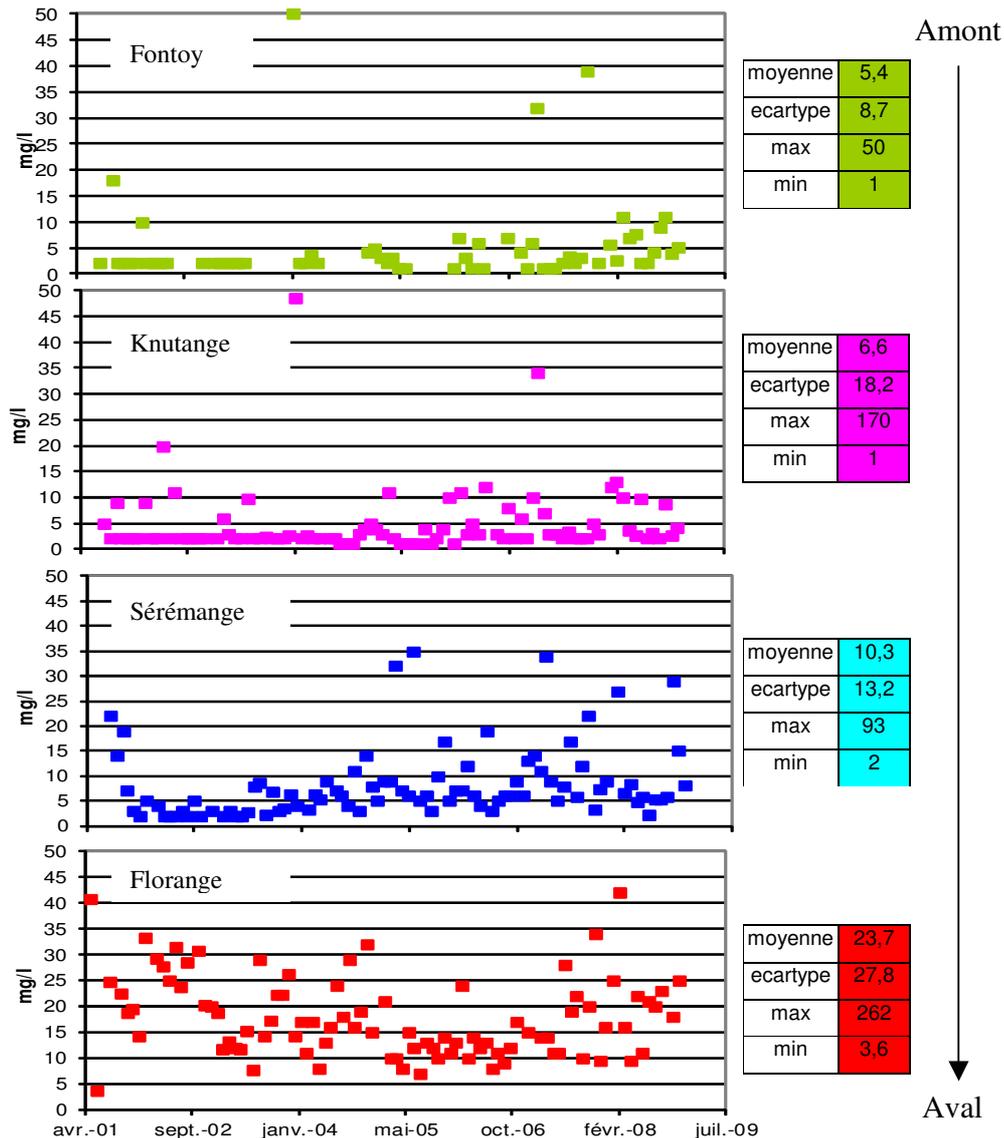
- Des activités minières dont ; l'arrêt des exhaures minières, en 2005, ayant pour conséquence la suppression de certains points d'exhaure conduisant à l'assèchement du cours amont de la rivière<sup>9</sup> ; et le débordement de la mine de la Paix à Knutange, qui a eu lieu fin novembre 2005, qui est, quant à lui, actuellement en grande partie capté pour usage industriel et rendu à la rivière plus en aval. Toutefois, l'ennoyage de la mine de la Paix a engendré une augmentation importante du débit du cours d'eau (Mazuer et Matte, 2000). La Figure 37 montre une différence importante entre la hauteur d'eau du cours d'eau en 2004-2005 et celle après l'ennoyage de la mine de la Paix. Suite à cette augmentation, la vallée de la Fensch a dû mettre en place un plan de prévention du risque inondation (PPRI). Il est à noter que pour pallier à cette augmentation, une grande partie des eaux de débordement sont captées pour un usage industriel et rejetées plus en aval.
- Au-delà, les effluents domestiques et industriels s'ajoutent au cours d'eau. Il est, toutefois, important de notifier que les effluents domestiques existent déjà en amont du bassin mais sont d'autant plus importants avec l'augmentation de la population à partir de Knutange. Au-delà de la confluence avec la Petite Fensch, l'affluent droit se situant en amont des Hauts Fourneau du Patural à Hayange, une dizaine de rejets sont dénombrés provenant des sites industriels de CORUS RAIL et du groupe ARCELOR-MITTAL (SOLLAC Lorraine, ARCELOR Packaging International) ainsi que plus en aval, de la station d'épuration de Florange.

Sur le linéaire de la Fensch, les teneurs en MES augmentent d'amont en aval (Figure 38). Cette augmentation est essentiellement due aux effluents industriels et domestiques et au ruissellement. En effet, la zone aval, de Knutange à Florange, est fortement imperméabilisée (taux d'imperméabilisation de la Fensch = 25 %).

---

<sup>9</sup> Exhaure : pompage des eaux d'infiltration dans les anciennes galeries minières DIREN (2000-2003). La qualité des cours d'eau des bassins miniers nord-lorrain: la Fensch et le Kribsbach. Rapport DIREN, 1-107 p..

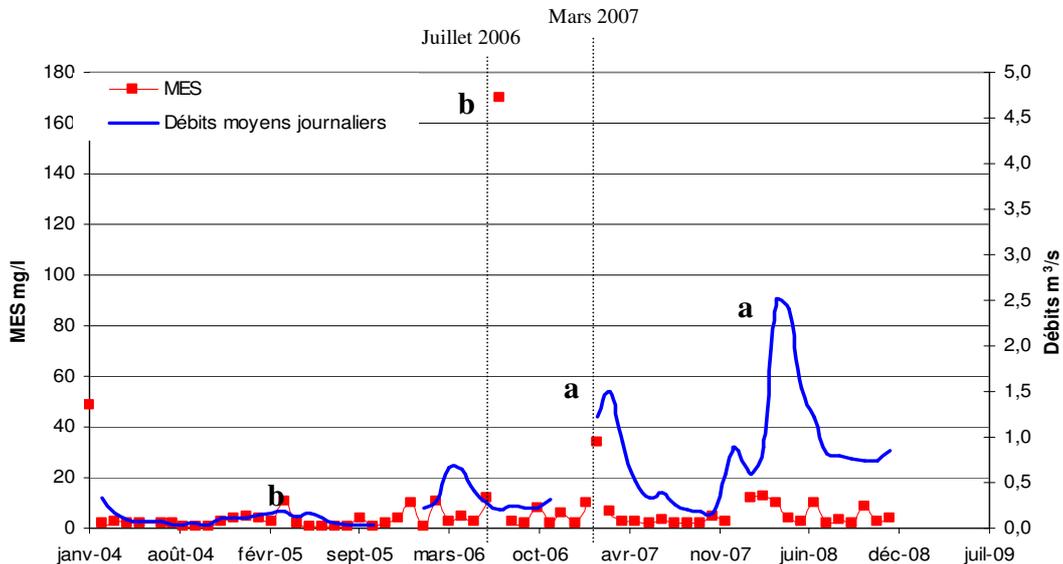
Sur cette figure, les teneurs en MES mesurées augmentent à partir de 2005, aussi bien pour Knutange que pour Fontoy. Toutefois, l'envoyage de la mine et l'arrivée des eaux dans le cours d'eau ne semblent pas être responsables de cette augmentation de charge solide. Les eaux de la mine sont relativement claires et peu chargées en solides.



**Figure 38 : Charges particulaires de la Fensch aux 4 stations de mesures entre 2001 et 2008, données SIERM.**

En mettant en relation les débits de la Fensch et les teneurs en MES, 2 phénomènes sont observés :

- Une augmentation des MES avec une augmentation du débit. En effet, pour certaines périodes ou certains évènements, par exemple en mars 2007, (Figure 39a) l'augmentation de la charge ne correspond pas systématiquement au maximum du régime hydrodynamique de la Fensch. Ces augmentations de MES s'effectuent en tout début de crue, dès l'augmentation du débit (Dupont et al., 2001). Ce phénomène est nommé : hystérésis rétrograde. Il se produit généralement à la suite d'une longue période non pluvieuse. On observe alors un accroissement plus rapide des concentrations de MES par rapport aux débits. Cette remise en suspension locale est alors suffisamment importante pour masquer le deuxième pic de MES associé au maximum des débits liquides.
- Une augmentation des MES due aux rejets industriels et domestiques. Un comportement opposé, indépendamment du débit, est aussi observé. En effet, des augmentations des teneurs en MES, comme par exemple en juillet 2006, sont aussi observées alors que le débit est faible. Ces augmentations de MES (Figure 39b) sont dues à des rejets chargés en solides (Tableau 4). Ils sont l'une des conséquences de rejets industriels et/ou domestiques importants.



**Figure 39 : Relation MES-débit sur la Fensch à Knutange.**

Les rejets, qu'ils soient industriels ou domestiques, sont très significatifs en terme de débits, soit de l'ordre de 0,5 à 0,55 m<sup>3</sup>/s en moyenne (dont 47% sont liés à l'activité industrielle). En effet, à partir de Knutange et jusqu'à la jonction de la Fensch avec la Moselle, les déversements

constituent un apport important en période de basses eaux<sup>10</sup>. Toutefois, il est important de signaler que les rejets domestiques définis ci-dessus ne prennent pas en compte les branchements sauvages de plusieurs centaines d'habitations privées et bâtiments publics sur la Fensch et la Petite Fensch. L'artificialisation du milieu renforce l'effet négatif des insuffisances du débit naturel et des intrants.

### **III. Les eaux de la Fensch - Données SIERM**

#### **1. Paramètres physico-chimiques dans les eaux de la Fensch**

Le profil des températures, pour chacune des stations, suit le rythme des saisons et est régulier sur la période de 1999-2008. Comme le montre la Figure 40, la moyenne des températures augmente d'amont en aval. Les valeurs élevées sont dues aux rejets qui sont à des températures relativement élevées. Les valeurs oscillent toutes autour de 10°C avec un maximum autour de 25°C pour la station la plus en aval. Le pH, quant à lui, reste relativement constant (Tableau 5).

---

<sup>10</sup> D'après le rapport publié par l'AERM en 2004 « *Ennoyage du bassin ferrifère nord : Analyse du devenir de l'eau dans le bassin versant de la Fensch* ».

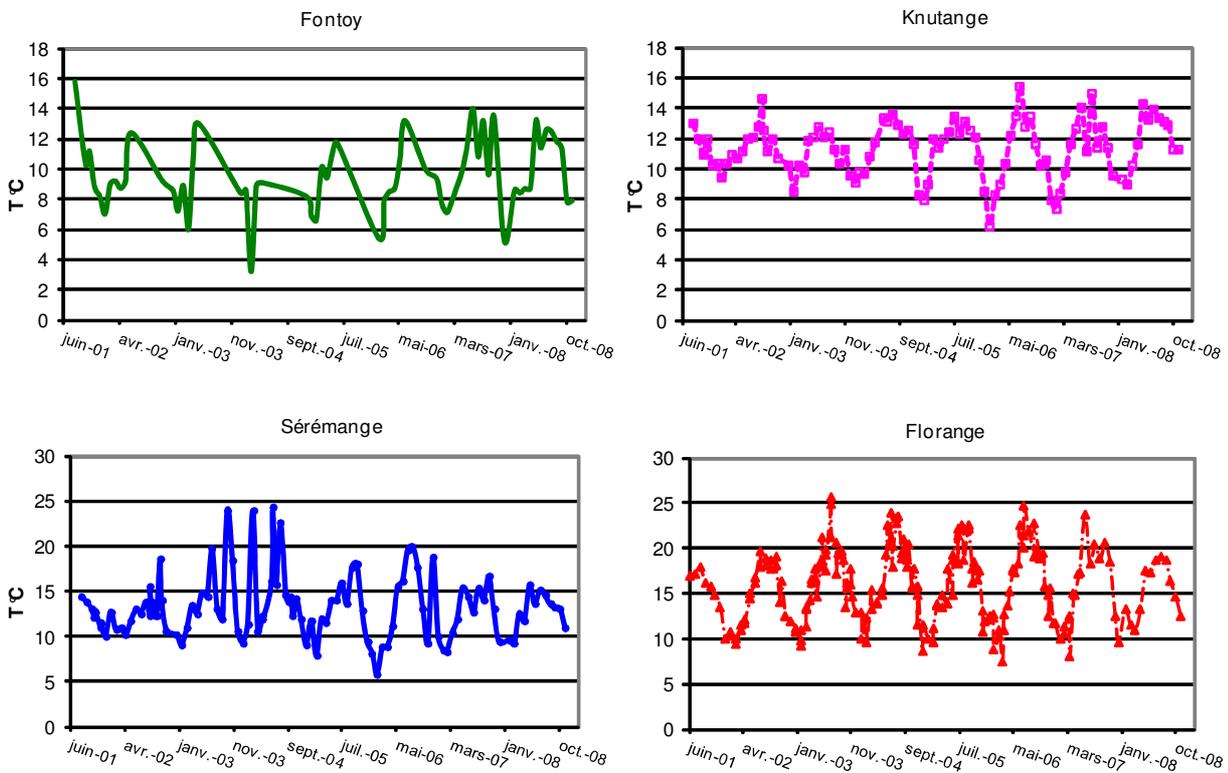


Figure 40 : Température de l'eau de la Fensch, données SIERM 1999-2008.

	pH			
	moyenne	max	min	écart-type
<b>Fontoy</b>	8	8,6	7,3	± 0,3
<b>Knutange</b>	7,7	8,9	7,2	± 0,2
<b>Sérémange</b>	8	8,5	7,4	± 0,2
<b>Florange</b>	7,9	8,8	6,9	± 0,2

Tableau 5 : Evolution du pH des eaux de la Fensch de la source à la confluence, 4 stations.

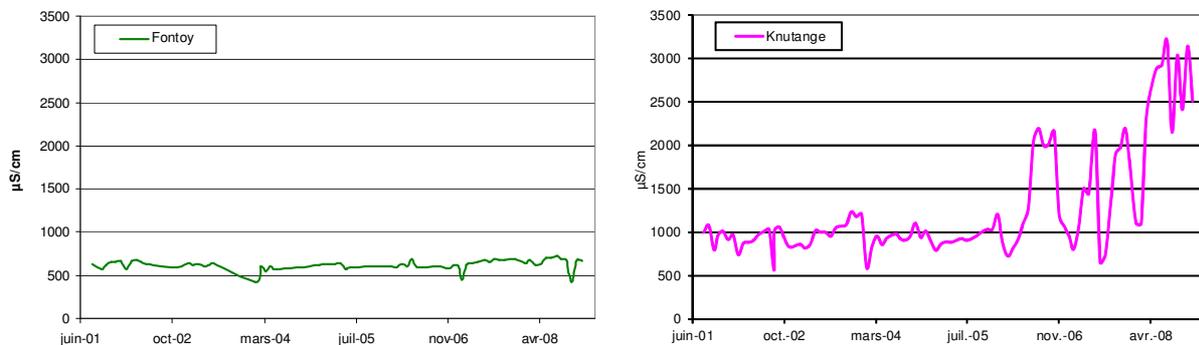
Le carbone organique dissous (COD) (Tableau 6) augmente peu à peu pour les 3 premières stations. Pour la station la plus en aval, les teneurs en COD peuvent varier considérablement. La pollution organique est importante en aval du cours d'eau du fait notamment des rejets industriels et domestiques. En effet, l'étude moléculaire de la MO des sédiments a démontré qu'à partir de Sérémange, la présence d'indicateurs organiques liés aux produits dérivés des produits

pétroliers (Jeanneau et al., 2008). Cette étude indique aussi que la contribution organique domestique est présente sur l'ensemble du linéaire.

	Carbone organique (mg/l)			
	moyenne	max	min	écart-type
<b>Fontoy</b>	1,7	5	0,8	± 0,8
<b>Knutange</b>	1,6	3,4	0,5	± 0,7
<b>Sérémange</b>	2,4	6,2	1	± 1
<b>Florange</b>	4,9	15	1,8	± 2,1

**Tableau 6 : Evolution des concentrations en carbone organique dissout des eaux de la Fensch de la source à la confluence, 4 stations.**

En ce qui concerne la conductivité, 2 tendances sont observées (Figure 41 et Tableau 7). Pour la station se trouvant la plus en amont (Fontoy), la conductivité est relativement stable au cours du temps. La Figure 41 et le Tableau 7 révèlent une augmentation de la conductivité après les rejets de la mine. Les valeurs augmentent significativement fin 2005, ce qui correspond à la période d'ennoyage de la mine de la Paix. Ces fortes teneurs sont principalement dues à la présence, dans les eaux de la mine de la Paix, de sulfates, hydrogénocarbonates, calcium et sodium (Montargès-Pelletier et al., 2007). Les sulfates proviennent de l'oxydation des pyrites présentes dans la mine (Collon, 2003).



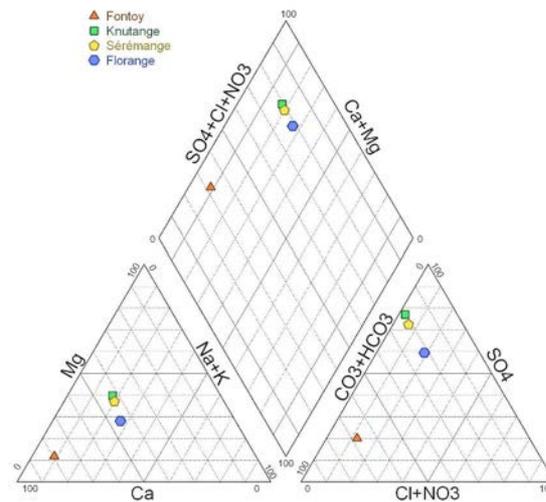
**Figure 41 : Conductivité de l'eau de la Fensch à Fontoy et à Knutange, données SIERM 1999-2008.**

	Conductivité ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )			
	moyenne	max	min	écart-type
<b>Fontoy</b>	625,7	725	422	$\pm 58$
<b>Knutange</b>	1254,1	3193	560	$\pm 627$
<b>Sérémange</b>	1341,7	3205	623	$\pm 576$
<b>Florange</b>	1465,1	2658	157	$\pm 381$

**Tableau 7 : Evolution de la conductivité des eaux de la Fensch de la source à la confluence, 4 stations.**

## 2. Composition des eaux et des MES de la Fensch

Le diagramme de piper (Figure 42) permet de représenter le faciès chimique de 4 échantillons d'eaux pris d'amont en aval du bassin versant de la Fensch. On observe une différence importante entre le point situé en amont du bassin versant : Fontoy et les autres points échantillonnés. En amont du bassin, les teneurs en anions et cations reflètent le milieu carbonaté. Alors que sur les autres points, les teneurs en  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$   $\text{K}^+$ ,  $\text{HCO}_3^-$  et  $\text{SO}_4^{2-}$ , particulièrement élevées, reflètent le milieu sulfaté drainé, conséquence de l'arrivée des eaux de la mine.



**Figure 42 : Diagramme de Piper dans les eaux de la Fensch en 2009.**

Le dosage des éléments traces métalliques dans la phase aqueuse n'est effectué que pour la station de Florange, se trouvant à Maisons-Neuves, en aval du Kribsbach (affluent de la Fensch) et de la STEP. Les analyses indiquent des teneurs élevées en Zn, Cr, Cu, As et Ni (Tableau 8). Selon le SEQ-Eau, la qualité de l'eau de la Fensch est mauvaise pour ses teneurs en Zn ( $> 14 \mu\text{g/l}$ ), passable pour ses teneurs en Cr ( $> 3,6 \mu\text{g/l}$ ) et Cu ( $> 2,7 \mu\text{g/l}$ ) et bonne pour ses teneurs en As ( $> 1 \mu\text{g/l}$ ), Pb ( $> 1 \mu\text{g/l}$ ) et Ni ( $> 1,2 \mu\text{g/l}$ ).

Les teneurs en ETM des sédiments varient d'une année sur l'autre. Cette variation est certainement liée, d'une part, au mode de prélèvement qui préfère les dépôts de surface et d'autre part, aux phénomènes de remobilisation lors des augmentations de débit. Par comparaison avec les valeurs reportées pour d'autres rivières françaises (la Seine), le niveau de pollution métallique de la Fensch à Florange est élevé, particulièrement pour le Cr, Zn, As et Ni (Carpentier et al., 2002). Santiago et al. (1994) reporte les concentrations en métaux dans les sédiments du Rhône (As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Zn). Ces valeurs sont du même ordre que pour celles collectées sur la Fensch à Florange excepté pour le Zn et l'As.

	Cr	Zn	As	Cu	Pb	Ni
Eau ( $\mu\text{g/l}$ )	$7,08 \pm 3,15$	$67,1 \pm 39,1$	$9,50 \pm 9,66$	$5,00 \pm 1,86$	$0,53 \pm 0,46$	$4,17 \pm 0,58$
MES (mg/kg)						
Knutange	$100 \pm 134$	$204 \pm 856$	$22,2 \pm 10$	$136 \pm 46$	$180 \pm 62$	$40 \pm 18$
Sérémanage	$103,71 \pm 36$	$394,89 \pm 2147$	$16,94 \pm 8,7$	$154,43 \pm 25$	$236,86 \pm 64$	$37,86 \pm 9$
Florange	210,18	171,84	25,76	122,11	142,63	48,17
Sédiments (mg/kg)	$196,18 \pm 122,9$	$1\ 691 \pm 607$	$21,81 \pm 12,9$	$101,50 \pm 21,6$	$157,35 \pm 47,5$	$56,05 \pm 19,4$

**Tableau 8 : Valeurs moyennes ( $\mu\text{g/l}$ ) des teneurs en éléments traces métalliques dans la phase aqueuse, dans les MES et sédiments de la Fensch à Florange entre 2000 et 2009.**

Sur le Tableau 8 sont aussi présentées les concentrations en ETM dans les MES de la Fensch. Le zinc est l'élément le plus présent quantitativement. La contamination en Zn enregistrée dans les MES provient essentiellement du lessivage urbain et des rejets industriels.

Les teneurs en Cr, As et Ni augmentent d'amont en aval. Les concentrations en Zn, Cu et Pb sont quant à elles plus importantes à Sérémanage.

Que ce soit dans la phase aqueuse ou dans les MES et les sédiments, les teneurs en Zn, Cr, Pb et Ni sont élevées. Ces ETM sont des marqueurs de la pression anthropique. On ne peut toutefois pas différencier les apports industriels des apports domestiques ou encore du ruissellement des surfaces urbaines.

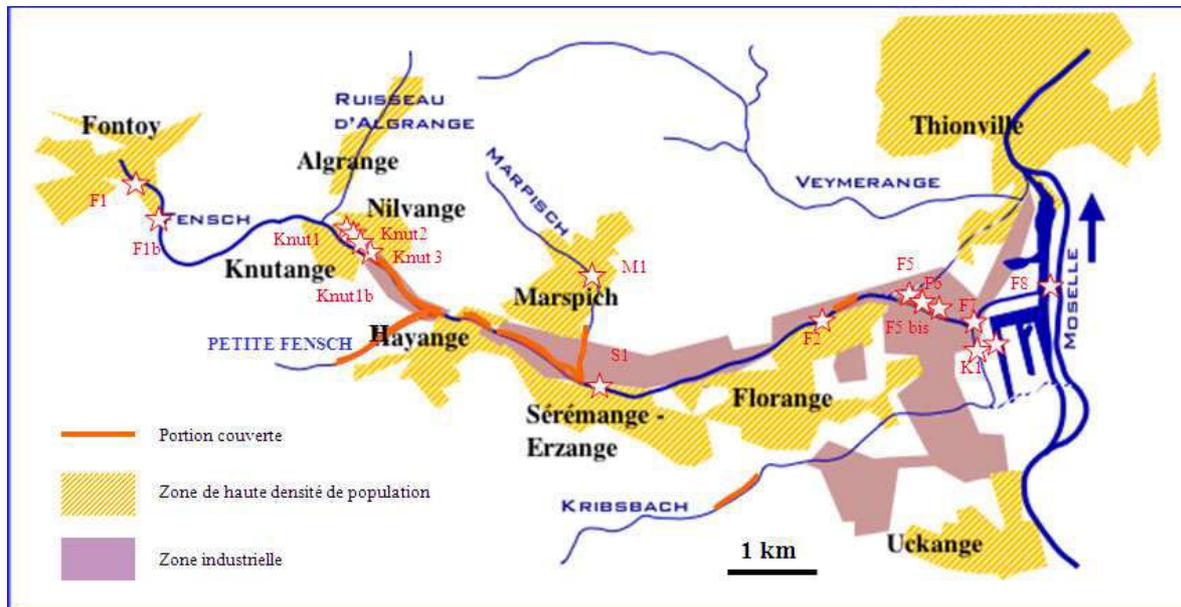
Les données SIERM sont essentiellement concentrées sur le point le plus en aval de la Fensch : Florange. La qualité des eaux, des MES et des sédiments de cette station est mauvaise. Afin d'observer l'impact des rejets domestiques, miniers et industriels sur le milieu, nous allons effectuer un suivi spatial et temporel des eaux et des MES de la Fensch.

#### **IV. Suivi de la Fensch d'amont en aval : Eaux et MES**

Dans ce travail sont exposés les concentrations en ETM dans la phase aqueuse, dans les sédiments et dans les MES de la Fensch. L'objectif de cette étude est de déterminer la variabilité spatiale des ETM dans chacun des compartiments.

##### **1. Localisation des points d'échantillonnage**

La zone d'étude couvre la Fensch de l'amont à Fontoy, la source, à sa confluence avec la Moselle. Plusieurs campagnes de prélèvements ont été réalisées de Fontoy à Illange (Figure 43). Ces différentes campagnes d'échantillonnage ont permis d'étudier l'évolution des éléments majeurs et traces dans la colonne d'eau (dissous / particulaire /sédimentaire) le long du linéaire de la Fensch afin d'évaluer, notamment, la répartition des éléments entre les 3 compartiments et l'évolution de sa qualité.



Nomenclature	Lieux Agglomération – Description de la station	Coordonnées GPS	
		N	E
F1	Fontoy. exutoire de la Fensch centre-ville	49°21'22''	05°59'51''
F1b	Fontoy. sortie de l'agglomération	49°21'01''	06°00'12''
Knut1 bis	Knutange. déversoir d'orage, quelques mètres en amont de la mine de la Paix	49°20'42''	06°01'45''
Knut1	Knutange. Mine de La Paix, en aval de la galerie de la mine. En aval de l'arrivée des eaux d'ennoyage.	49°20'42''	06°01'45''
Knut2	Knutange. 50 m en aval du point précédent.	49°20'42''	06°01'46''
Knut3	Knutange. Sous le pont du chemin de fer. En aval de la jonction du ruisseau d'Algrange.	49°20'31''	06°02'14''
M1	Marpisch. Affluent de la Fensch : le Marpisch	49°20'27''	06°02'54''
S1	Sérémange. La Fensch n'est plus souterraine. Après le site d'Arcelor-Mittal.	49°19'16''	06°05'30''
F2	Sérémange. Quelques mètres en aval du point précédent. En amont de la STEP de Florange.	49°19'39''	06°07'06''
F5, F6, F5bis	Points encadrants exutoire STEP Florange	49°19'41''	06°09'05''
F7	Florange Maisons-Neuves. En aval de tous les rejets industriels et domestiques.	49°19'41''	06°09'10''
K1	Florange. Affluent de la Fensch : la Kribsbach. Subit les rejets domestiques de la ville de Fameck et les rejets industriels.	49°19'41''	06°09'13''
F8	Illange. Confluence Fensch-Moselle. En aval du siphon.	49°19'54''	06°10'07''

Figure 43 : Localisation et présentation des stations de prélèvements sur le linéaire de la Fensch

## 2. Echantillonnage le long de la Fensch

Les échantillonnages ont été effectués lors de plusieurs campagnes de prélèvements en mai 2005, de janvier à septembre 2007, septembre 2008, mars 2009 et juillet 2009, en fonction des conditions hydrauliques.

- i. Mai 2005. Les prélèvements d'eau et de sédiments ont été réalisés lors d'une période d'étiage. 9 échantillons ont été prélevés.
- ii. de janvier à septembre 2007. 7 prélèvements ont été réalisés uniquement sur la Fensch au niveau du siphon.
- iii. Septembre 2008. Un prélèvement a été réalisé à la suite d'un événement pluvieux. Elle a été réalisée uniquement sur la Fensch au niveau du siphon.
- iv. Mars 2009. Les prélèvements d'eau et de MES ont été réalisés au cours d'un épisode pluvieux. Le débit de la Fensch était élevé ainsi que le taux de MES exportés. 10 échantillons ont été prélevés.
- v. Juillet 2009 : cette campagne a été réalisée pendant un événement pluvieux. 11 échantillons ont été prélevés sur l'ensemble du linéaire.

Lors de ces campagnes, certaines conditions environnementales (pluie), spatiales (encombrement du passage...) et/ou temporelles, n'ont pas permis d'accéder à chaque point de prélèvement.

## 3. La phase aqueuse

### a) Les paramètres physico-chimiques

En ce qui concerne la température (Tableau 9), les valeurs sont relativement constantes en mai 2005. Une augmentation importante est observée à partir du point F2, celui-ci se situant en aval des industries sidérurgiques, et plus précisément à l'endroit où la Fensch n'est plus recouverte. En mars 2009, ces températures sont plus faibles.

La conductivité des eaux de la Fensch, en mai 2005, augmente d'amont en aval. En mars 2009, elle augmente fortement au niveau de la mine de la Paix puis diminue faiblement tout au long de son linéaire. Lors des 2 campagnes, les conductivités les plus élevées sont mesurées au niveau de Knutange, à l'exhaure de la mine de la Paix, ainsi qu'à Sérémange à la terminaison du dernier tronçon couvert (Figure 43).

Le pH des eaux de la Fensch s'accroît légèrement d'amont en aval. Cela peut s'expliquer par la forte teneur en hydrogénocarbonates et en ions phosphates qui ont tendance à tamponner le milieu.

Lieux de prélèvements	Température (°C)		Conductivité (µS/com)		pH		
	mai-05	mars-09	mai-05	mars-09	mai-05	mars-09	juil-09
F1	Non mesuré	8,7	Non mesuré	707	Non mesuré	7,37	7,62
F1b	14,5	10	688	707	7,84	7,37	Non mesuré
Knut 1bis	Non mesuré	7,4	Non mesuré	927	Non mesuré	8,07	Non mesuré
Knut 1	12,2	10,7	948	2680	7,86	7,36	7,5
Knut 2	Non mesuré	7,7	Non mesuré	2490	Non mesuré	7,55	7,32
Knut 3	11,1	Non mesuré	1142	Non mesuré	Non mesuré	Non mesuré	Non mesuré
M1	12,5	Non mesuré	895	Non mesuré	7,95	Non mesuré	Non mesuré
S1	12,1	5,2	1009	2320	8,11	7,83	7,74
F2	18	4,8	1536	2180	8,25	7,94	Non mesuré
F5bis	18,8	Non mesuré	1634	Non mesuré	7,99	Non mesuré	Non mesuré
F7	18,7	6,5	1525	1968	7,87	8,02	7,82
K1	15,7	8,4	1438	761	7,82	7,99	Non mesuré
F8	Non mesuré	9,4	Non mesuré	1917	Non mesuré	7,99	7,94

Tableau 9 : Paramètres physico-chimiques mesurés sur le bassin versant de la Fensch.

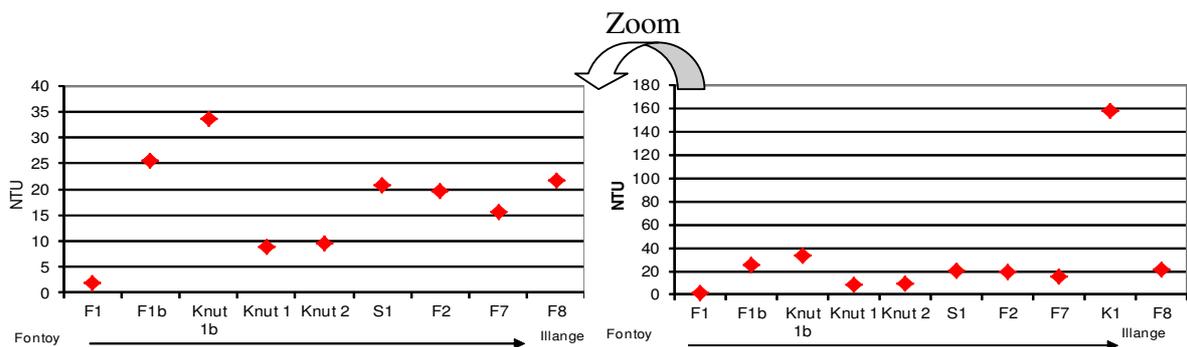
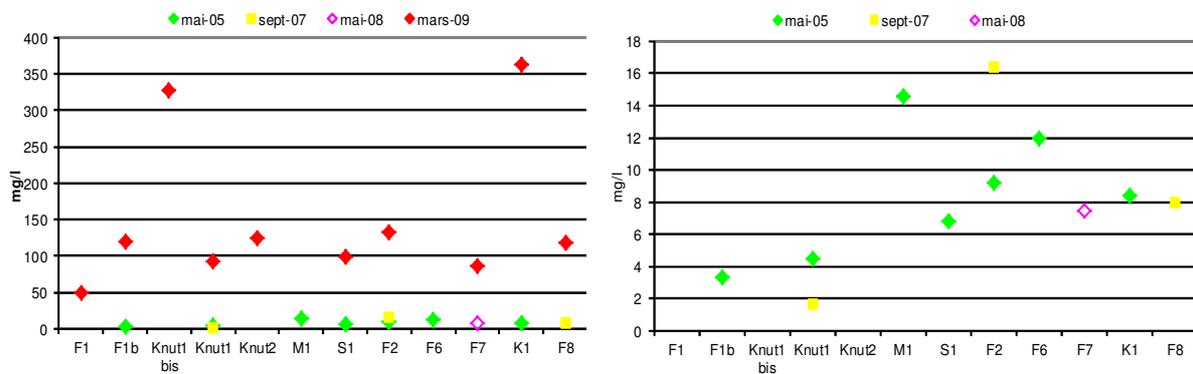


Figure 44 : Turbidité (NTU) en mars 2009 sur le linéaire de la Fensch.

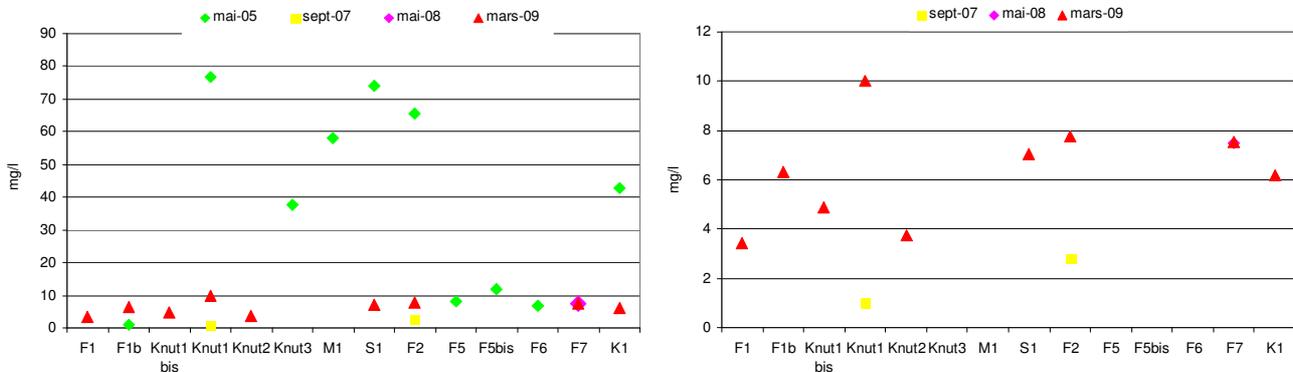
La turbidité n'a été mesurée qu'en mars 2009 (Figure 44). La turbidité de l'eau de la Fensch est moyennée autour de 17,5 NTU au long du linéaire étudié. En amont du bassin, la turbidité est très faible, inférieure à 5 NTU. Mais dès la sortie des eaux de Fontoy, elle augmente pour atteindre 25 NTU. Ensuite, elle diminue à 10 NTU aux abords de la mine de la Paix pour remonter à Sérémange à 20 NTU, où la Fensch n'est plus recouverte par les constructions humaines. Après ce point, la turbidité reste relativement constante. Elle atteint, toutefois, une valeur très élevée sur le Kribsbach, qui reçoit des rejets domestiques.



**Figure 45 : Teneurs en matières en suspension (mg/l) à différentes dates de prélèvements sur le linéaire de la Fensch, extension de l'échelle des ordonnées pour les points en conditions de quasi-étiage.**

Les teneurs en MES sont représentées sur la Figure 45. Elles sont faibles en amont du bassin avec environ 4 mg/l puis augmentent plus en aval, à partir de l'affluent Marpisch et de Sérémange, avec 8-10 mg/l, et enfin restent élevées en aval du bassin jusqu'à sa confluence avec la Moselle. Les fortes teneurs mesurées en mars 2009 sont à relier aux précipitations, qui par l'augmentation du régime hydraulique et l'augmentation du ruissellement apporte non seulement plus d'eau mais surtout plus de matières solides.

## b) Anions, cations majeurs et traces

✓ Carbone organique dissous (COD)

**Figure 46 : Concentration en carbone organique dissous (mg/l) à différentes dates de prélèvements sur le linéaire de la Fensch.**

Les teneurs en COD varient fortement en mai 2005 (Figure 46). Ces hautes valeurs sont caractéristiques d'un COD difficilement biodégradable du fait d'une augmentation de la toxicité ou de résistance chimique. Les points présentant les plus faibles concentrations en mai 2005 se situent aux abords de la station d'épuration de Florange.

En septembre 2007, les teneurs en COD mesurées sont relativement faibles et n'excèdent pas 3 mg/l. En mai 2008, une seule mesure a été faite. Elle est dans la même gamme que les teneurs mesurées en mars 2009. Dans cette dernière campagne de prélèvements, les teneurs sont comprises entre 3 et 10 mg/l. Elles augmentent, tout d'abord, dès la sortie de Fontoy pour atteindre un maximum de 10 mg/l au niveau de la mine de la Paix. Les teneurs diminuent ensuite en aval de la mine pour remonter brusquement à Sérémange avec une concentration de 7 mg/l. Les apports miniers et industriels engendrent une augmentation des teneurs en COD.

✓ Anions (fluorures, chlorures, nitrates, phosphates et sulfates)

Lieux de prélèvements	Nomenclature	F <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
Fontoy source	F1	0,2	24,9	13,4	< LD	72,4
Fontoy 1b	F1b	0,2	45,2	10,2	0,4	67,1
Déversoir mine Knutange	Knut 1b	0,2	97,8	9,6	1	88,4
Knutange mine de la paix	Knut 1	0,1	41,8	6,6	< LD	1138
Knutange 2	Knut 2	0,1	49,6	7,3	< LD	1018
Sérémanage pont	S1	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
Fensch Florange	F2	0,1	4,9	13,1	1,8	3,1
Fensch Maisons Neuves	F7	1,2	4,2	< LD	2,1	2,1
Kribsbach	K1	4	6	19,9	29,7	29,9
Fensch confluence	F8	< LD	4,7	25	1,9	3,3

**Figure 47 : Concentrations (mg/l) en anions le long du linéaire de la Fensch en mars 2009.**

Les résultats concernant les anions sont ici présentés qu'en mars 2009, seule campagne complète sur l'ensemble du linéaire de la Fensch. Le Fluorure est retrouvé en faible quantité tout au long du linéaire et considéré comme négligeable (Figure 47). Les carbonates n'ont pas été dosés mais ils sont présents étant donné le contexte géologique et les mesures effectuées par le SIERM.

Sur le linéaire de la Fensch, 3 tendances sont observées:

- 1) Les anions NO<sub>3</sub><sup>-</sup> sont particulièrement élevés en amont du bassin avec 13,4 mg/l puis diminuent peu à peu. Leurs teneurs augmentent plus en aval à partir de Florange pour atteindre un maximum à la confluence.
- 2) Les concentrations en PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> augmentent tout au long du linéaire mais restent relativement faible, autour de 2 mg/l en aval. Le Kribsbach présente toutefois des teneurs très élevées. Les teneurs mesurées en phosphates sont faibles contrairement à celles mesurées par le SIERM. On peut s'interroger sur la fiabilité des concentrations mesurées sur le terrain.
- 3) Les teneurs en Cl<sup>-</sup> et en SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> sont très élevées en amont du bassin versant, et particulièrement au niveau du déversoir avec 98 mg/l. En aval, elles diminuent fortement, jusqu'à 5 mg/l.

---

✓ Eléments traces dans les eaux de la Fensch

La Figure 48 (tableau des valeurs en annexe 5) présente les concentrations en ETM (Pb, Zn, Cr et Ni) dans la phase aqueuse sur le bassin versant de la Fensch.

Les concentrations en Zn augmentent, tout d'abord, au niveau de la mine de la Paix avec  $30 \pm 8,6$   $\mu\text{g/l}$  puis fortement jusqu'à atteindre des teneurs de  $1134 \pm 850$   $\mu\text{g/l}$  à Florange. Le Kribsbach a des teneurs en Zn du même ordre que celles mesurées pour les points autour de la mine.

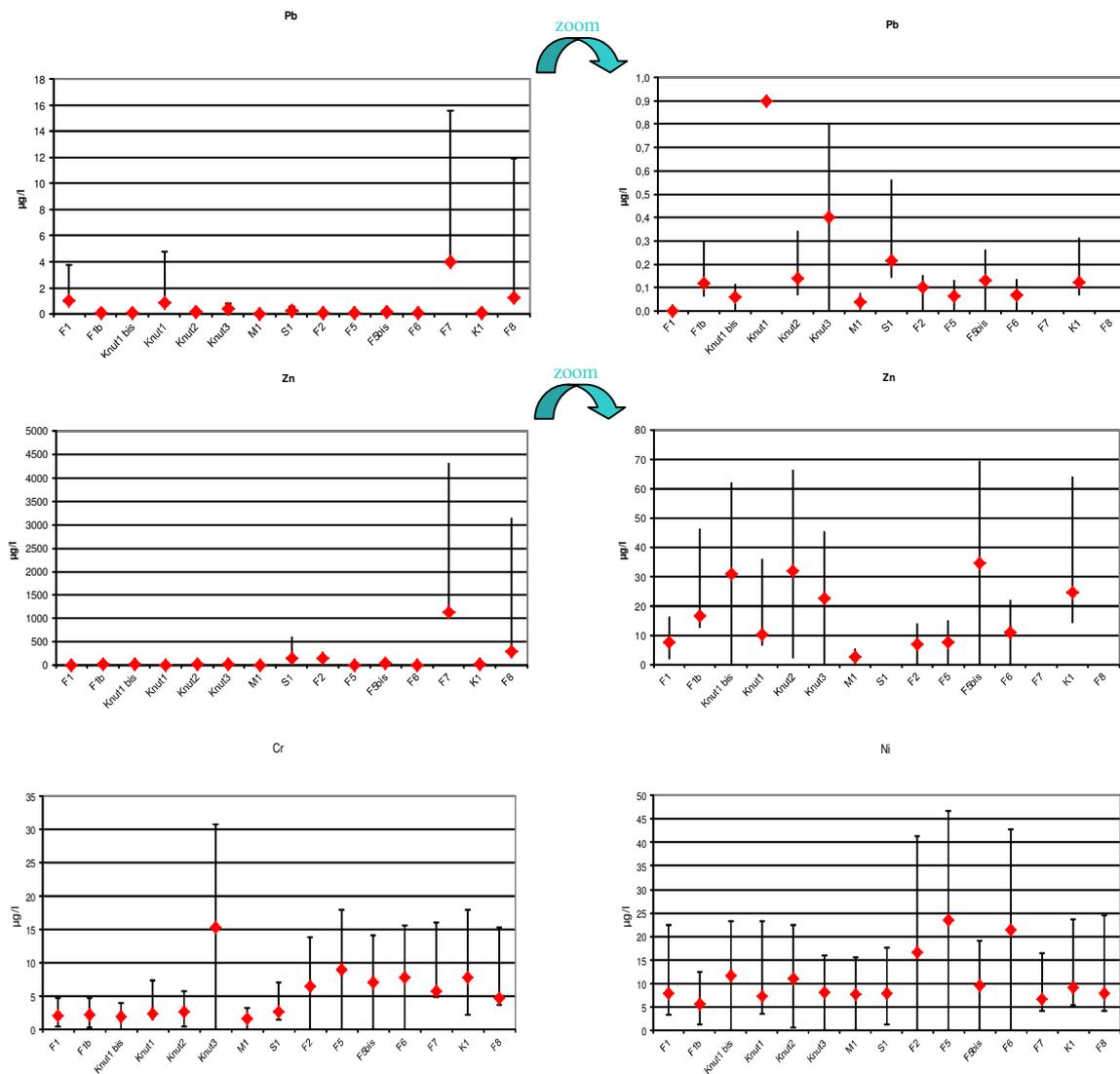
Les concentrations en Pb sont faibles avec  $0,24$   $\mu\text{g/l}$  de moyenne sur tout le linéaire sauf en avril 2006 où elles atteignent  $3,9 \pm 6,6$   $\mu\text{g/l}$  à Knutange. Elles restent, cependant, relativement constantes entre 2005 et 2009 (excepté l'année 2006) sur le linéaire avec un écart-type de  $0,1$   $\mu\text{g/l}$ .

Les concentrations en Cr augmentent d'amont en aval excepté en mai 2006 où les teneurs en Cr atteignent  $15,34$   $\mu\text{g/l}$  au niveau de l'affluent de Knutange. Ces teneurs augmentent le long du linéaire logiquement avec les activités anthropiques environnantes.

Tout au long du linéaire, les concentrations en Ni sont relativement constantes, autour de  $10$   $\mu\text{g/l}$  excepté en mai 2005 où, au point Sérémange, ses teneurs sont doublées ( $[\text{Ni}] = 24,6$   $\mu\text{g/l}$ ).

Sur l'ensemble des analyses effectuées, les résultats sont en accord avec les analyses réalisées par le SIERM.

Par rapport aux analyses faites sur d'autres rivières Françaises (Gers, Tarn), les eaux de la Fensch présentent des teneurs en Zn, Cr, Ni et Cu plus élevées (Loubet et al., 2003). Les teneurs en Cd et Pb sont de même ordre de grandeur.



**Figure 48 : Moyennes et écartypes des concentrations en éléments traces (µg/l) dans les eaux du bassin versant de la Fensch entre mai 2005 et juillet 2009.**

L'analyse chimique des eaux de la Fensch a permis de déterminer l'impact des différents rejets sur le cours d'eau. Ainsi, sur le linéaire de la Fensch, 3 stations se détachent des autres : Knutange, Sérémange et Florange par des concentrations élevées en ETM. Toutefois, l'impact des rejets domestiques et du lessivage des surfaces sont présents sur l'ensemble du cours d'eau.

## 1. Les sédiments de fond

Les analyses sur les sédiments ont été réalisées sur les fractions 0-2 mm et 0-50  $\mu\text{m}$ . Les concentrations en ETM et en oxydes dans la fraction fine sont répertoriées dans le Tableau 10. L'augmentation de la teneur en fer, de Fontoy à Florange, y est visible. D'après Montargès et al. (2007), les sédiments de la Fensch en amont de la confluence présentent des teneurs en fer de 6 à 24 %. Ce qui est en accord avec nos résultats. On peut noter aussi les fortes teneurs en ETM, principalement du Zn.

	Ni	Cr	Pb	Sn	Zn	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO
	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	%	%	%	%	%
F1	45	143	181	24	824	43,5	7,7	5,6	1,3	11,9
Knut1	54	196	348	33	1952	30,8	7,5	11,6	1,6	14,9
S1	64	226	396	51	3092	35,9	7,3	12,8	1,4	16,2
M1	40	188	61	6	302	58,7	8,9	8,3	0,8	5,7
F2	64	180	142	35	1809	21,9	4,5	15	1,1	23,2
F7	80	350	182	972	2765	43,5	7,7	5,6	1,3	12,0
K1	47	144	125	22	454	57,6	10,5	8,4	0,9	4,9
F8	124	693	399	361	2765	32,5	4,8	24,2	0,8	15,6

**Tableau 10 : Concentrations en éléments traces (ppm) et majeurs (%) des sédiments de la Fensch.**

La contamination métallique des sédiments de la Fensch a été précédemment étudiée pour le point en sortie de bassin (F8) (Montargès et al., 2007.).

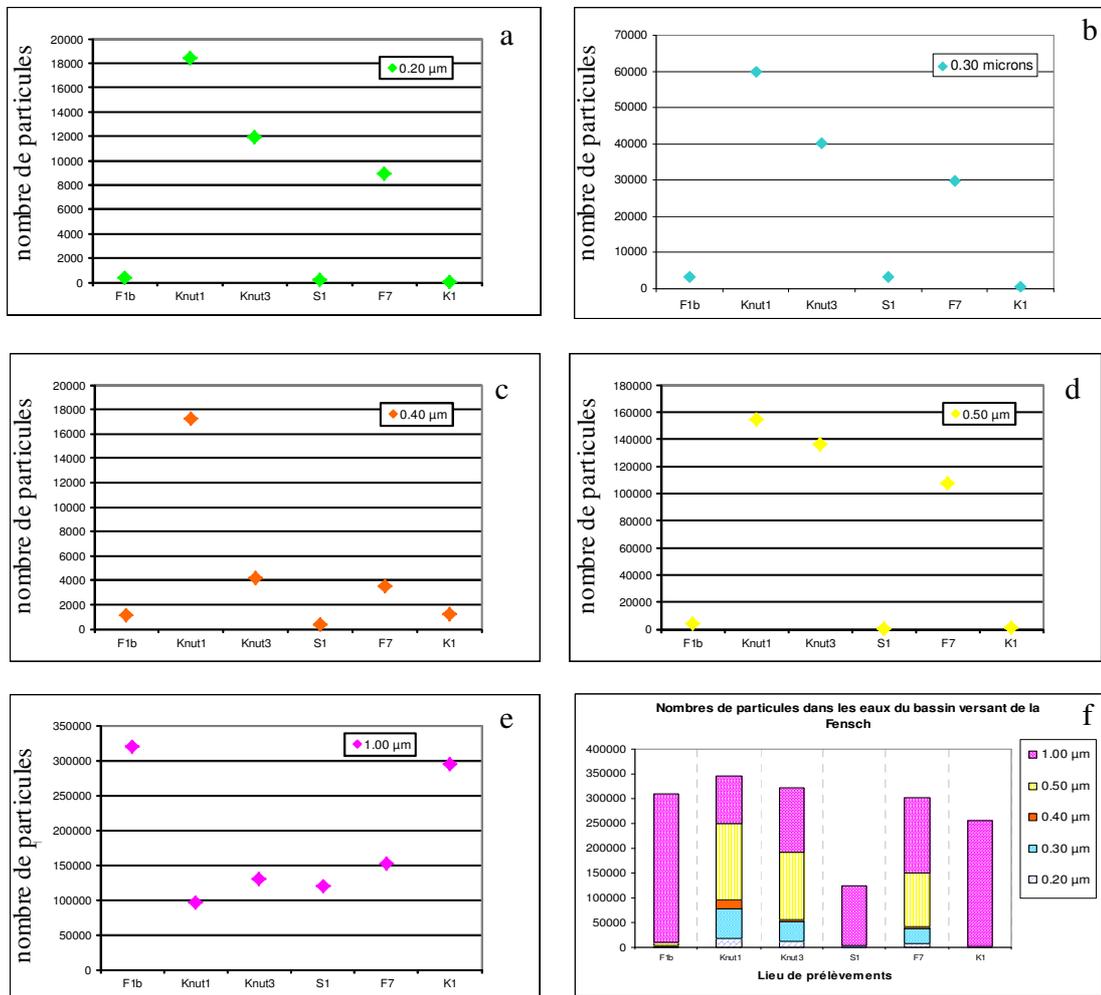
Lors d'un événement pluvieux, une partie des sédiments peut être remobilisée. Au vu de la contamination des sédiments (fraction fine), on s'attend à ce que les MES soient fortement contaminées.

## 2. Matières en suspension : analyses chimiques

### a) MES : distribution en taille

La taille des particules a été déterminée sur 6 échantillons du linéaire de la Fensch. Les graphiques (Figure 49) représentent le nombre de particules présentes dans nos échantillons pour un diamètre inférieur à 0,2  $\mu\text{m}$  (a), entre 0,2 et 0,3  $\mu\text{m}$  (b), 0,3 et 0,4  $\mu\text{m}$  (c), 0,4 et 0,5  $\mu\text{m}$  (d), et

de 0,5 et 1,0  $\mu\text{m}$  (e). Le graphique (f) représente le nombre total de particules présentes dans nos échantillons.



**Figure 49 : Distribution en taille des particules sur le bassin versant de la Fensch.**

Plusieurs observations sont possibles :

- ✓ Le nombre de particules est très élevé aux points de la mine, du ruisseau à Algrange et à Maisons-Neuves, cela quel que soit le diamètre des particules. La répartition en taille de ces particules est relativement homogène

- ✓ Le nombre de particules ayant un diamètre supérieur à 1 µm est hautement supérieur au point amont de la Fensch (Fontoy) et sur le Kribsbach.

b) MES : majeurs et traces

Le Tableau 11 (tableau des valeurs en annexe 6) présente les variations en éléments traces et oxydes majeurs sur les stations étudiées en 2009 sur le linéaire de la Fensch.

Concentrations	Ni	Cr	Pb	Sn	Zn	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO
	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	%	%	%	%	%
Knut1b	32	79	82	23	963	16,5	4,9	3,7	1,2	11,9
S1	62	121	119	37	1892	31,4	9,2	7,9	2,0	9,0
F7	48	156	147	283	2074	25,1	7,7	8,1	2,3	13,2
K1	31	93	170	166	1256	16,8	5	5,1	5,0	12,4
F8	13	437	238	1211	2927	24,9	6,7	11,5	1,8	17,8

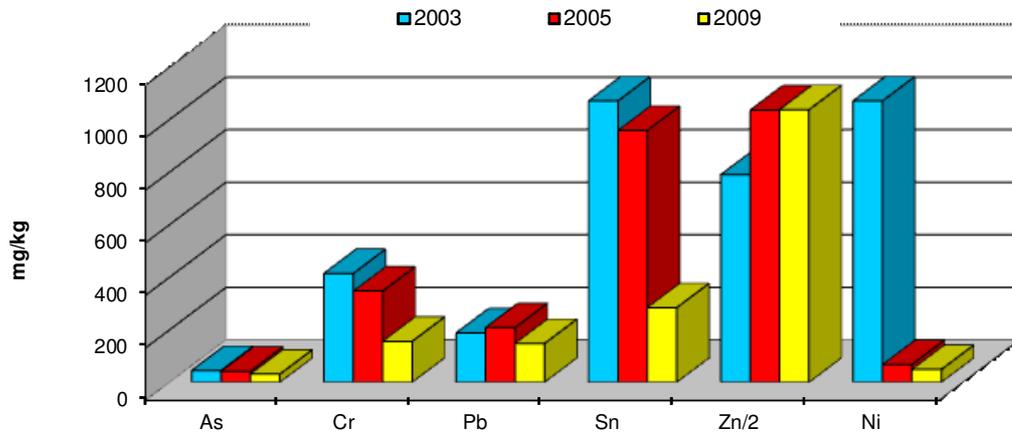
**Tableau 11 : Concentrations en éléments traces et majeurs dans les MES sur le linéaire de la Fensch.**

Les MES sont relativement chargées en éléments traces métalliques, particulièrement pour le Zn. Les concentrations en Sn, Cr et Pb sont aussi élevées, essentiellement au point F8.

En ce qui concerne les éléments majeurs, les teneurs en fer augmentent du déversoir à Knutange au dernier point sur la Fensch. Les mêmes éléments (Zn, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) sont retrouvés en forte concentrations dans les MES et dans les sédiments.

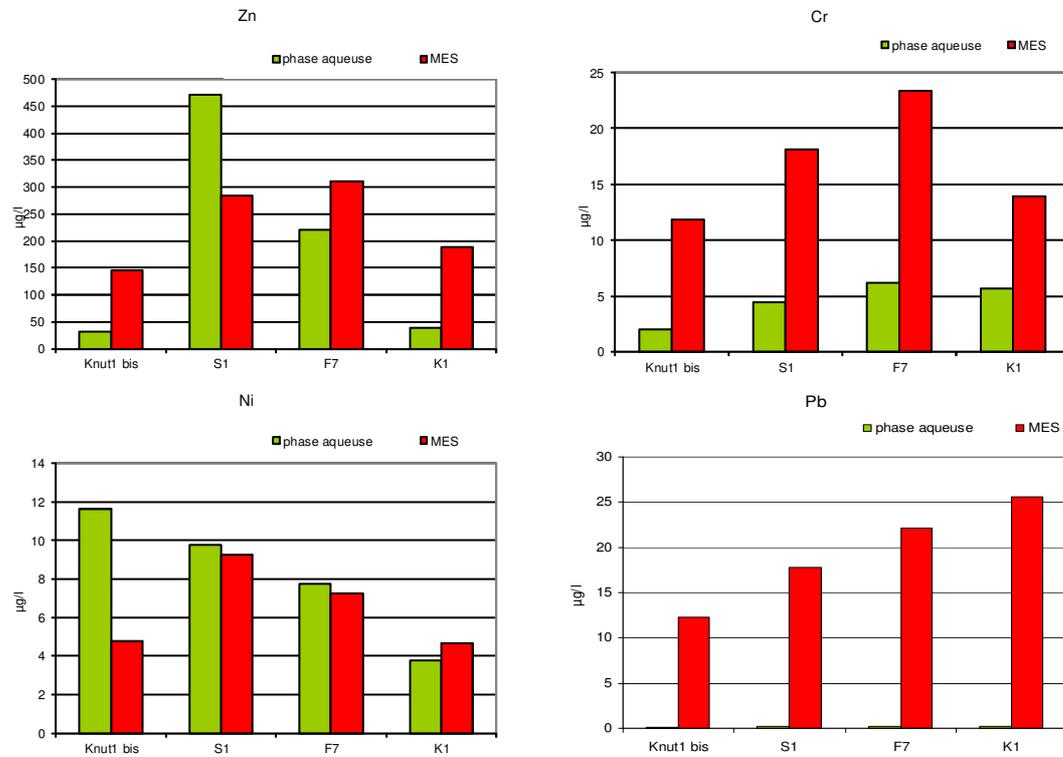
La Figure 50 présente les concentrations en ETM sur la Fensch à Florange (F7) en 2003, 2005 et 2009. De fortes évolutions sont observées entre 2003 et 2009 pour le Sn et le Ni. Ces derniers présentent des concentrations très élevées en 2003, contrairement aux autres dates de prélèvements. Le Zn reste l'élément majoritaire.

Si on compare les résultats obtenus en 2003, 2005 et 2009 avec les moyennes déduites des données du SIERM pour la période 2003-2008 sur la Fensch à Florange (F7), il apparaît que le Cr (sauf 2003), le Pb (sauf 2005) et le Zn (sauf 2005) sont présents dans des gammes de concentrations équivalentes. Les teneurs en Sn ne sont pas disponibles sur la banque de données du SIERM, on ne peut donc les comparer, ce qui est regrettable étant donné ses concentrations non négligeables dans les échantillons de la Fensch.



**Figure 50 : Concentrations moyennées (mg/kg) en ETM dans les MES de 2003 et 2009 dans la Fensch à Maisons-Neuves (Florange F7).**

Par un simple calcul de conversion et en prenant une teneur moyenne de MES égale à 150 mg/l pour l'année 2009 (données moyennées par rapport à la charge pesée sur les filtres membranes lors des prélèvements), il est possible de comparer les teneurs en ETM dans la phase aqueuse et dans les MES (Figure 51). Ce calcul montre que les gammes de concentration dans la phase aqueuse et dans les MES sont relativement du même ordre de grandeur pour le Zn et le Ni. Pour le Cr et le Pb, les concentrations sont nettement plus élevées dans les MES.



**Figure 51 : Comparaison des teneurs en Zn, Cr, Ni et Pb dans les MES et dans la phase aqueuse en 2009.**

Les analyses chimiques des MES montrent, que le matériel transporté par la Fensch est toujours très concentré en métaux lourds tels le zinc, le plomb et le chrome, comme dans la phase aqueuse, et qu'il augmente avec les apports anthropiques.

Les données obtenues par le suivi des concentrations en éléments majeurs et traces dans les phases dissoutes, particulaires et sédimentaires fournissent des informations importantes sur le comportement de ces ETM dans les systèmes aquatiques naturels (mobilité, distribution de l'élément dans la colonne d'eau, etc).

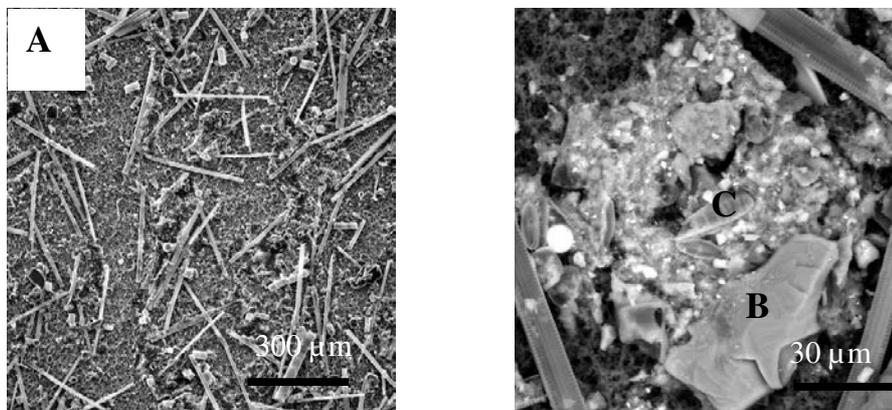
Cette étude a aussi permis d'étudier l'évolution des teneurs en éléments majeurs et traces le long du linéaire de la Fensch et ainsi d'observer l'impact des apports provenant des rejets miniers, domestiques et industriels.

## V. Microanalyses des MES

Les analyses microscopiques ont été réalisées sur 5 points de prélèvements : Fontoy (F1), le déversoir à Knutange (Knut1b), Knutange (Knut), Sérémange (S1) et Florange (F7).

### 1. Fontoy (F1)

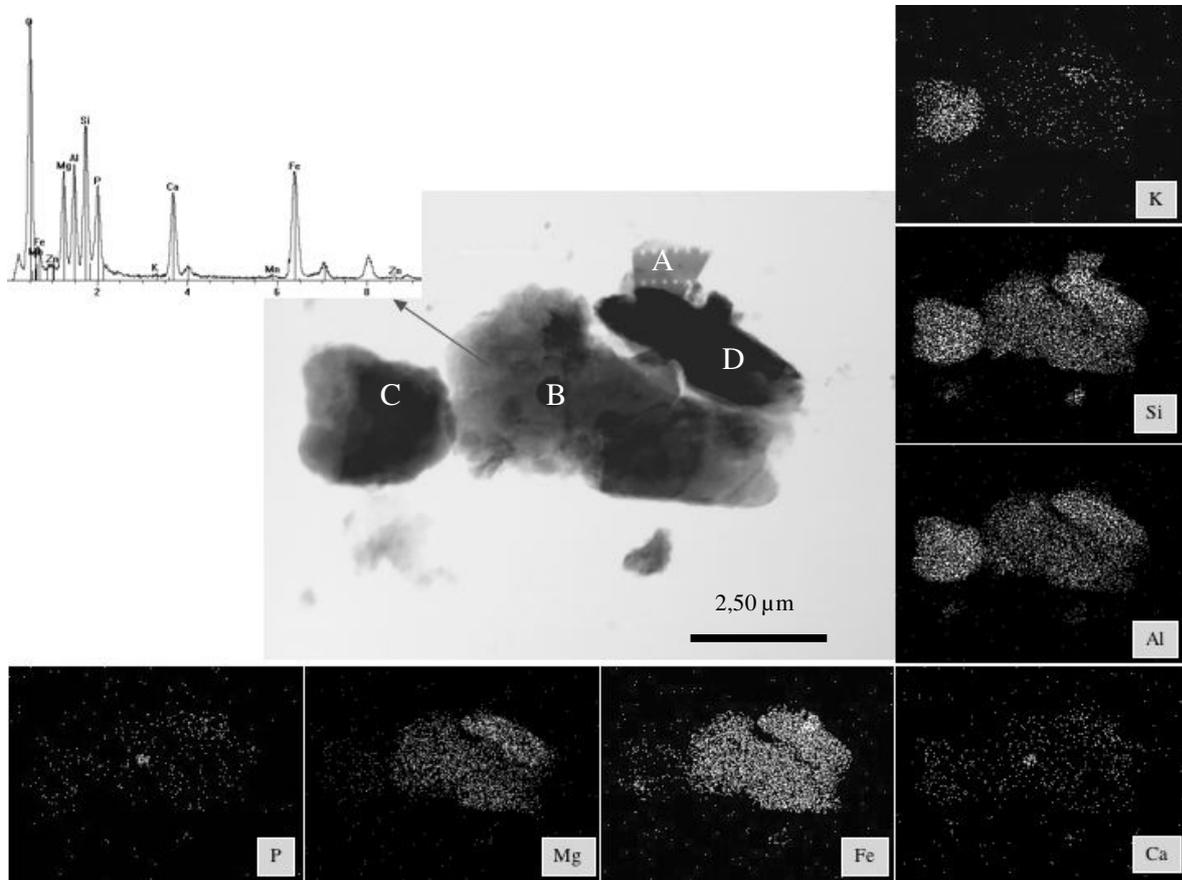
Les analyses réalisées au MEB ont montré la forte présence de phyllosilicates de type illite, kaolinite, smectite, de quartz (Figure 52B) et de feldspaths. De nombreux squelettes de diatomées sont observés, comme le montre le cliché de la Figure 52A qui est une vue d'ensemble de la membrane étudiée.



**Figure 52 : Cliché MEB des MES de Fontoy. A : vue d'ensemble de la membrane ; diatomées. B : Quartz. C : diatomée.**

Le cliché 16B présente un agrégat composé de quartz, calcite, squelettes de diatomées et d'illites. Ce type d'agrégat est semblable à ceux observés pour les échantillons de MES de la Moselle (PARTIE III). Les observations faites au MET sur les MES de Fontoy confirment la prédominance de minéraux d'origine « naturelle ».

L'analyse en STEM (Figure 53) révèle une majorité de particules argileuses : chlorite et illite. On peut remarquer la présence d'un cristal d'apatite à relier aux intrants domestiques tels que révélés par Jeanneau et al. en 2008.



**Figure 53 : Cartographie STEM, cliché et spectre EDXS-MET des MES de Fontoy. A : Diatomée, B : apatite. C : illite et D : chlorite.**

## 2. Knutange déversoir (Knut1bis)

Les analyses faites au MEB présentent une prédominance d'oxydes et d'oxy(hydro)xydes de fer (Figure 54A) et d'oxydes mixtes Fe – Mn. Ces oxydes sont aussi trouvés associés à des phases argileuses de type illite, des phosphates de calcium et du  $\text{TiO}_2$  (anatase ou rutile). Des polluants métalliques sont, dans certains cas, associés à ces oxydes en différentes proportions. Le Zn, par exemple n'excède pas 1%At. (Figure 54B), alors que le Cr est retrouvé à hauteur de 18%At. (Figure 54C). Des oxydes de Pb (Figure 54D) sont aussi observés.

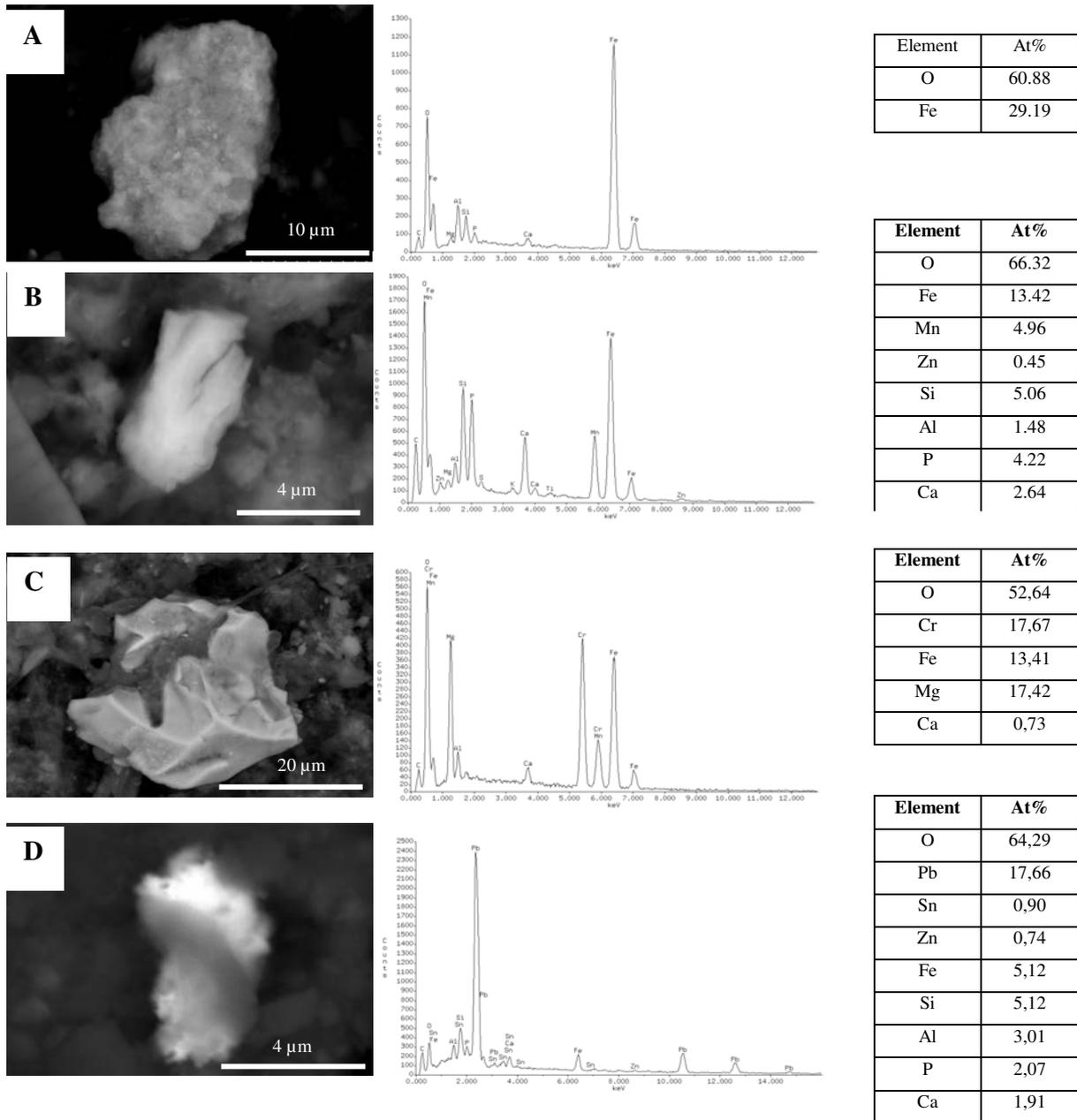
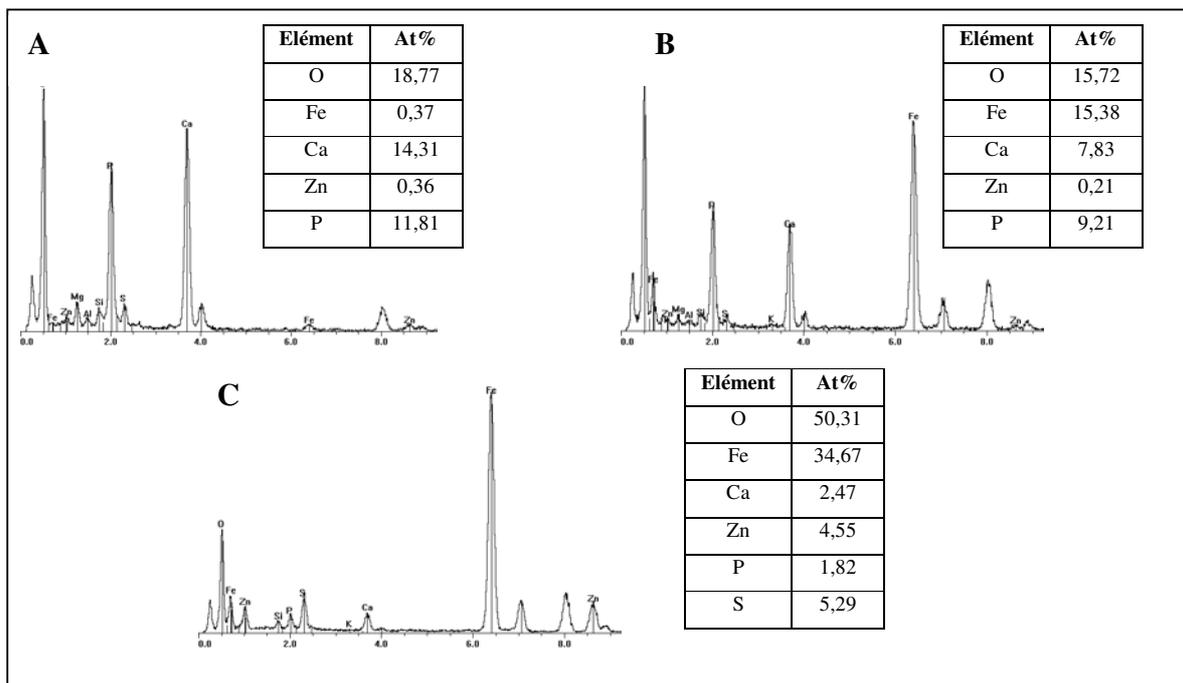


Figure 54 : Clichés MEB et spectres associés des MES de Knutange ante mine: A : Oxyde de fer ; B : Mélange oxyde de fer, phosphates de calcium et illite/smectite interstratifié et présence de Zn ; C : Chromite ; D : Mélange de plomb métallique, illite/smectite interstratifié, oxyde de fer, phosphate de calcium et présence de Zn et Sn.

Les particules observées au MET sont majoritairement des oxydes de fer et des phosphates de calcium ( $\text{Ca}(\text{PO}_4)_2(\text{OH})$ ,  $\text{Ca}(\text{PO}_4)$ ). Ces minéraux sont généralement associés (Figure 55) soit

entre eux, soit avec des argiles, de la matière organique, des minéraux amorphes composés de Fe et Al ou/et sont porteurs d'éléments lourds, principalement le Zn, Ni et Cr. Lors des analyses, ces éléments lourds, et en particulier le Zn, semblent être piégés par les phosphates. Le Zn et le Fe sont retrouvés dans les mêmes proportions pour chaque particule de phosphates.

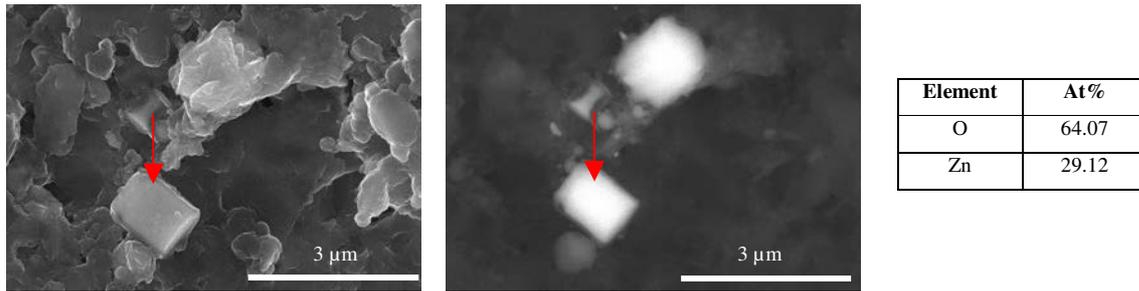
Ces analyses ne révèlent que minoritairement la présence de sulfates de calcium malgré les intrants des eaux d'envoyage de la mine.



**Figure 55 : Spectres EDXS au sein de l'échantillon Knutange ante-mine (2009). A et B: Mélange de phosphates de calcium et d'oxyde de fer porteurs de Zn à différentes proportions. C : Oxyde de fer majoritaire porteurs de sulfates, Zn.**

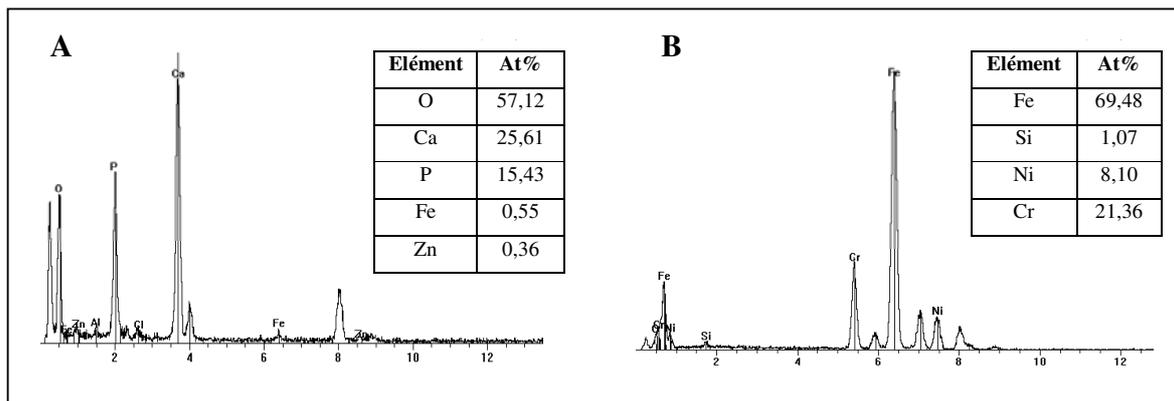
### 3. Knutange (Knut)

Sur ces échantillons, les particules observées au MEB sont majoritairement des oxydes de fer et des phosphates de calcium ( $\text{Ca}(\text{PO}_4)_2(\text{OH})$ ,  $\text{Ca}(\text{PO}_4)$ ). Des oxydes de Zn sont retrouvés, déposés sur des phases argileuses (Figure 56).



**Figure 56 : Clichés MEB en électrons secondaires (gauche) et en électrons rétro-diffusés (droite) des MES de Knutange : particules de ZnO.**

Les analyses réalisées au MET confirment les observations faites au MEB et montrent la présence de phyllosilicates, d'oxydes de fer et de phosphates de calcium (Figure 57). Des particules composées d'éléments lourds sont aussi retrouvées.



**Figure 57 : Spectres MET-EDXS au sein de l'échantillon Knutange (2009). A : Mélange de phosphates de calcium et d'oxyde de fer porteurs de Zn. B : Alliages.**

Cet échantillon ressemble à l'échantillon précédent. Les analyses présentent toutefois moins d'ETM en ce point (Knut).

#### 4. Sérémange (S1)

Au point « Sérémange », on a pu observer au MEB une majorité d'oxyde de fer sous forme de particules micrométriques individuelles (Figure 58A et B). Dans certains cas, ces oxydes présentent une morphologie plus altérées et sont porteurs de métaux tels que le Zn ou le Cr (Figure 58D). On trouve également des agrégats de nanoparticules de compositions variées,

vraisemblablement des assemblages de sulfures, d'oxydes, de carbonates et phosphates. Le Zn est ici le contaminant métallique prépondérant. Les autres métaux retrouvés précédemment n'ont pas été observés lors de ces analyses. Toutefois, leur présence n'est pas pour autant exclue. En effet, les analyses chimiques montrent la forte teneur en ETM dans les MES, particulièrement en ce point.

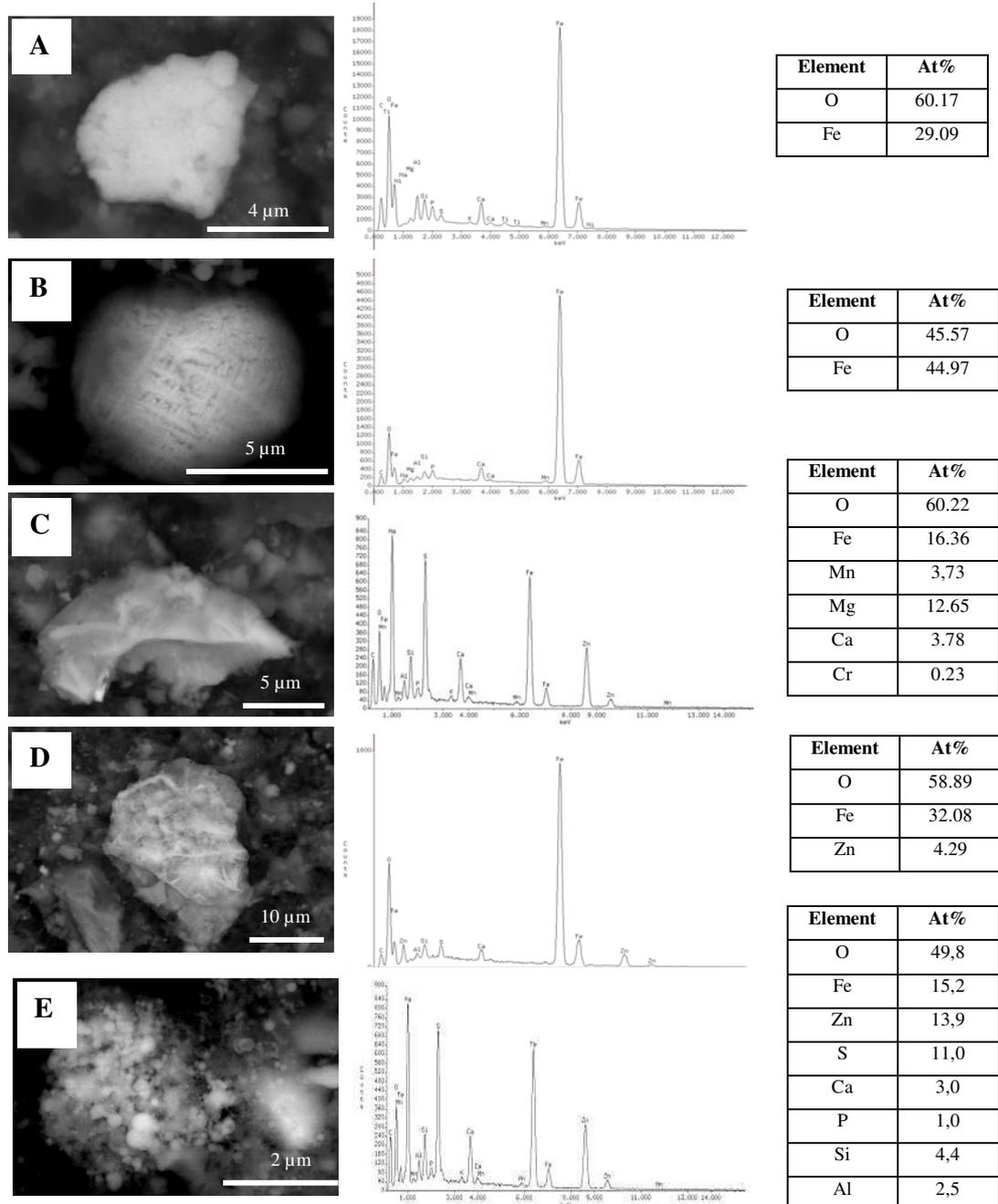


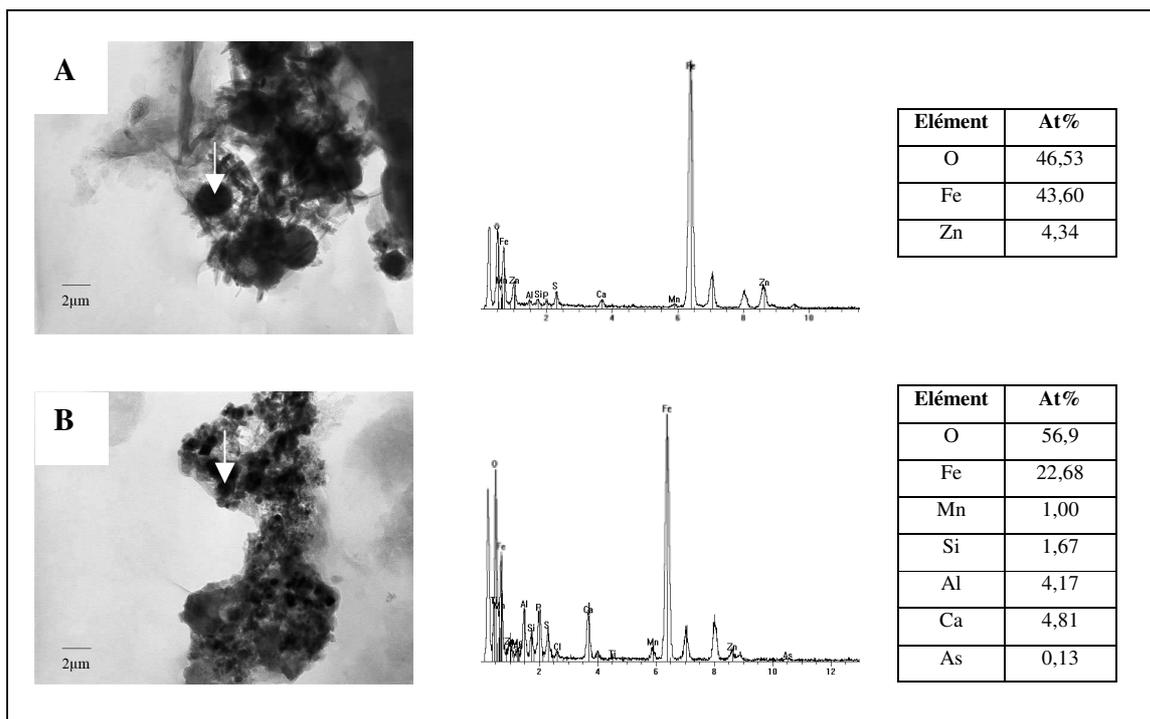
Figure 58 : Cliché MEB et spectres associés des MES à Sérémange. A et B : Oxyde de fer ; C : Ankérite + phyllosilicates. D : Oxyde de fer porteur de Zn. E : Agrégat de nanoparticules.

Les analyses au MET confirment certaines observations faites au MEB. Ainsi, on retrouve des agrégats à l'allure semblable à celle décrite précédemment (Figure 59). La meilleure résolution spatiale du MET nous permet de distinguer des oxydes de fer sphériques (wustites). Les particules sont essentiellement des oxy(hydro)xydes de fer porteurs de Zn, des oxydes mixtes Fe - Mn ainsi que des phosphates de calcium (Figure 60).

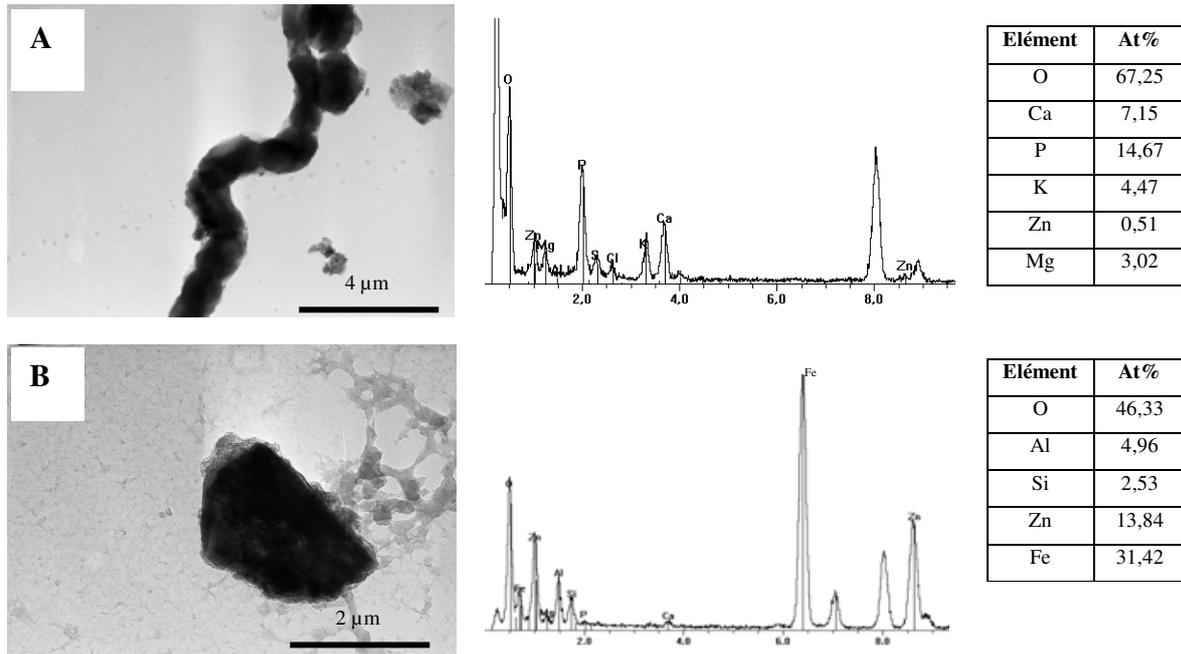
Des éléments lourds, comme le Pb, le Zn et le Cr, semblent aussi être liés aux oxydes et aux oxy(hydro)xydes de fer. Le Zn est l'élément retrouvé majoritairement sur cet échantillon.

Pour des teneurs en fer > 20%At., les particules de Zn semblent être associées aux oxydes et aux oxy(hydro)xydes de fer. Le pourcentage atomique du Zn est inférieur à 1 %At. Le rapport Fe/Zn est relativement constant, compris entre 30 et 40. Une seule analyse montre une particule de Zn associée à des oxydes de fer avec des teneurs en Zn de 13,84 %At.. Cette particule reste isolée.

Des particules de phosphates associées à du Zn sont aussi observées, mais rarement.

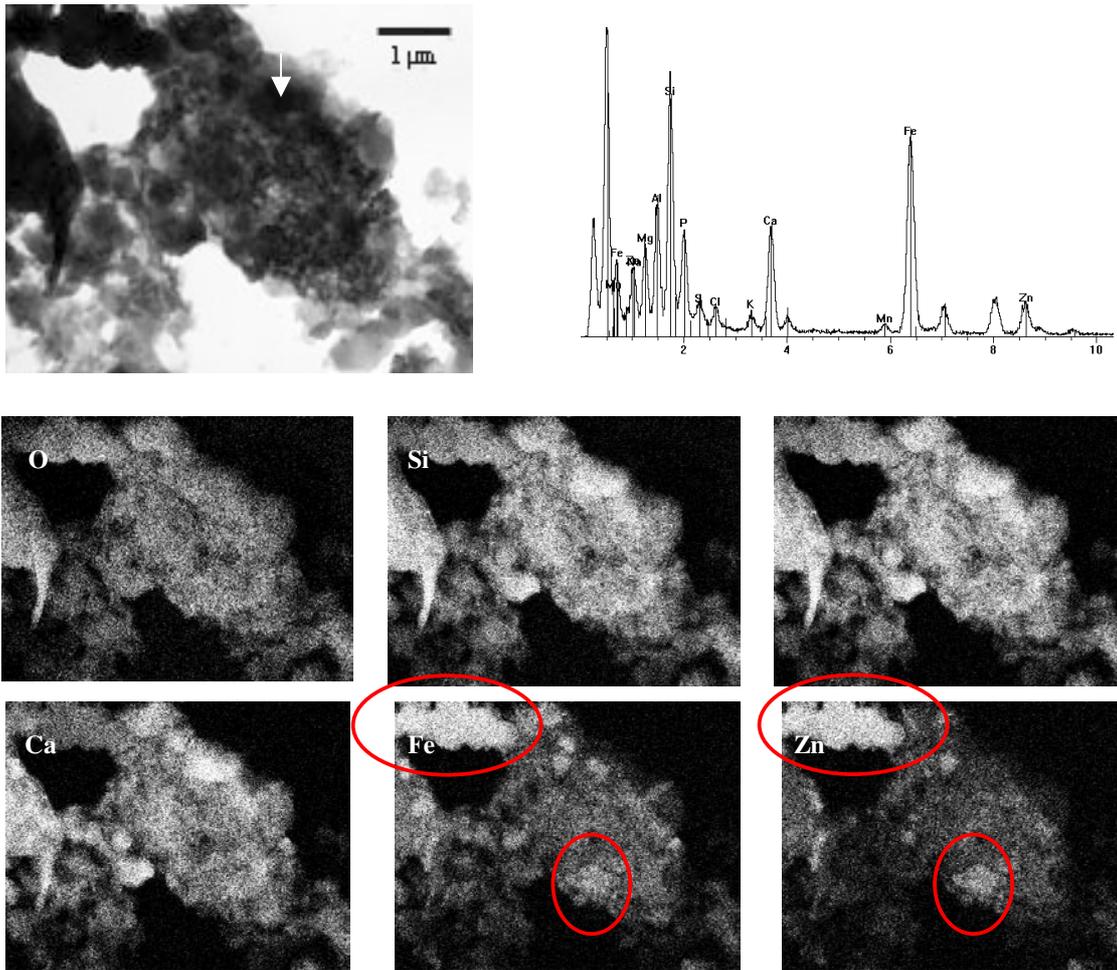


**Figure 59 : Clichés et spectres MET-EDXS au sein de l'échantillon Sérémange (2009). A : Wustite porteur de Zn. B : Assemblage de nano et microparticules.**

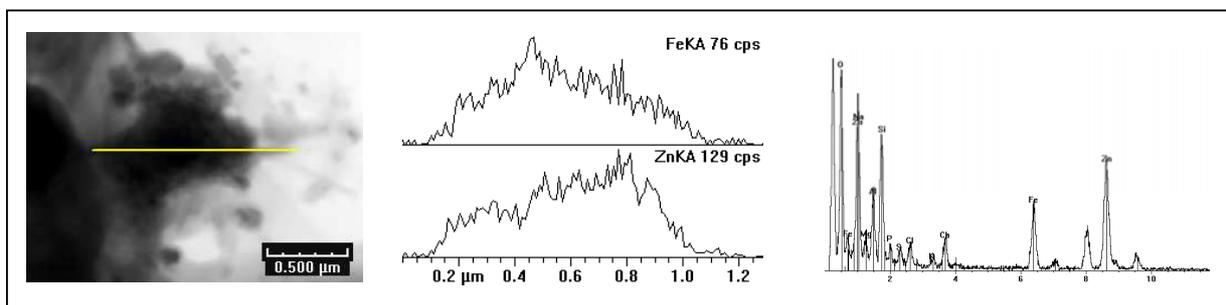


**Figure 60 : Clichés et spectres MET-EDXS au sein des MES de Sérémange (2009). A : Phosphates de calcium porteur de Zn. B : Oxyde de fer porteur de Zn.**

La Figure 61 présente la micrographie d'un agrégat typique des entités rencontrées dans les MES de Sérémange. L'analyse EDX, dont le spectre est également présenté, suggère la présence de phyllosilicates de type illite/smectite interstratifié, d'oxydes ou oxyhydroxydes de fer et de phosphates, vraisemblablement de type apatite  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3$ . La même analyse indique également la présence de Zn. La cartographie STEM permet d'obtenir à l'échelle de quelques nanomètres la répartition des éléments sur cet agrégat. On peut remarquer une forte corrélation spatiale entre le Fe et le Zn confirmée par l'établissement d'un profil. A l'échelle de quelques pixels (entre 50 et 100 nm), on peut noter des variations dans les distributions de ces 2 éléments pour l'agrégat présenté en Figure 61 ou pour d'autres agrégats analysés selon le même mode (Figure 62). Le rapport atomique Fe/Zn varie à l'échelle de la sonde électronique utilisée et suggère une variation du mode d'association chimique de ces 2 éléments. On peut donc remettre en cause de manière partielle la notion de minéraux porteurs de Zn.

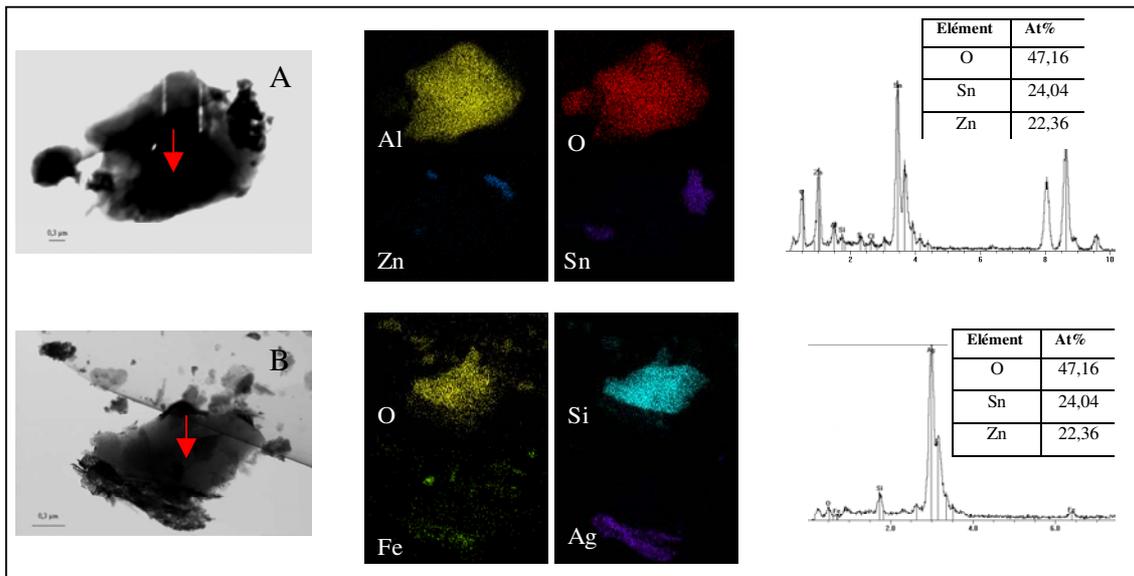


**Figure 61 : STEM et spectres MET-EDXS des MES de Sérémange A: Mélange illite/smectite interstratifiée, oxyde de fer, phosphates de calcium et présence de Zn.**



**Figure 62 : Profil STEM et spectres MET-EDXS de Sérémange.**

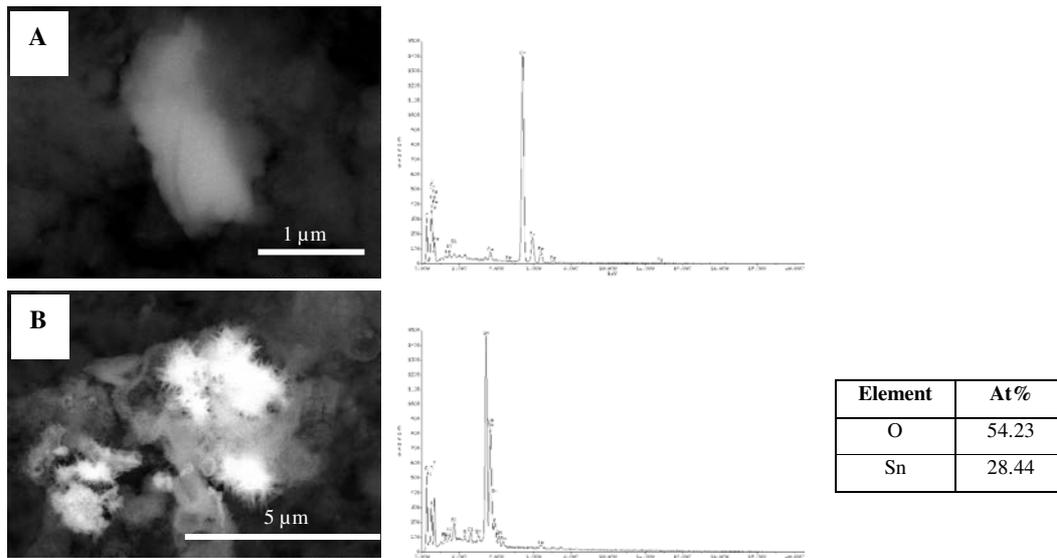
Les analyses ont montré la prédominance d'assemblages de nano et microparticules relativement riches en fer mais complexes par l'apparent grand nombre de phases minérales associées. Dans le but de différencier et d'isoler les différentes phases présentes, la fraction a été extraite par ultrafiltration pour le point Sérémange. Les analyses révèlent non seulement des associations de phases à l'identique que sur la fraction totale mais aussi des particules isolées d'éléments lourds tels Ag, Zn et Sn (Figure 63).



**Figure 63 : Clichés, cartes élémentaires et spectres EDX obtenus sur la fraction 500 - 20 nm de l'échantillon Sérémange. A : Oxydes de Zn et Sn. B : Ag.**

### 5. Florange (F7)

Au point « Florange », les analyses réalisées au MEB révèlent aussi la prédominance des oxydes de fer. Elles montrent, en supplément, des oxydes de métaux lourds isolés tels que du  $\text{SnO}_2$  et un oxyde mixte de Cr et Fe (Figure 64).

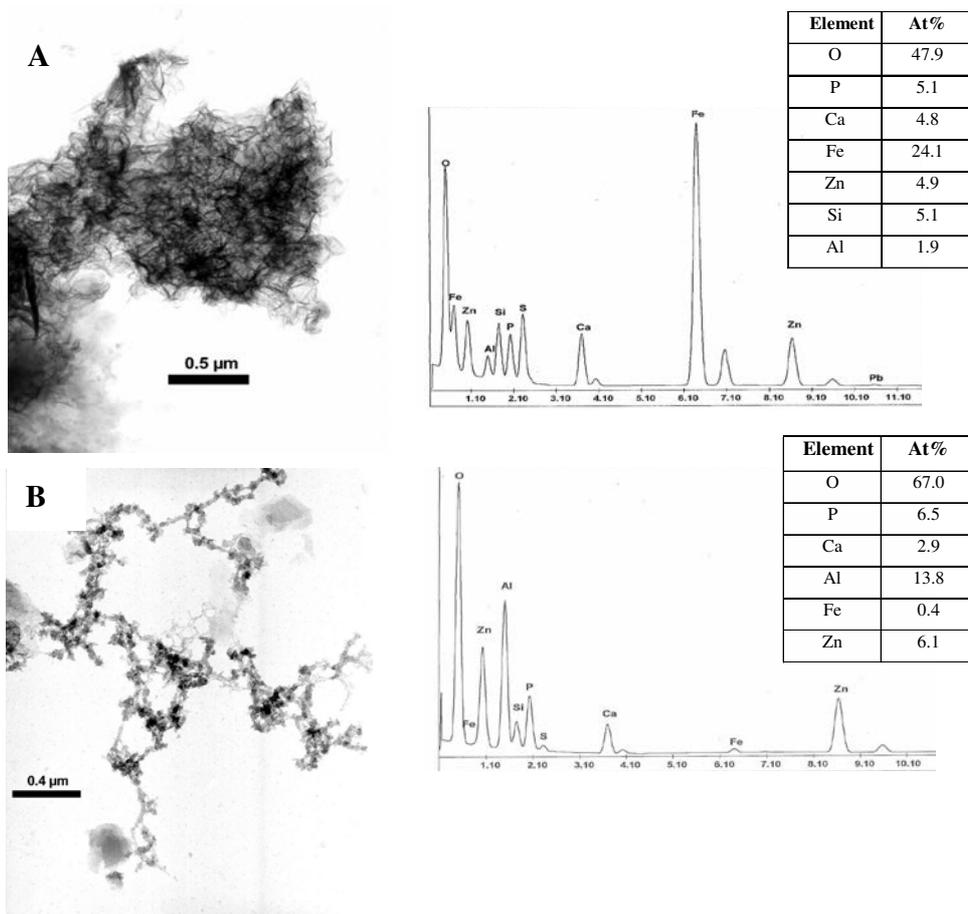


**Figure 64 : Cliché MEB et spectres associés des MES à Florange. A : Oxyde de chrome ; B : Oxyde d'étain.**

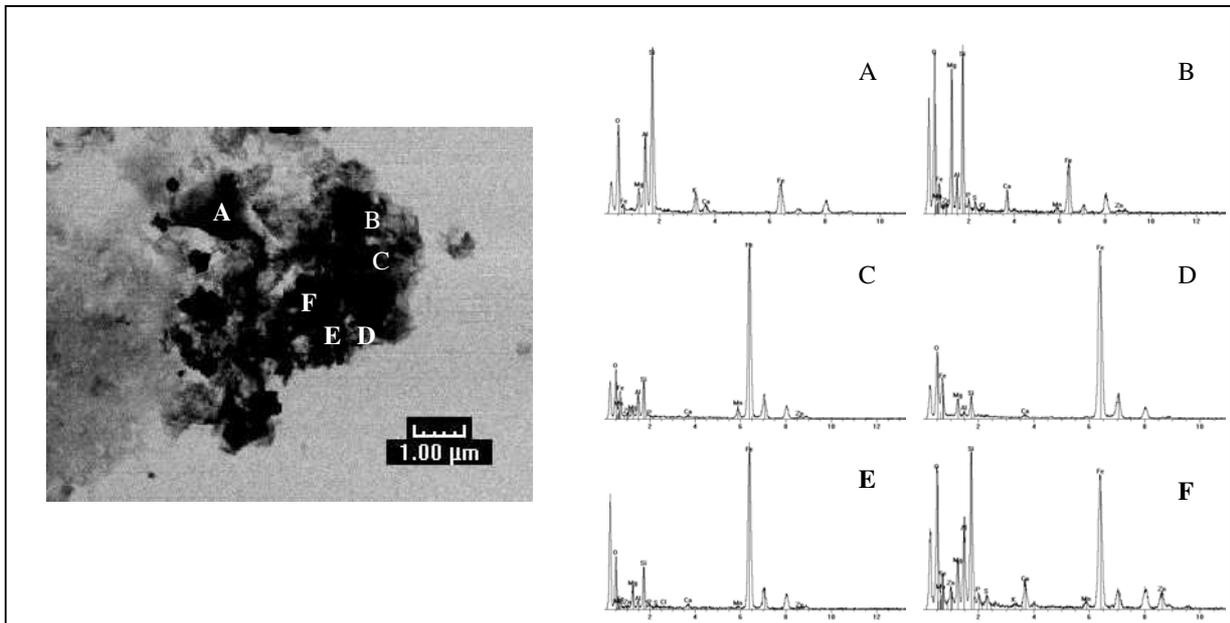
Les particules analysées au MET sont principalement composées d'oxydes mixtes de fer (Figure 65-A) et de Mn et de phosphates d'Al et Ca (crandallite) (Figure 65-B). Les analyses montrent que ces phases sont porteuses de Zn.

Sur le cliché de la Figure 65, les oxy(hydro)xydes de fer observés ont un aspect fibreux alors que sur le cliché de la Figure 66 sont sous forme d'amas sphériques. Cette différence signale leur origine. Les premiers sont fréquemment retrouvés dans l'environnement naturel, alors que ceux sous forme de particules sphériques sont caractéristiques des activités industrielles.

La proportionnalité des éléments Fe-Mn-Zn n'est pas constante (Figure 66) et peut différer à différents endroits d'une même particule.

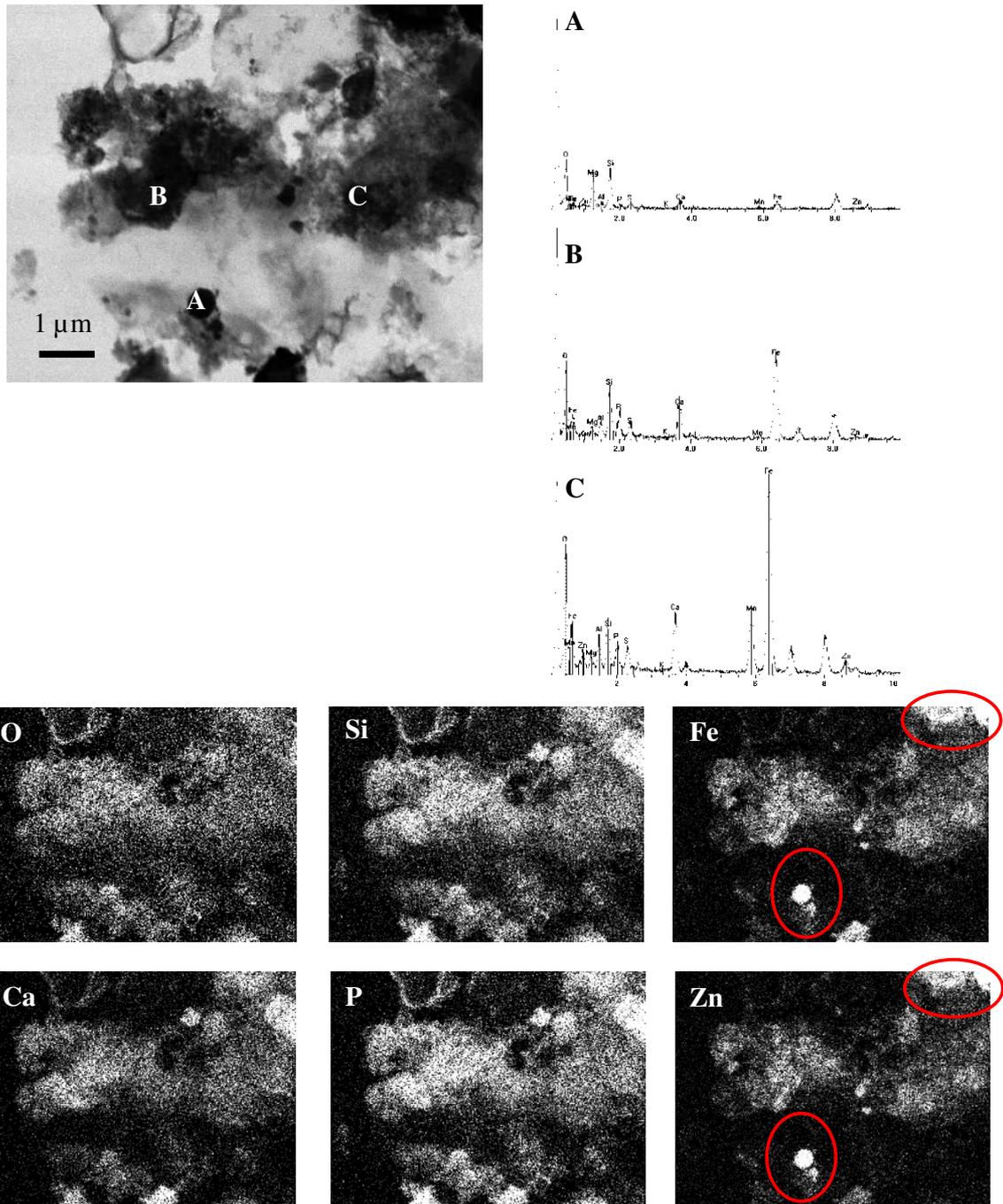


**Figure 65 : Clichés et spectres MET-EDXS au sein des MES de Florange. A : Mélange d'oxyde de fer porteur de Zn, sulfates de calcium et phosphates d'aluminium ; B : Mélange d'oxyde de Zn et phosphates d'aluminium et de calcium.**

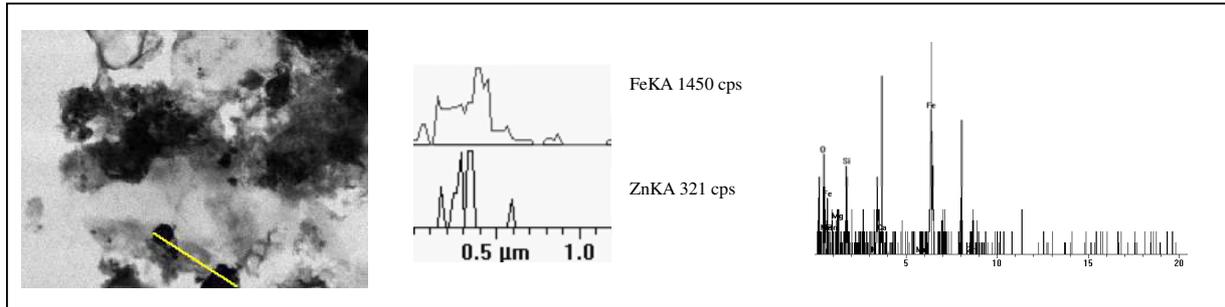


**Figure 66 : Cliché et spectres MET-EDXS au sein de l'échantillon Florange (2009). A : Interstratifiée illite / chlorite B : mélange de  $Mg_2Si_2O_6$ , oxyde de Fe et Zn. C : Oxyde mixte de Fe-Mn porteurs de Zn. D: Oxyde de fer. E : Oxyde de fer porteur de Zn. F : Association interstratifiée illite / smectite et oxyde de fer et présence de Zn.**

Les cartographies obtenues pour les agrégats de Florange (Figure 67) montrent la distribution en éléments. Les zones aux fortes proportions en Fe et en Zn se superposent. Leurs profils (Figure 68) montrent des allures semblables, suggérant une association du Fe et du Zn.



**Figure 67 : STEM et spectres MET-EDXS des MES de Florange. A : Quartz ; B : Mélange illite/smectite interstratifiées, oxyde de fer, phosphates de calcium et présence de Zn ; C : Mélange oxydes mixtes Fe - Mn, phosphates de calcium, illite/smectite interstratifiée et Zn.**



**Figure 68 : STEM et spectres MET-EDXS de Florange.**

## VI. Synthèse et discussion des résultats :

Les analyses microscopiques ont montré de nettes différences entre les stations Fontoy (F1), le déversoir à Knutange (Knut1b), Knutange (Knut) et les stations en aval : Sérémange (S1) et Florange (F7). En effet, les MES prélevées aux stations amont sont essentiellement composées de minéraux d'origine naturelle, même si la station Knut1b est plus chargée en ETM. Les stations en aval sont caractérisées par la forte présence d'oxydes et d'oxy(hydro)xydes de fer et des ETM. Le contraste entre les stations en amont et celles en aval est flagrant dans l'observation de la morphologie des particules et dans les analyses ponctuelles.

La composition des MES sur le linéaire de la Fensch est plus complexe que celles des MES sur le linéaire de la Moselle. Les apports industriels sont révélés par la présence d'ETM mais surtout par la prédominance des particules porteuses de fer dans les 2 derniers échantillons (S1 et F7), composés d'agrégats d'oxydes de fer sphériques (Figure 58), typiques des rejets industriels de hautes températures.

Les oxydes de fer se présentent sous des morphologies variables. Malheureusement la mesure exacte des rapports Fe/O sur les particules de morphologies différentes n'a pu être effectuée en raison des limitations techniques de l'EDX. On peut s'affranchir de ces limitations par des analyses microspectroscopiques, notamment par des techniques combinant résolutions spatiale et

spectrale. Des expériences en microscopie X sont détaillées dans le projet d'article qui clôture cette partie.

Les cartographies STEM ont permis de corréler les distributions spatiales du Fe et du Zn. Il serait intéressant par la suite d'étudier le lien entre le Zn et les phases porteuses de fer. Plusieurs études ont déterminé le comportement et la toxicité du Zinc dans un environnement naturel. Van Damme et al. (2010) a ainsi déterminé la spéciation du Zn dans des sédiments de la rivière de la Gueule (Belgique) par spectroscopie d'absorption X. Piatak et al.(2010) a, par des outils microscopiques, déterminé les associations du Zn avec les silicates et oxydes dans des mâchefers. Ces sites d'études présentent, cependant, des concentrations en Zn bien supérieures à celles observées dans les MES et les sédiments de la Fensch.

Dans l'étude des contaminants métalliques, la détermination de l'origine de la contamination dans un environnement pollué est complexe tant les ETM sont omniprésents dans les environnements anthropisés. Il est alors difficile de différencier les rejets domestiques, industriels ou de ruissellement de surfaces. Thapalia et al. (2010) ont ainsi utilisé les isotopes du Zn et du Cu dans les sédiments du lac Ballinger (Etats-Unis) pour tenter de déterminer les sources. Il serait sans doute intéressant d'évaluer le potentiel des méthodes isotopiques pour mieux discriminer les intrants en métaux lourds dans le système de la Fensch.

## **VII. La statut du Fer dans les MES de la Fensch**

Le statut du fer dans les MES de la Fensch a été déterminé par microscopie X. Les résultats et interprétations sont présentés en anglais sous forme d'article. Cet article est en préparation pour le journal *Ultramicroscopy*.

Iron status in SPM from Fensch river , from the source in Fontoy to the junction with Moselle river, Spectromicroscopic analyses of highly polluted river materials.

DURIEZ Caroline<sup>1</sup>, MONTARGES-PELLETIER Emmanuelle<sup>1</sup>, GHANBAJA Jaafar<sup>2</sup>, MOUTON Ludovic<sup>2</sup>, WATTS Benjamin<sup>3</sup>, RAABE Joerg<sup>3</sup>, MICHOT Laurent<sup>1</sup>

1-Laboratoire Environnement et Minéralurgie, CNRS Nancy Université, 15 avenue du Charmois, BP40, 54500 Vandoeuvre-les-Nancy, France

2-SCMEM, Nancy Université, Boulevard des Aiguillettes, BP

3-PSI, SLS, Villigen Switzerland

key words : iron, colloids, contamination, microspectroscopy, microanalyses

Abstract

## Introduction

The degradation of the quality of water resources represents a major hazard for the environment. Several decades of dense industrial activity and increasing urbanization phenomena have deeply impacted the Fensch river, in the North-east of France. As the Fensch river is one tributary of the Moselle river, the pollution of the Fensch constitutes a real threat for the quality of Moselle waters, joining the Rhine in Koblenz, Germany.

The Fensch river flows through a highly industrialized valley, well-known for steel-making activities. For more than a century, this small river has been considered as a natural sewer. It was then the receiving end of numerous industrial and domestic inputs. In addition, it suffered drastic modifications of its physical features. For all these reasons, it was classified as the most polluted river in France in the 80's. Since that period, various actions have been taken for improving water quality in this stream. Industrial effluents are now treated before their discharge in the river, and the removal of highly contaminated material that had settled in the river bed was carried out in 2005. Still, past and present industrial and domestic inputs, as well as the leaching of urban surfaces maintain a high anthropogenic pressure on this hydrosystem. Furthermore, as between one half and two thirds of the river is covered by public and private facilities and then hardly reachable dredging operations of sediments have been rather limited, and large amounts of highly polluted sediments remain in place, thus representing potential environmental hazard for the river and for the receptive Moselle river.

Sediments and suspended particulate material (SPM) in the Fensch river are characterized by very strong iron content and correlated high concentrations in heavy metals such as Zn, Sn, Cr and Pb (Montargès-Pelletier et al., 2007). As colloidal and particulate iron-bearing phases are known to play a major role in the transport of toxic substances (McCarthy and Zachara 1989, Stumm 1993, Warren and Zimmerman 1994, Buffle 1998), the present study is dedicated to a detailed microscopic analysis of the evolution of the status of iron in SPM along the linear of the Fensch river. In view of the heterogeneity of environmental materials, such a study must apply spectromicroscopic techniques. Electron microscopy (SEM, TEM, and STEM) has been extensively used (Mavrocordatos et al 2007, Fillela 2009) for such a purpose. Indeed such techniques provide high spatial resolution and can be combined advantageously with Energy

Dispersion of X-rays Spectroscopy (EDXS), which helps in the identification of poorly crystallized phases, that can not be identified by classical XRD, and in the identification of metallic contaminants scavengers. However, these techniques present a few drawbacks (high vacuum conditions, beam damage, relatively high detection limits of EDXS). It is then worthwhile to combine them with X-ray transmission microscopy. Scanning transmission X-ray microscopy (STXM) can be performed in wet conditions and in the case of iron can provide detailed spectroscopic information about iron status by collecting NEXAFS spectra at Fe L<sub>2,3</sub> edges (Bluhm et al., 2006; Yoon et al., 2006; Benzerara et al., 2007),.

## Experimental part

### Study area, sampling

The geographic situation was already described in previous papers (Montarges-Pelletier et al. 2007, Jeanneau et al. 2008). The study area is located in the downstream zone of the Moselle basin, past the main cities of the region, Nancy and Metz, upstream the border with Luxembourg and Germany, where Moselle river finally discharges within the Rhine in Koblenz.

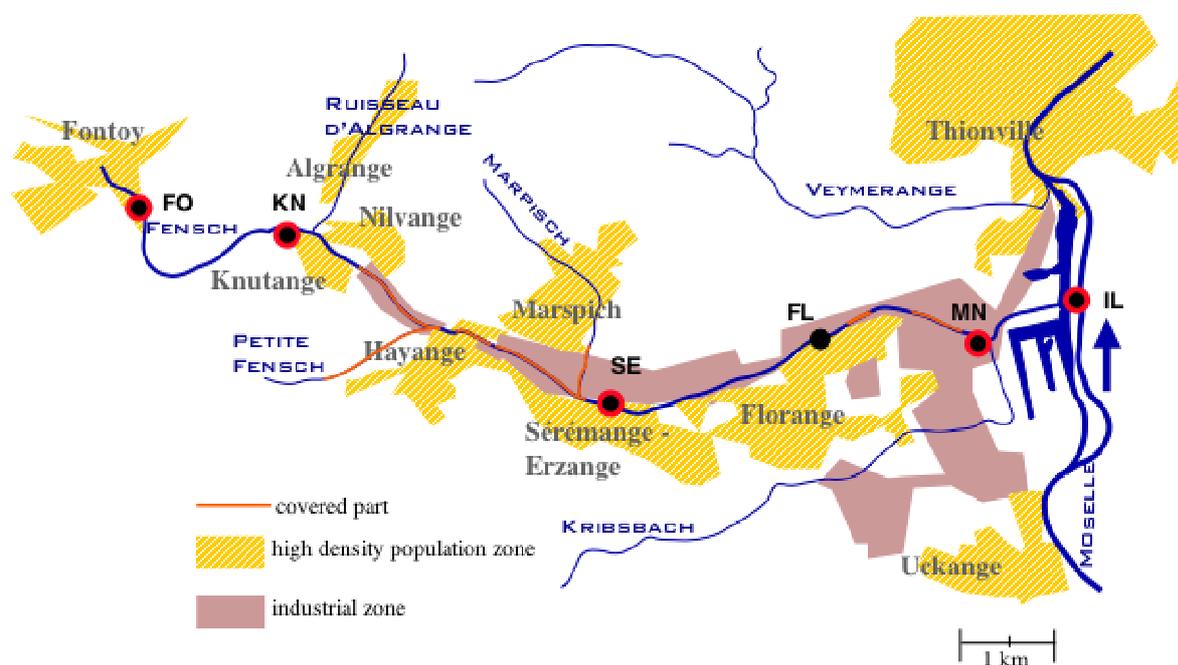


Figure 1 : Schematic map of the Fensch valley, surface occupancy, sampling stations (see text for abbreviations)

The Fensch takes its source in Fontoy and receives three other streams, from upstream to downstream : Petite Fensch, Marspich and Kribsbach. Fensch river is relatively highly

concentrated in ions with conductivity values around  $1400 \pm 315 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ . The salinity of water is mainly due to hydrogenocarbonates  $[\text{HCO}_3^-] = 281 \pm 38 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ , sulfates  $[\text{SO}_4^{2-}] = 245 \pm 69 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ , chlorides  $[\text{Cl}^-] = 167 \pm 75 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ , calcium  $[\text{Ca}^{2+}] = 149 \pm 18 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$  and sodium  $[\text{Na}^+] = 110 \pm 44 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ . High concentrations in hydrogenocarbonates are due to the fact that Fensch waters pass through carbonaceous formations of Mosellan plateau. The presence of sulfates reveals a contamination of surface waters by mine de la Paix discharge, in Knutange.

Figure 1 displays the different sampling sites used in the present study, Fontoy (FO), Knutange (KN), Seremange (SE), Florange (FL), Maisons-Neuves (MN) and Illange(IL). One input in Knutange (referred to as t-KN), corresponding to storm overflow, and Kribsbach tributary (referred to as t-K).

For each station 20 liters of water were sampled for the study of suspended particulate material by immersing 10L polyethylene containers 30 cm below surface level. Conductivity, pH, turbidity and Oxygen values were measured on site, with electrodes dedicated to field-measurements (Multiline F/SET, WTW) and by turbidimeter (2100P).

For every station, an aliquot of 100 ml was immediately filtered at  $0.22 \mu\text{m}$  on cellulose syringe-filters, split into three distinct containers dedicated to DOC analysis, cations and anions concentrations measurements, respectively. Samples for cations analysis were subsequently acidified with  $\text{HNO}_3$  1 N. Samples were stored at  $4^\circ\text{C}$  until analysis. The resulting solution was analyzed by ICP-MS (trace elements) and by ICP-AES (major elements) (SARM). The DOC was determined with a Dohrmann DC 190. Anions ( $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  et  $\text{PO}_4^{3-}$ ) were measured by ion chromatography (Dionex ICS-3000).

Figure 2 presents the evolution of the contents in zinc in waters sampled at different stations along the Fensch river. High concentrations in Zn (and in other heavy metals Cr, Ni, Pb, Cu... not shown) are observed with a striking increase at the Seremange (SE) station.

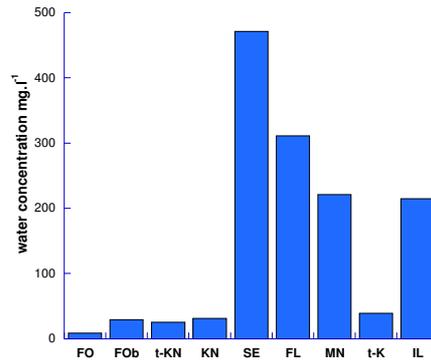


Figure 2 : evolution of Zn contents in dissolved part of Fensch waters, from Fontoy to Illange.

### SPM

Suspended matter was retrieved from the centrifugation of 20 l of raw water and freeze-dried. Elemental composition was determined through ICP-MS and ICP-AES (SARM). Figure 3 shows Fe and Zn contents in SPM samples collected in different stations. Both metals behave similarly which strongly suggests that iron-bearing phases could be the main carriers of Zn.

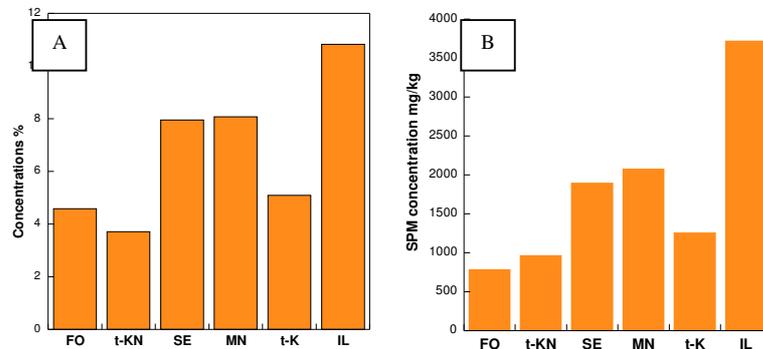


Figure 3: evolution of Fe and Zn contents in SPM, from Fontoy to Illange. A : Fe, B:Zn

SPM could also be recovered from water filtration through pre-weighed Nucleopore Membrane (47mm diameter, 0.22  $\mu\text{m}$  pore size). Such supplementary filtration procedure provides an evaluation of suspended solids loads within Fensch waters.

The resulting filter membranes were air-dried and kept under neutral atmosphere before SEM and TEM/STEM experiments.

For TEM, filter parts were suspended in ethanol, releasing fine particles and colloids, and ultrasonicated during twenty minutes to enhance particles dispersion. One drop of the resulting

---

suspension was put down on a Cu grid coated by a carbon membrane (EuroMEDEX, Mesh200). TEM (Transmission Electronic Microscopy) was carried out using a CM20 Philips TEM with 200 kV accelerating voltage. The electron microscope is coupled with an EDAX EDXS. Stoichiometric ratios can then be calculated from atomic percentages given by EDX spectra, and compared with known mineralogical compositions. A spot size of about 40 nm was used to record EDX spectra with a counting time of 40 s. EDX calibration standards were run to obtain quantitative analyses of major and trace elements with a detection limit of about 100 ppm.

Scanning Transmission Electron Microscopy observations were performed by focusing the electron beam into a narrow spot of 5-10 nm that is scanned over the sample. The rastering of the beam across the sample is used for mapping by EDX spectroscopy. Images were recorded in bright field BF. The scan raster is 256 x 256 points with a dwell time of 30  $\mu$ s per pixel. The area to be scanned is selected from a low magnification image.

For SEM, a Hitachi 54800 Scanning Electron Microscopy equipped with a Kevex 4850-S EDX was used. One filter part was taped with carbon-tape onto 2 cm<sup>2</sup> plates and carbon coated. Backscattered electron imaging (BEI) was used to locate the particles of interest. In that mode, brightness is related to the average atomic number of materials, and the heavy mineral phases appear as bright spots that can be easily detected. In order to increase the emission of backscattered electrons, the SEM microscope was generally operated with a beam current of 3 pA and an accelerating voltage of 20 kV (analyzed micro-volume of about 6  $\mu$ m<sup>3</sup>). However, to improve the quantification of low atomic number elements, EDX analysis was sometimes carried out at an accelerating voltage of 10 kV (sampling volume of 3  $\mu$ m<sup>3</sup>).

#### STXM analyses

For STXM experiments, high-brilliance monochromatic synchrotron radiation is focused by a Fresnel zone plate, and the sample is then raster-scanned through the focal point while recording the intensity of transmitted X-rays in order to produce a 2D image (figure 4). Fensch particles and colloids were investigated at the Swiss Light Source (SLS) Paul Scherrer Institut Villigen, Switzerland. The SLS storage ring runs at 2.4 GeV in “top-up” operation mode, which guarantees a constant electron beam current of 400 ( $\pm$ 1.5 mA). The PolLux STXM uses polarized X-rays from a bending magnet in the photon energy range between 200 and 1200 eV focused by 25 nm zone plates. The lateral resolution is about 40 nm in routine operation, with a spectral resolving

power ( $E/\Delta E$ ) better than 3000 at iron  $L_{2,3}$  edges, and a detected flux in helium of more than  $2 \times 10^6$  photons/s.

The experimental protocols for STXM data acquisition and analysis that we used can be found in Hitchcock (2001) and Jacobsen et al. (2000). Observations were made at the Fe  $L_{2,3}$ -edges. XANES spectra were obtained by performing image stacks. Image stacks were collected by scanning the sample in x–y direction for a low dimension area of interest (few microns in width and height) at energy increments of 0.2 eV over Fe  $L_{2,3}$ -edges energy range (695–730 eV).

The aXis2000 software package (<http://unicorn.mcmaster.ca>) was used for data and image processing. (Hitchcock, 2001). Images were converted into optical density (OD) according to the following equation:  $OD = -\ln(I/I_0)$  wherein  $I$  represents the measured intensity at the point of interest and  $I_0$  represents the intensity outside the sample that includes the absorption by silicon nitride windows. Qualitative speciation maps were obtained by subtracting OD-images obtained at an energy below the absorption edge from OD-images taken at the energies of specific absorption peaks.

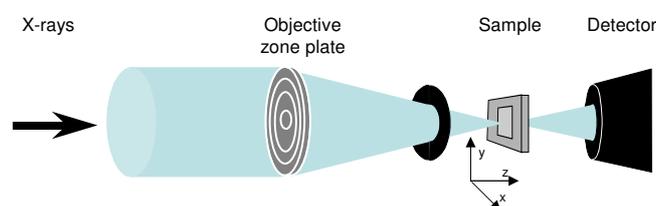


Figure 4. Principle of STXM set-up.

## RESULTS and DISCUSSION

SPM extracted from Fensch waters collected at different stations were characterized by a set of microscopic methods. In terms of speciation and features, the full evolution of SPM iron bearing phases can be illustrated by focusing the analysis on three stations : Fontoy, Seremange and Maisons-Neuves. Fontoy is close to the source of the Fensch and should be the least affected by industrial or domestic discharge although Jeanneau et al evidenced the presence of human waste markers in this point (Jeanneau et al. 2008). The station of Sérémange is the first easily accessible station located in a heavily industrialized area, downstream two steel plants (Corus-rail and Arcelor-Mittal). Finally, Maisons-Neuves is located downstream the waste water treatment plant and just before the confluence with Kribsbach and close to the confluence with Moselle.

### Fontoy

Figure 5A displays a general SEM view of SPM from Fontoy. The most obvious feature is the presence of numerous diatoms of various shapes and sizes. A closest view (Figure 5B) reveals mineral aggregates, constituted of numerous sub-micrometric phyllosilicates (most likely illites and interlayered illite/smectite), quartz, feldspars and calcite grains, covered by parts of silica diatoms skeletons. The presence of a few iron-rich particles is evidenced by scarce bright spots.

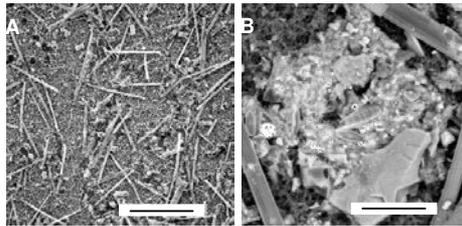


Figure 5 : SEM micrographs in backscattered electrons mode, from Fontoy SPM- A: general view (scale bar 300  $\mu\text{m}$ ).  
B: mineral aggregate (scale bar : 30  $\mu\text{m}$ ).

Figure 6 presents a STEM micrograph together with the associated elemental maps and EDXS spectra. Analysis of the maps shows that the main mineral phases are phyllosilicates (bottom spectrum) and carbonates with a few phosphate phases (top spectrum). Iron is mainly present as one element in clay layers. Trace elements are almost all below the detection limit of EDXS except for Zn that is evidenced at very low concentration.

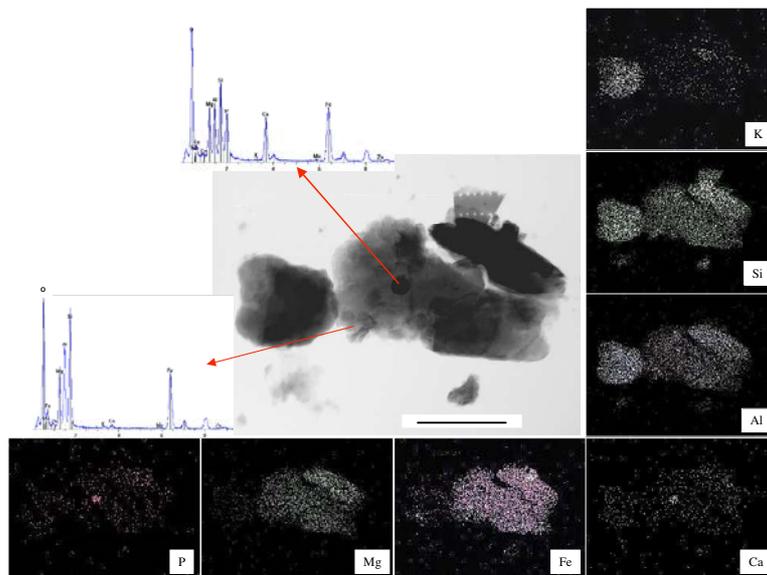
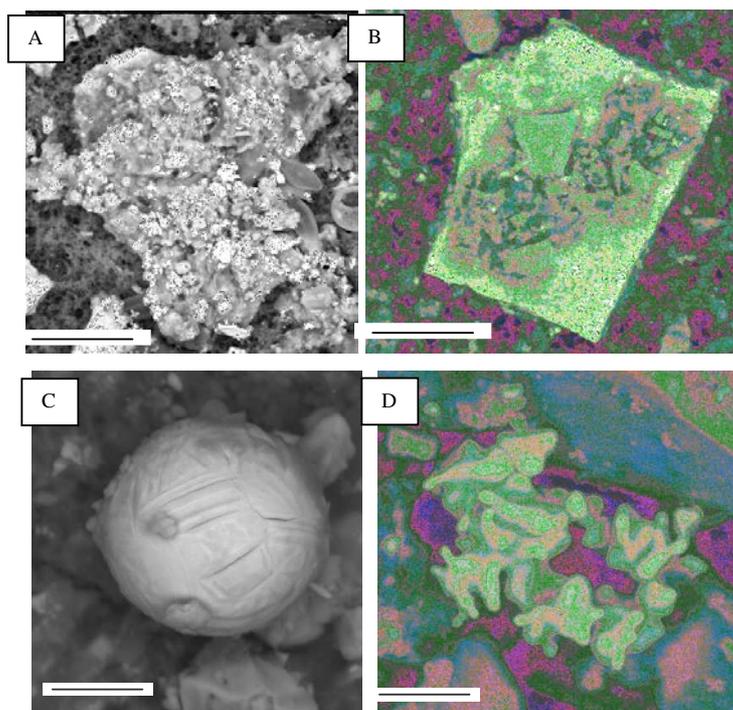


Figure 6 : STEM micrograph, elemental maps and EDXS spectra (scale bar : 2.5  $\mu\text{m}$ ).

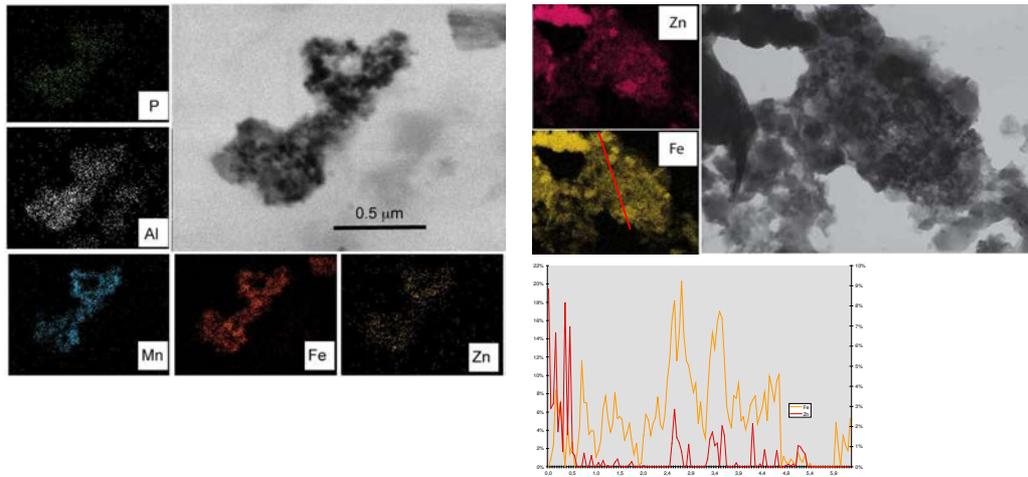
### Seremange

Particles collected at Seremange station are strikingly different from those observed in Fontoy. Figure 7A presents a SEM micrograph at the same magnification as that of Figure 5B. Numerous bright points can be observed, revealing a strong increase in iron content. Large iron-rich plates are also encountered (Figure 7B). Using higher magnification, spherical (Figure 7C) or star-like, (Figure 7D) iron-rich particles are observed. The Fe/O ratios in these particles vary between 0.5 and 0.9, which indicates the presence of various iron or iron-mixture phases with compositions evolving from oxyhydroxides ( $\text{FeOOH}$ ) to oxides ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  or  $\text{FeO}$ ). Among the various morphologies of iron-rich phases, spheres are the most frequently encountered with sizes ranging between 10 nm and a few microns.



**Figure 7: SEM micrographs of iron-bearing particles collected in Fensch waters at the Seremange station, backscattered electrons mode. A-General view (scale bar 30  $\mu\text{m}$ ), B- iron plate (scale bar 30  $\mu\text{m}$ ), C& D- detailed view of spherical and star-like iron oxides (scale bar 10  $\mu\text{m}$ )**

Figure 8 presents typical TEM and STEM micrographs obtained for Seremange particles. As in the SEM images, spherical particles (black in that case) are easily detected (Figure 8 left).



**Figure 8 : STEM micrograph, elemental maps from Fensch river particles sampled at Seremange station.**

In contrast with what was observed in Fontoy, iron is present as the main constituent of numerous particles (Figure 8). Various trace elements are detected by EDX. As far as Zn is concerned, its distribution is directly correlated to that of iron, as shown by both elemental maps and EDX profile (figure 8 right).

Figure 9 presents typical STXM images obtained on particles collected at Seremange. The presence of iron rich particles is evidenced by the difference between images collected at an energy below the iron edge (700eV left) and those collected at the iron edge (709eV, right) that exhibit numerous black spots.

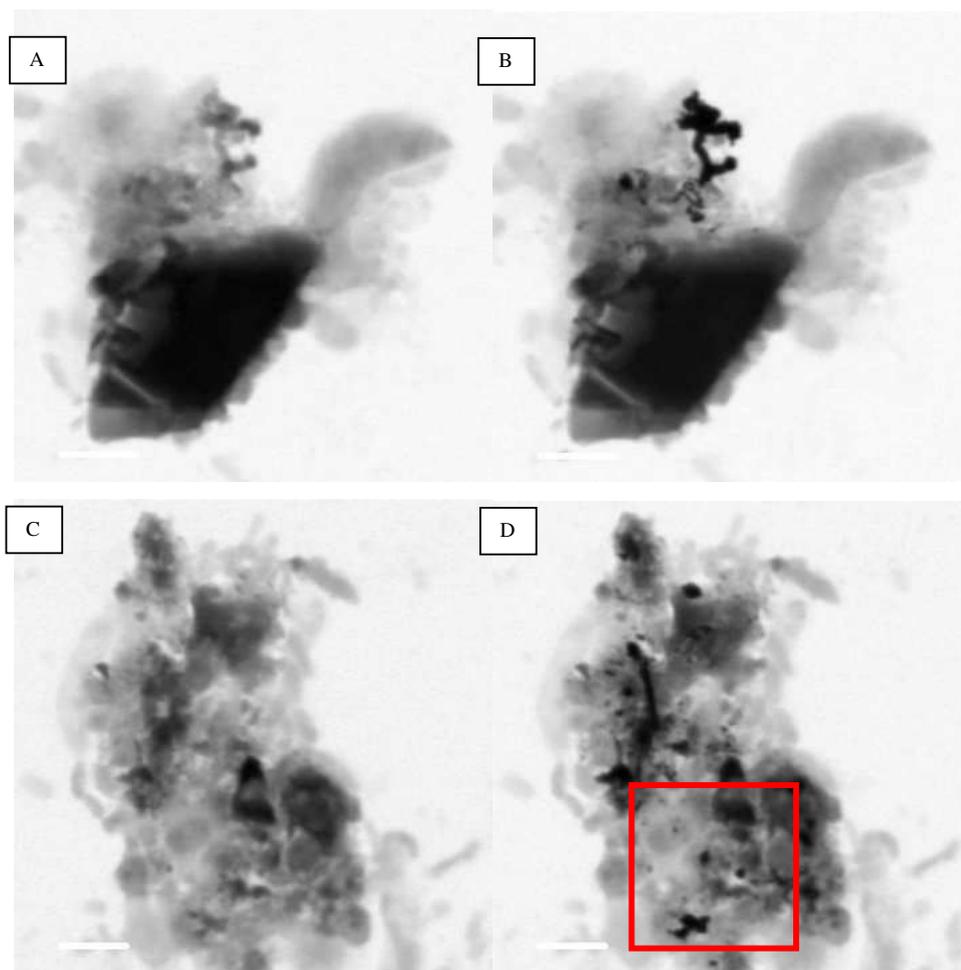


Figure 9 : STXM images of Seremange SPM (scale bar 1  $\mu\text{m}$ ). A&C : images acquired at 700 eV; B&D : images acquired at 709 eV

Figure 10 shows the cluster analysis of the zone defined in Figure 9D. Three different iron statuses are revealed on this 6  $\mu\text{m}^2$  zone. In order to refine the assignment of the different spectra, it is necessary to compare them with those obtained on various iron-bearing reference minerals (Figure 11).

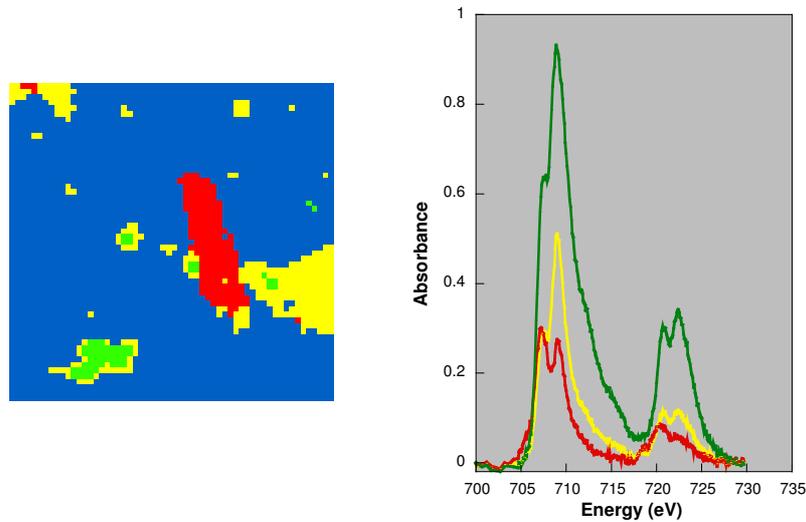


Figure 10: Cluster analysis and associated spectra obtained on the zone defined in Figure 9D.

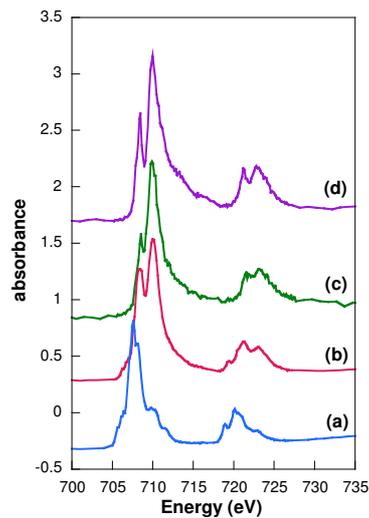


Figure 11 : Fe L<sub>2,3</sub> spectra for standards (a) Fe-silicate; (b) goethite; (c) maghemite; (d) magnetite.

For ferric and ferrous iron, Fe L<sub>23</sub> edges can be primarily described as transitions from a ground state Fe 2p<sup>6</sup>3d<sup>5</sup>(2p<sup>6</sup>3d<sup>6</sup>) to a final excited state Fe 2p<sup>5</sup>3d<sup>6</sup> (2p<sup>5</sup>3d<sup>7</sup>) respectively. Calculated spectra based on the nearly atomic transition of these configurations have shown different fine structures for these two valence states (van der Laan and Kirkman 1992). It has also been reported that the position of L<sub>3</sub> maximum line changes as a function of valence. This chemical shift was attributed to a change in the number of electron on the d band. Based on these differences, several techniques have been reported for the iron valence quantification. The accuracy of such

determination is however limited by the resolution and the experimental conditions. In the case of the 4 standard minerals used here, the oxidation state of iron strongly affects the spectral features of the different samples. This is particularly marked by the presence of a signal at 707 eV that is clearly much more intense for Fe<sup>II</sup> bearing minerals (berthierine and magnetite). A second signal at 719 eV also indicates the presence of ferrous iron. This peak is absent in both maghemite and goethite. It can then be suggested that two of the spectra (green and yellow) displayed in Figure 10B could correspond to Fe<sup>III</sup> iron oxides or iron oxyhydroxides whereas the third spectrum (red) clearly presents significant amounts of ferrous iron. Compared with the spectrum of magnetite, the content in Fe<sup>II</sup> appears to be higher. It could then be tentatively assigned to a mixture of iron oxide of the Wuestite type (FeO) and of a more oxidized form of iron such as haematite or magnetite. Wuestite was indeed observed by XRD in Fensch sediments (Montargès-Pelletier et al., 2007).

The three spectra presented are typical of most of the particles analyzed by STXM at Seremange, which shows that the amount of ferrous iron present in the SPM of this location is rather important. This may be linked to the location of Seremange sampling station, just after the longest covered section of the Fensch river, which is also translated by the low oxygen content in water at this location (Duriez 2010). It must be pointed out that according to literature data (Todd et al. 2003) none of the collected spectra corresponds to iron sulfides.

#### Maisons-Neuves (MN)

Figure 12 presents some SEM observations of SPM collected at Maisons-Neuves. The general view displayed in Figure 12 A exhibits features similar to those observed in Seremange with numerous iron-bearing particles. At higher magnification, numerous eroded spherical particles are observed.

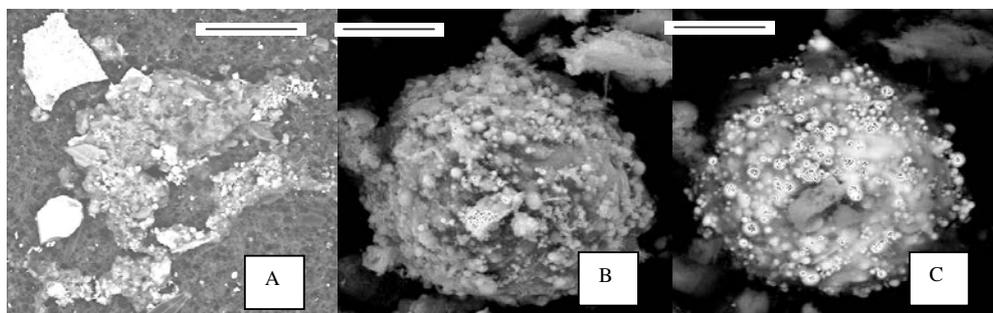


Figure 12: SEM micrographs of SPM from Maisons-Neuves. A: general view displaying iron plate and heterogeneous aggregate (scale bar 30 μm); B: Spherical aggregates of iron nanoparticles (scale bar 10 μm).

Figure 13 shows TEM micrographs at high magnification. Filamentous structures that were not observed in Seremange are often encountered. EDX analyses reveal that these structures are rich in iron and in heavy metals (Zn, Pb). The Fe/O ratio in these filaments is relatively low, around 0.5 which indicates a more oxidized status.

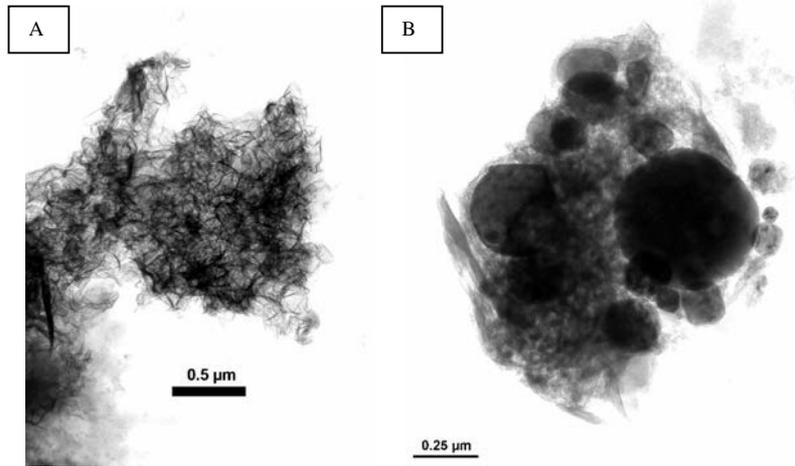


Figure 13: Maisons Neuves TEM micrographs,

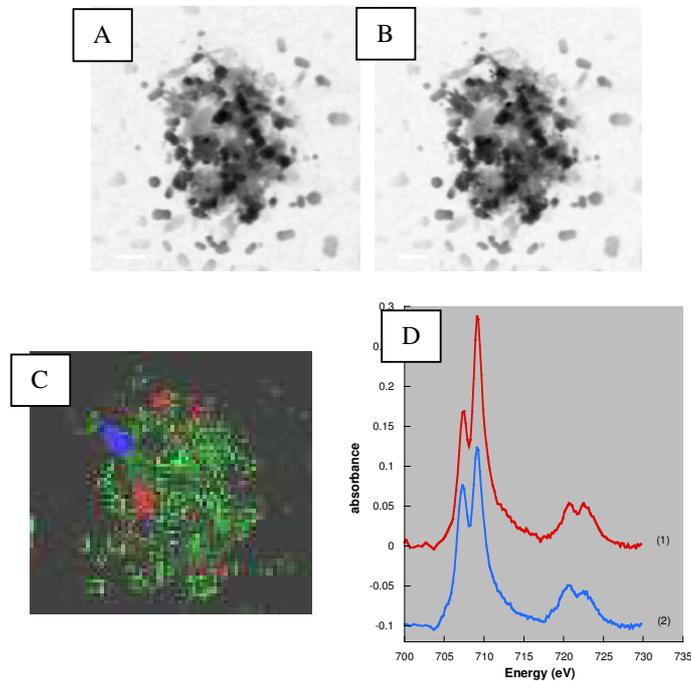


Figure 14: STXM treatment of Maisons-Neuves SPM. A: image acquired at 700 eV; B image acquired at 709 eV; C-stack fit; D- associated spectra

This change in oxidation is confirmed by STXM experiments (Figures 14 and 15). Indeed, most of the spectra measured on Maisons-Neuves particles are close to those of iron oxides or iron oxyhydroxides. Fe<sup>II</sup> rich particles are very scarce (small red particle in Figure 15C). It must also be noticed that numerous bacteria are systematically observed on all the images. This can be directly related to the presence just upstream of Maisons Neuves of a wastewater treatment facility using a biological activated sludge process. The role of these bacteria in the increased alteration of iron rich materials is possible, but not proven yet.

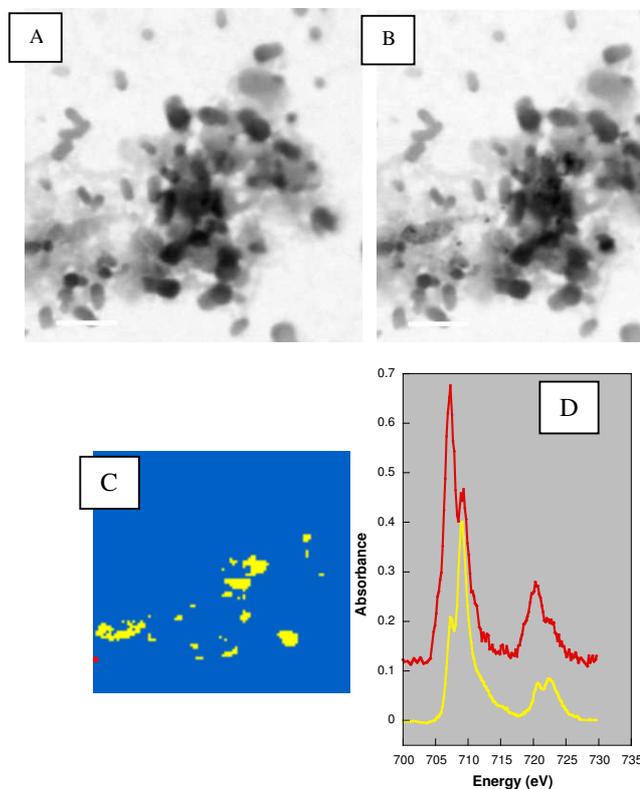


Figure 15: STXM treatment of Maisons-Neuves SPM. A: image acquired at 700 eV; B image acquired at 709 eV; C-cluster; D-associated spectra

## References

Benzerara, K., N. Menguy, N. R. Banerjee, T. Tyliczszak, G. E. J. Brown and F. Guyot (2007). "Alteration of submarine basaltic glass from the Ontong Java Plateau: a STXM and TEM study." *Earth and Planetary Science Letters* 260: 187-200.

- 
- Bluhm, H., K. Andersson, T. Araki, K. Benzerara, G. E. Brown Jr, J. J. Dynes, S. Ghosal, M. K. Gilles, H. C. Hansen, J. C. Hemmingerf, A. P. Hitchcock, G. Ketteler, A. L. D. Kilcoyne, E. Kneeder, J. R. Lawrence, G. G. Leppard, J. Majzlam, B. S. Munl, S. C. B. Mynenik, A. Nilsson, H. Ogasawara, D. F. Ogletree, K. Pecherm, M. Salmeron, D. K. Shuha, B. Tonnerm, T. Tylyszczak, T. Warwick and T. H. Yoon (2006). "Soft X-ray microscopy and spectroscopy at the molecular environmental science beamline at the Advanced Light Source." *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 150: 86-104.
- Buffle, J., K. J. Wilkinson, S. Stoll, M. Filella and J. Zhang (1998). "A generalized description of aquatic colloidal interactions: the three-colloidal component approach." *Environmental Science and Technology* 32: 2887-2899.
- Duriez C. (2010) Nature et Réactivité des matières en suspension du bassin de la Moselle, Nancy Université, n pages.
- Filella, M., V. Chanudet, S. Philippo and F. Quentel (2009). "Particle size and mineralogical composition of inorganic colloids in waters draining the adit of an abandoned mine, Goesdorf, Luxembourg." *Applied Geochemistry* 24: 52-61.
- Hitchcock, A. (2001). "Chemical mapping with soft X-ray spectromicroscopy." *American Laboratory* 33(16): 30-36.
- Houhou J., Lartiges B.S., Montarges-Pelletier E., Sielechi J., Ghanbaja J., Kohler A. (2009) Sources, nature and fate of heavy-metal bearing particles in the sewer system. *Science of the total environment*, 407, 23, 6052-6052.
- Jacobsen, C., S. Wirick, G. Flynn and C. Zimba (2000). "Soft X-ray spectroscopy from image sequences with sub-100nm spatial resolution." *Journal of Microscopy* 197(2): 173-184.
- Jeanneau L., Faure P., Montarges-Pelletier E. (2008) Evolution of the source apportionment of the lipidic fraction from sediments along the Fensch river, France: A multimolecular approach. *Science of the Total Environment*, 398, 96-106.
- Mavrocordatos D., Perret D., Leppard G.G. (2007) Characterisation of colloids by electron microscopy In "Environmental Colloids and Particles: Behaviour, Separation and Characterization" K.J. Wilkinson and J.R. Lead eds, IUPAC series on Analytical and Physical Chemistry of Environmental systems, volume 10, Buffle J. and van Leeuwen P. series eds., John Wiley and sons.
- McCarthy, J. F. and Zachara J. M. (1989). "Subsurface transport of contaminants." *Environmental Science and Technology* 23: 496-502.
- Montarges-Pelletier, E., L. Jeanneau, P. Faure, I. Bihannic, O. Barres and B. Lartiges (2007). "The junction of Fensch and Moselle rivers, France; mineralogy and composition of river materials." *Environmental geology* 53: 85-102.
- Stumm, W. (1993). "Aquatic colloids as chemical reactants: surface structure and reactivity." *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects* 73: 1-18.

- Todd, E. C., D. M. Sherman and J. A. Purton (2003). "Surface oxidation of chalcopyrite (CuFeS<sub>2</sub>) under ambient atmospheric and aqueous (pH 2-10) conditions: Cu, Fe L- and O K-edge Xray spectroscopy." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 67(12): 2137-2146.
- van der Laan G., and IW Kirkman (1992) The 2p absorption spectra of 3d transition metal compounds in tetrahedral and octahedral symmetry. *J Phys Condens Matter* 4 4189-4205
- Warren, L.A. and Zimmermann, A.P., 1994. Suspended particle grain size dynamics and their implications for trace metal sorption in the Don river. *Aquatic Sciences*, 56(4): 348-362.
- Yoon, T. H., S. B. Johnson, K. Benzerara, C. S. Doyle, T. Tyliczszak, D. K. Shuh and G. E. Brown Jr (2004). "In Situ Characterization of Aluminum-Containing Mineral-Microorganism Aqueous Suspensions Using Scanning Transmission X-ray Microscopy." *Langmuir* 20(24): 10361-10366.

Carpentier, S., R. Moilleron, et al. (2002). "Quality of dredged material in the river Seine basin (France). I. Physico-chemical properties." The Science of the Total Environment **295**: 101-113.

Collon, P. (2003). Evolution de la qualité de l'eau dans les mines abandonnées du bassin ferrifère lorrain. De l'expérimentation en laboratoire à la modélisation in situ. Thèse 3ème cycle, Nancy, INPL, 247 p.

DIREN (2000-2003). La qualité des cours d'eau des bassins miniers nord-lorrain: la Fensch et le Kribsbach. Rapport DIREN, 1-107 p.

Dupont, J. P., L. Guézennec, et al. (2001). Matériaux fins : le cheminement des particules en suspension. Programme scientifique Seine-Aval. **2001**: 39.

Garcier, R. (2005). La pollution de la Moselle française: naissance, développement et gestion d'un problème environnemental. 1850-2000. Thèse 3ème cycle, Université Lumière, 487 p.

Jeanneau, L., P. Faure, et al. (2008). "Evolution of the source apportionment of the lipidic fraction from sediments along the Fensch river, France: A multimolecular approach." Science of the Total Environment **398**: 96-106.

Loubet, M., D. Baque, et al. (2003). "Metal content in Garonne basin rivers: Evidences for a general non point contamination of anthropogenic origin." Journal Physic IV **107**: 793-796.

Mazuer, P. and J. L. Matte (2000). Qualité du milieu physique de la Fensch. Rapport DIREN Lorraine n° 4479, 1-25 p.

Montargès-Pelletier, E., L. Jeanneau, et al. (2007). "The junction of Fensch and Moselle rivers, France; mineralogy and composition of river materials." Environmental Geology **53**: 85-102.

Piatak, N. M. and R. R. Seal (2010). "Minerology and the release of trace elements from slag from the Hegeler Zinc smelter, Illinois (USA)." Applied Geochemistry **25**: 302-320.

Région Lorraine, P. (2004). Ennoyage du bassin ferrifère nord: Analyse du devenir de l'eau dans le bassin versant de la Fensch. Rapport 1-39 p.

Santiago, S., R. L. Thomas, et al. (1994). "Nutriment, heavy metal and organic pollutant composition of suspended and bed sediments in the Rhone river." Aquatic Sciences **56**(3): 220-242.

Thapalia, A., D. Borrok, et al. (2010). "Zn and Cu Isotopes as Tracers of Anthropogenic Contamination in a Sediment Core from an Urban Lake." Environment science and technology **44**: 1544-1550.

Van Damme, A., F. Degryse, et al. (2010). "Zinc speciation in mining and smelter contaminated overbank sediments by EXAFS spectroscopy." Geochimica et Cosmochimica Acta **74**: 3707-3720.

---

**PARTIE V : La confluence Fensch – Moselle**

La confluence Fensch-Moselle a attiré notre attention en raison de la différence marquée de qualité des eaux entre les deux rivières. En effet, et comme nous avons pu le voir dans la Partie IV, la Fensch draine un bassin fortement industrialisé qui couvre environ 82,8 km<sup>2</sup>, et est fortement affecté par les activités industrielles et notamment celles liées à la sidérurgie. En outre, en raison de la haute densité de population avoisinante, la rivière a subi de nombreuses modifications et d'importants apports de polluants sont générés par les eaux usées domestiques et le drainage des surfaces urbaines. Pour ces raisons, la Fensch a même été classée comme la rivière française la plus polluée dans les années quatre-vingt. En revanche, la Moselle, en amont de la Fensch, affiche un bon niveau de qualité et est utilisée comme principale source d'eau potable dans le Nord-Est de la France pour les agglomérations lorraines Nancy, Metz. La confluence Fensch-Moselle représente donc une situation pertinente pour évaluer l'impact de la pollution d'un affluent sur la qualité globale d'une rivière et permet d'analyser le comportement conservateur ou non-conservateur des éléments dans la zone de mélange.

Après une définition de la zone de confluence et des points d'échantillonnage choisis pour cette étude, nous allons tout d'abord analyser l'effet de la Fensch sur les paramètres physicochimiques classiques et sur la teneur en éléments dissous en aval de la confluence. Une étude précédente (Montargès-Pelletier et al., 2007) avait montré une augmentation des concentrations en éléments majeurs et traces sur la Moselle après la confluence ainsi que leur diminution avec la distance de la zone de mélange. Cette évolution révélait la contribution de la Fensch sur la Moselle. Cette contribution était également révélée par la présence de molécules organiques de type HAP (Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques) dans les sédiments de la Fensch et de la Moselle aval (Jeanneau, 2007; Montargès-Pelletier et al., 2007). Depuis la réalisation de ces études, plusieurs événements significatifs se sont produits dans le bassin de la Fensch : l'ennoyage de la mine de la Paix (novembre 2005), le curage du siphon (2006) et la réhabilitation des berges (2005-2006). Il est donc intéressant de comparer nos résultats aux résultats précédents pour mettre en évidence une éventuelle évolution de l'influence de la Fensch. Cette étude sera ensuite complétée par une analyse détaillée de la composition et de la minéralogie des matières en suspension au niveau de la zone de mélange (confluence Fensch-Moselle, amont et aval) afin de mieux appréhender la manière dont les phases porteuses de métaux retrouvées dans la Fensch se répartissent en aval de la confluence.

I. Prélèvements

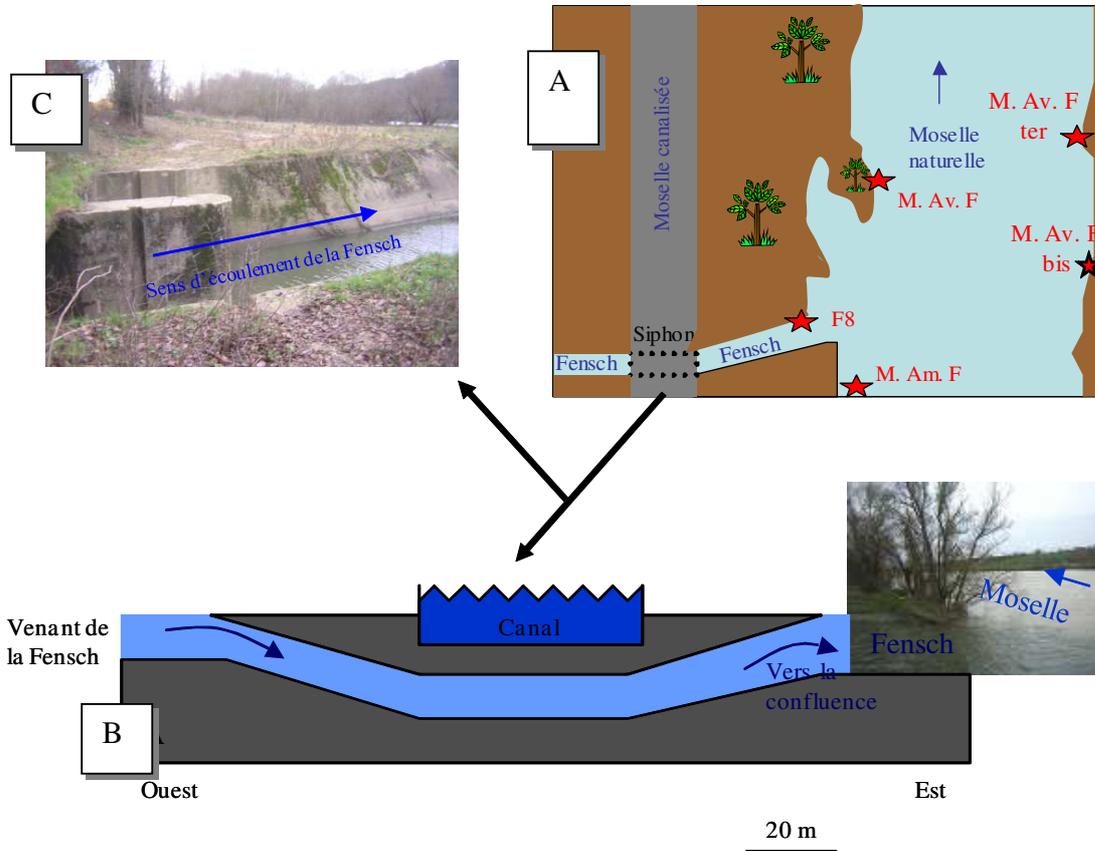


Figure 69 : A. Localisation géographique du bassin de la Fensch. B. Représentation schématique de la confluence Fensch – Moselle et localisation des points de prélèvements. C : Cliché de la sortie du siphon.



Figure 70 : Confluence de la Fensch avec la Moselle lors d'une période crue (22 janvier 2004).

La Figure 69B présente la localisation des points d'échantillonnage au niveau de la confluence de la Fensch et de la Moselle. Le point choisi sur la Fensch (F8) se situe en aval du siphon. Un point a été choisi sur la Moselle en amont de la confluence (M.Am.F), et trois points ont été sélectionnés en aval (M.Av.F, M.Av.F bis et M.Av.F ter). Des prélèvements ont été réalisés sur la Fensch mensuellement de janvier à juin 2007, en septembre 2007 et en septembre 2008. Le prélèvement de Septembre 2008 a été effectué juste après une crue pour évaluer l'influence de ce paramètre. Les points M.Am.F et M.Av.F ont été échantillonnés mensuellement de mars à juin 2007, puis en septembre 2007 et 2008. Les points M.Av.F bis et ter ont été analysés en juin 2007 uniquement.

## II. Evolution des paramètres physico-chimiques.

Le Tableau 12 présente les paramètres physico-chimiques mesurés aux différents points d'échantillonnage. Les valeurs moyennes (excluant le point de crue de septembre 2008) sont proches des valeurs mesurées par le SIERM (Annexe 7) sur les stations Hauconcourt et Uckange.

Les températures mesurées dans la Fensch et la Moselle au niveau de la confluence sont relativement similaires et les profils de températures des deux rivières suivent le rythme des saisons avec un minimum en janvier et un maximum en juin 2007. Le pH est relativement constant aussi bien pour la Moselle que pour la Fensch avec des valeurs variant entre 7,5 et 8,2.

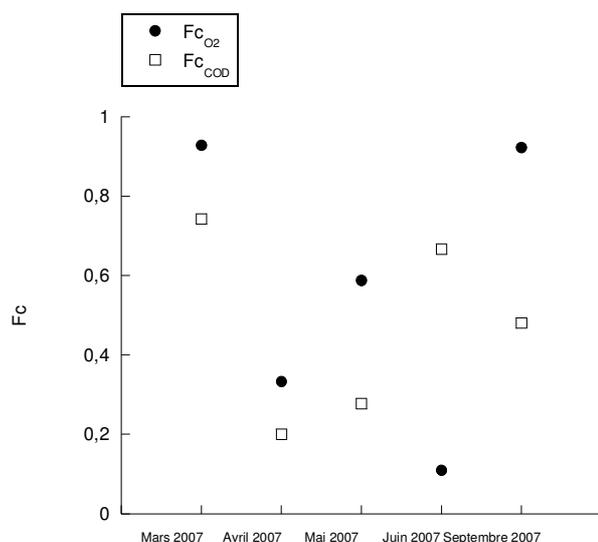
Les conductivités mesurées dans les deux rivières présentent une corrélation inverse avec le débit, clairement due à un effet de dilution. La conductivité dans la Fensch est significativement supérieure à celle mesurée dans la Moselle. Elle est également largement supérieure aux valeurs mesurées en 2004 et 2005 (Montargès-Pelletier et al., 2007). Ceci peut être attribué à l'arrêt de l'exhaure de la Mine de la Paix qui a eu lieu fin octobre 2005. Ce point sera confirmé dans la suite de cette partie par l'analyse des éléments dissous. L'influence éventuelle de la Fensch après la confluence peut être approchée par l'utilisation d'un facteur de contribution  $f_c$  défini comme  $f_c = (\text{Paramètre}_{\text{Amont}} - \text{Paramètre}_{\text{Aval}}) / (\text{Paramètre}_{\text{Amont}} - \text{Paramètre}_{\text{Fensch}})$  (Montargès-Pelletier et al., 2007). Plus ce paramètre est élevé, plus la Fensch influe sur la Moselle. Dans le cas de la conductivité, les valeurs de  $f_c$  varient entre 0 et 0,8 soit des valeurs comparables à celles trouvées en 2004 et 2005 (Montargès-Pelletier et al., 2007), ce qui montre que la contribution reste identiques.

Le facteur de contribution calculé pour l'O<sub>2</sub> présente des valeurs (Figure 71) variant de 0,1 à 0,95. Les mêmes tendances sont observées pour le facteur de contribution du COD, qui varie de 0,7 à 0,2. En première approche, les valeurs diminuent avec la diminution du débit de la Moselle.

	Dates	Débits l/s	T °C	pH	Cond µS/cm	O <sub>2</sub> mg/L	COD mg/L	Turbidité NTU	MES mg/L	
Moselle Amont	mars-07	196000	8,3	7,80	1278	8,7	4,0	11,6	16,1	
	avr-07	93300	18,0	7,85	1505	9,5	4,4	7,1	11,7	
	mai-07	86500	20,1	7,72	1525	6,0	5,5	4,0	6,9	
	juin-07	73700	22,7	7,66	1646	5,2	4,5	2,9	3,9	
	sept-07	53200	17,0	7,90	1534	5,4	3,6	2,8	3,0	
	sept-08	331000	16,0	7,66	856	-	4,9	53,4	123,8	
	<b>Min</b>	53200	8,3	7,66	1278	5,2	3,6	2,8	3,0	
	<b>Max</b>	196000	22,7	7,90	1646	9,5	5,5	11,6	16,1	
	<b>Moyenne*</b>	138950	17,2	7,79	1498	6,9	4,4	5,7	8,3	
	<b>Ecart-type</b>	106380	5,4	0,10	135	2,0	0,7	3,7	5,5	
Fensch	janv-07	1080	8,5	8,17	1173	7,8	-	-	14,7	
	févr-07	1210	10,2	7,82	1396	-	4,3	-	8,1	
	mars-07	1100	9,2	7,68	1361	7,3	7,5	7,2	11,1	
	avr-07	766	16,8	7,85	1596	6,1	5,4	4,0	6,2	
	mai-07	419	21,3	7,80	1666	4,4	7,3	2,4	6,6	
	juin-07	313	22,7	7,94	1774	4,3	5,4	8,2	15,2	
	sept-07	171	18,4	7,80	1737	2,8	6,0	10,7	8,0	
	sept-08	728	17,5	8,01	2360	1,8	-	16,2	26,9	
	<b>Min</b>	171	9,2	7,68	1361	2,8	5,4	2,4	6,2	
	<b>Max</b>	1210	22,7	7,94	1774	7,3	7,5	10,7	15,2	
	<b>Moyenne*</b>	583	17,7	7,81	1627	5,0	6,3	6,5	9,4	
	<b>Ecart-type</b>	344	5,3	0,09	164	1,8	1,0	3,3	3,7	
	Moselle Aval	févr-07	212000	7,7	8,04	1189	-	2,7	-	13,5
		mars-07	196000	9,6	7,91	1314	8,6	4,9	9,3	13,3
avr-07		93300	18,0	7,90	1530	7,2	5,4	7,5	15,6	
mai-07		86500	21,2	7,76	1645	5,3	6,8	2,3	8,1	
juin-07		73700	23,6	7,90	1647	4,4	4,8	7,9	6,4	
sept-07		53200	18,5	7,54	1662	5,3	4,9	4,5	14,8	
sept-08		331000	16,2	7,89	1051	-	5,0	40,6	63,5	
<b>Min</b>		53200	9,6	7,54	1314	4,4	4,8	2,3	6,4	
<b>Max</b>		212000	23,6	7,91	1662	8,6	6,8	9,3	15,6	
<b>Moyenne*</b>		138950	18,2	7,80	1559	6,1	5,3	6,3	11,6	
<b>Ecart-type</b>		106380	5,3	0,16	147	1,7	0,9	2,9	4,1	

**Tableau 12 : Paramètres physico-chimiques mesurés au niveau de la confluence Fensch – Moselle en 2007 et septembre 2008.**

\*moyenne et écart-type des données mesurées de mars 2007 à septembre 2007.



**Figure 71 : Facteur de contribution de l'O<sub>2</sub> et du COD de la Fensch sur la Moselle.**

Les mesures de turbidité et de MES dans la Moselle sont directement corrélées aux débits. Plus le débit est élevé, plus ces deux paramètres sont élevés. La situation n'est pas la même dans le cas de la Fensch pour laquelle il n'y a pas de corrélation directe entre débit et turbidité (ou MES). Comme précédemment mentionné, ces différences reflètent les différences de nature des MES (et donc de la turbidité) entre les deux rivières. Dans le cas de la Moselle, les MES sont principalement d'origine naturelle et dérivent de l'érosion des berges qui dépend du débit du cours d'eau. Dans le cas de la Fensch, en raison de l'origine principalement anthropique des rejets, la relation turbidité/débit peut s'inverser dans certains cas.

### III. Analyses chimiques de la fraction dissoute

#### 1. Anions et majeurs

Le Tableau 14 présente les résultats des analyses chimiques obtenues pour les anions et certains cations majeurs.

mg/L	Dates	Débit (L/s)	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
Moselle Amont	mars-07	196000	15,3	153,1	74,1	4,8	nd	nd	nd
	avr-07	93300	19,1	168,2	94,1	5,4	329,6	7,1	101,4
	mai-07	86500	15,6	166,4	95,9	6,1	344	8,6	90,8
	juin-07	73700	14,2	169,1	111,7	6,5	413,8	8,1	86,6
	sept-07	53200	20,1	163,8	109,9	7,2	266,9	9,9	92,3
	sept-08	331000	11,3	92,9	53,3	4,8	162,7	12,6	79,3
	<b>Min</b>	53200	14,2	153,1	74,1	4,8	266,9	7,1	86,6
	<b>Max</b>	196000	20,2	169,1	111,7	7,2	413,8	9,9	101,4
	<b>Moyenne</b>	138950	16,9	164,1	97,2	6,0	338,6	8,4	92,8
	<b>Ecart-type</b>	106380	2,6	6,5	15,1	1	60,3	1,1	6,2
Fensch	janv-07	1080	20,1	135,9	63,3	11,3	nd	nd	nd
	févr-07	1210	40,1	162,0	85,6	11,4	nd	nd	nd
	mars-07	1100	34,2	156,4	89,7	15,8	nd	nd	nd
	avr-07	766	37,2	169,3	112,4	17,1	143,4	9,2	392,7
	mai-07	419	28,6	169,2	121,2	19,3	202,9	5,8	304,2
	juin-07	313	40,1	170,2	132,6	17,2	212,5	6,7	387,2
	sept-07	171	26,8	169,4	141,2	16,9	218,8	7,3	228,2
	sept-08	728	99,3	212,1	145,1	13,8	172,2	9,2	1011,5
	<b>Min</b>	171	26,8	156,4	89,7	15,8	143,4	5,8	228,2
	<b>Max</b>	1210	40,1	170,2	141,3	19,3	218,8	9,2	392,7
	<b>Moyenne</b>	583	33,34	166,9	119,4	17,3	194,4	7,3	328,1
	<b>Ecart-type</b>	344	5,6	5,9	19,9	1,3	34,6	1,4	77,9
Moselle Aval	févr-07	212000	21,6	141,5	66,8	6,3	nd	nd	nd
	mars-07	196000	20,7	152,7	78,6	8,0	nd	nd	nd
	avr-07	93300	26,0	166,4	102,5	10,2	261,0	9,7	214,5
	mai-07	86500	25,7	171,5	109,7	12,4	275,5	7,1	217,8
	juin-07	73700	17,8	167,7	113,0	8,0	371,2	7,2	122,2
	sept-07	53200	23,9	165,6	127,5	11,7	243,9	9,1	165,2
	sept-08	331000	22,5	108,6	66,2	6,3	163,9	13,1	183,4
	<b>Min</b>	53200	17,8	152,7	78,6	8,0	243,9	7,2	165,2
	<b>Max</b>	212000	26,0	171,5	127,5	12,4	320,2	9,7	214,5
	<b>Moyenne</b>	138950	22,8	164,8	106,3	10,1	275,0	8,1	193,4
	<b>Ecart-type</b>	106380	3,5	7,1	17,9	2,0	40,0	1,4	25,4

**Tableau 13: Concentrations en anions et en éléments majeurs au niveau de la confluence Fensch-Moselle en 2007 et septembre 2008.**

a) Les anions

Les teneurs en anions dans les deux rivières présentent des différences notables. Les teneurs en hydrogénocarbonates ne sont pas dosés ici, mais d'après les analyses précédentes et celles du SIERM, les concentrations sont élevées. La teneur en nitrates est relativement similaire alors que

les teneurs en chlorures sont significativement plus élevées dans la Moselle et les teneurs en sulfates très nettement supérieures dans la Fensch. Comme vu précédemment, les teneurs élevées en chlorures de la Moselle reflètent l'influence de la Meurthe.

Les concentrations en sulfates de la Fensch sont très élevées ( $\approx 330$  ppm). Elles sont par ailleurs plus fortes que celles reportées précédemment lors de la campagne de 2004-2005 ( $\approx 245$  ppm). Comme une partie importante des sulfates provient de l'oxydation de la pyrite (Collon, 2003), cette élévation de teneur en sulfates peut être mise en relation avec l'envoyage de la mine de la Paix et explique au moins partiellement l'augmentation de la conductivité décrite précédemment. Dans les deux cas, la contribution de la Fensch mesurée par le facteur  $f_c$  est à peu près la même avec des valeurs autour de 0,5.

#### b) Les cations

Les cations majeurs présents sont  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  et  $\text{K}^+$  (Tableau 14). Les valeurs en calcium et en sodium sont à peu près similaires dans les deux rivières. En revanche, la Fensch présente des concentrations plus élevées en magnésium et en potassium. L'influence de la Fensch après la confluence est manifeste sur ces deux éléments avec des valeurs du facteur de contribution variant entre 0,3 et 0,8 pour le  $\text{Mg}^{2+}$  et entre 0,2 et 0,5 pour le  $\text{K}^+$ . Par rapport aux mesures effectuées en 2004-2005 (Montargès-Pelletier et al., 2007), une augmentation significative de la quantité de magnésium peut être notée. Elle peut être attribuée aux eaux d'envoyage.

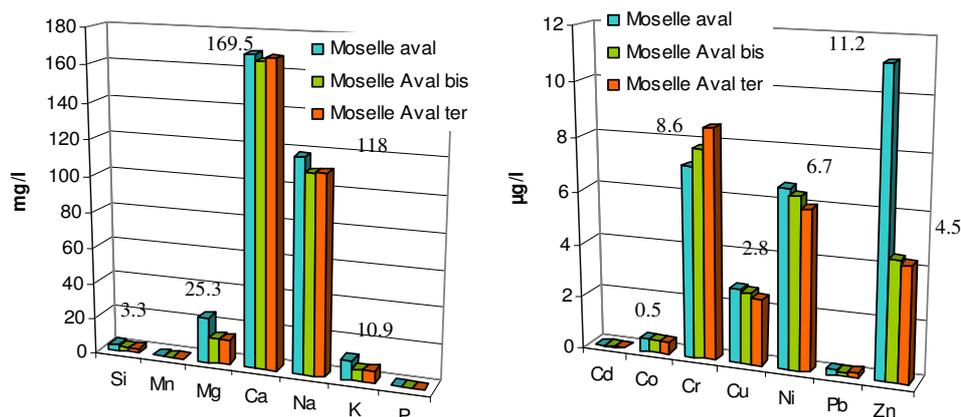
## 2. Eléments traces

Les teneurs mesurées lors de nos analyses (Tableau 14) sont du même ordre de grandeur que les concentrations mesurées en 2004 et 2005 (Montargès-Pelletier et al., 2007). Comme observé précédemment, les teneurs en chrome dans la Moselle sont plus élevées que dans la Fensch, et les teneurs en nickel, arsenic, cuivre et plomb sont assez proches dans les deux rivières. Les teneurs en chrome peuvent être expliquées par la présence de rejets industriels dans le bassin versant de la Moselle (Centrale de Chambrere, Arcelor Packaging International Florange..). La concentration en zinc dans la Fensch est en moyenne quatre fois supérieure à celle mesurée dans la Moselle amont. La Fensch a un effet non négligeable sur les concentrations en zinc dans la Moselle aval avec des facteurs de contribution variant entre 0,2 et 0,8, soit des valeurs similaires à celles observées dans les études antérieures (Montargès-Pelletier et al., 2007).

$\mu\text{g/L}$	Date	Debit (L/s)	Cr	Zn	Ni	As	Cu	Pb
Moselle Amont	mars-07	196000	5,1	3,0	4,1	1,2	2,3	0,1
	avr-07	93300	7,2	4,3	5,0	1,2	4,6	0,1
	mai-07	86500	6,0	4,7	5,5	1,9	2,3	0,3
	juin-07	73700	6,1	4,0	4,9	1,4	3,1	0,2
	sept-07	53200	5,7	6,4	5,6	1,9	2,9	0,4
	sept-08	331000	6,4	4,0	3,8	2,4	3,2	0,2
	<b>Min</b>	53200	5,1	3,0	4,1	1,2	2,3	0,1
	<b>Max</b>	196000	7,2	6,4	5,6	1,9	4,6	0,4
	<b>Moyenne</b>	138950	6,0	4,5	5,0	1,5	3,0	0,2
	<b>Ecart-type</b>	106380	0,8	1,2	0,6	0,3	0,9	0,1
Fensch	janv-07	1080	3,3	9,8	10,1	1,8	2,3	0,1
	févr-07	1210	2,1	14,7	6,8	1,2	2,4	0,2
	mars-07	1100	2,4	12,4	5,5	1,5	3,7	0,1
	avr-07	766	3,8	15,3	5,3	1,9	1,9	0,3
	mai-07	419	3,1	21,6	6,9	1,9	2,0	0,2
	juin-07	313	4,6	13,1	6,9	2,6	3,0	0,2
	sept-07	171	4,2	18,9	7,4	2,0	3,0	0,2
	sept-08	728	7,6	70,4	10,2	2,1	2,1	0,1
	<b>Min</b>	171	2,1	9,8	10,2	1,2	1,9	0,1
	<b>Max</b>	1210	7,6	70,4	7,4	2,6	3,7	0,3
	<b>Moyenne</b>	583	3,8	15,6	7,5	1,9	2,7	0,2
	<b>Ecart-type</b>	344	1,6	4,0	2,1	0,4	0,8	0,1
Moselle Aval	févr-07	212000	3,9	8,7	5,6	1,0	4,	0,8
	mars-07	196000	3,9	6,6	5,6	1,0	4,7	0,8
	avr-07	93300	4,4	8,7	3,6	1,3	2,7	0,1
	mai-07	86500	5,3	13,0	5,2	1,5	2,7	0,3
	juin-07	73700	7,2	6,7	6,7	1,7	2,8	0,2
	sept-07	53200	7,9	11,4	6,3	2,1	2,7	0,2
	sept-08	331000	6,2	9,9	4,4	1,9	4,5	0,2
	<b>Min</b>	53200	3,9	6,6	3,6	1,0	2,7	0,1
	<b>Max</b>	212000	7,9	11,2	6,7	2,1	4,7	0,78
	<b>Moyenne</b>	138950	5,7	8,3	5,5	1,5	3,1	0,3
<b>Ecart-type</b>	106380	1,7	1,9	1,2	0,4	0,9	0,3	

Tableau 14 : Concentrations en éléments traces au niveau de la confluence Fensch-Moselle en 2007 et septembre 2008.

De façon à appréhender l'influence de la localisation dans la Moselle aval du point d'échantillonnage, la Figure 72 présente pour les éléments majeurs et les traces les concentrations mesurées aux trois points définis précédemment. La localisation semble avoir peu d'influence, ce qui suggère que la distance à la confluence est le facteur majoritaire contrôlant les teneurs des éléments, ce qui apparaît surprenant.

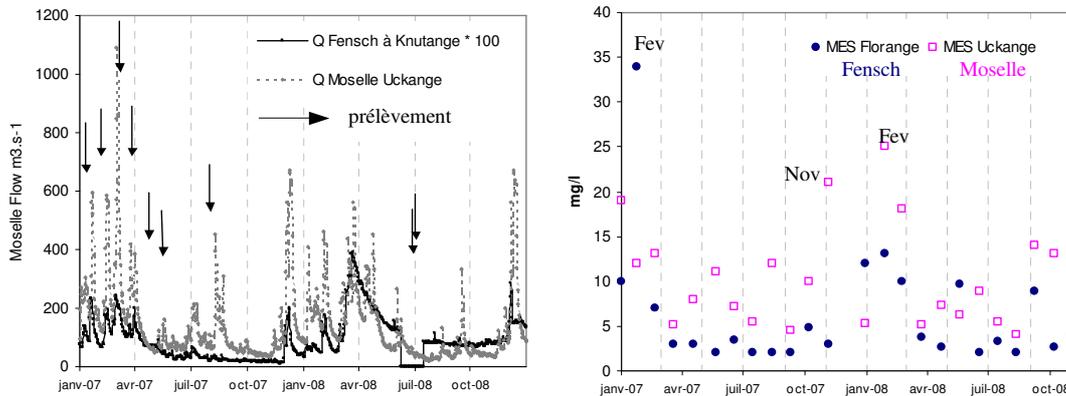


**Figure 72 : Concentrations en éléments majeurs et traces des échantillons d'eau prélevés à différents endroits en aval de la confluence, sur la Moselle en juin 2007.**

#### IV. Caractéristiques des MES

##### 1. Débits et MES

D'après les données journalières collectées par l'Agence de l'Eau Rhin-Meuse au niveau des stations « Uckange » et « Florange » pour la période 2007-2008 (Figure 73), les valeurs de débit instantané pour la Moselle et la Fensch montrent une grande variabilité dans le temps, traduisant l'alternance d'épisodes de crues et d'étiages. Les valeurs de débit de la Moselle s'étendent de 19,6 m<sup>3</sup>/s à 1090 m<sup>3</sup>/s. Les valeurs maximales de débit correspondent globalement aux maxima des valeurs de charge particulaire, qui oscillent entre 4 et 34 mg/L.



**Figure 73 : Comparaison des débits instantanés (2007-2008) et charges mensuelles en MES moyennées (2007-2008) des rivières Fensch (stations Florange et Knutange) et Moselle (stations Uckange, données SIERM).**

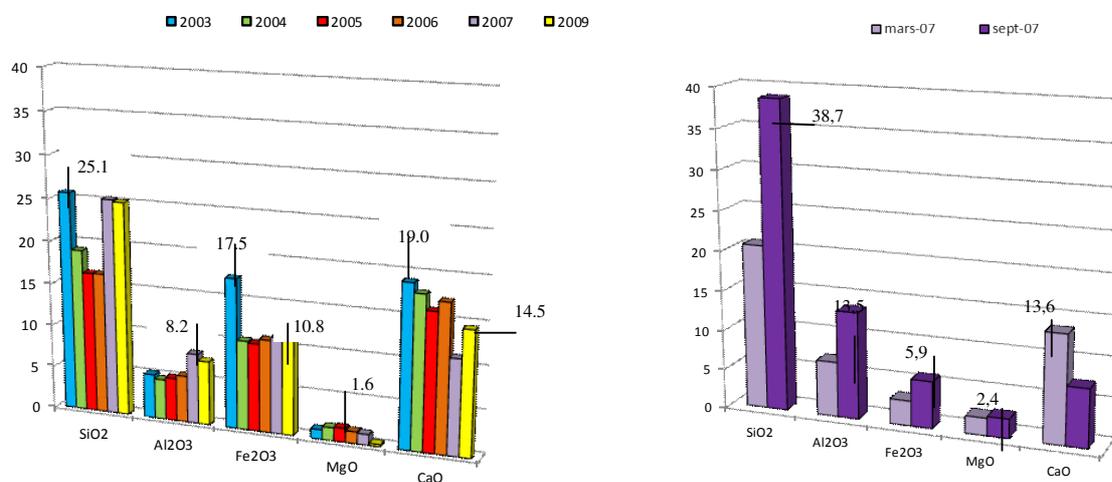
La Figure 73 révèle des différences importantes entre les débits de la Moselle et de la Fensch, le débit de la Moselle étant environ 100 fois plus élevé que celui de la Fensch. Les épisodes de crues des deux rivières sont souvent en phase, bien que les mesures mensuelles des concentrations en MES ne permettent pas de détecter précisément les maxima.

Dans le cas de la Fensch, le rythme d'envoyage des galeries a aussi un impact important sur les teneurs en MES et en éléments traces. Le rythme d'envoyage est décalé par rapport aux évènements de précipitations étant donné le temps de résidence de l'eau dans le substrat. En effet, lors d'une période d'envoyage, les eaux de la Fensch sont diluées. On observe alors une diminution de la charge particulaire et des teneurs en éléments traces. Alors que lors d'une crue, les phénomènes de ruissellement et de remobilisation entraînent une remise en suspension des MES. Ensuite, nous pouvons aussi observer qu'en période de crue, la charge apportée par la Fensch n'a pas ou peu d'effet sur celle de la Moselle. A contrario, en période d'étiage (ex : en juin 2007), la charge de la Fensch est beaucoup plus importante que celle de la Moselle et entraîne une augmentation de la charge sur le point en aval de la confluence Fensch-Moselle.

## 2. Composition chimique des MES

### a) Eléments majeurs

Des analyses chimiques des MES de la Fensch avaient été effectuées lors des campagnes 2003-2005. Nous avons dans le cadre de notre étude pu mesurer les teneurs uniquement sur deux prélèvements pour lesquels les quantités de matières en suspension étaient suffisantes. Il s'agit de prélèvements réalisés en novembre 2006 et mars 2009. Dans le cas de la Moselle amont, seuls deux échantillons ont pu être étudiés par analyse chimique. Il s'agit d'échantillons prélevés en mars 2007 et en septembre 2007. Même si nous ne disposons pas strictement des mêmes points de prélèvements que ceux définis dans les paragraphes précédents, il est tout de même pertinent de présenter ici les résultats de ces analyses (Figure 5). Les teneurs en éléments majeurs varient assez fortement d'un prélèvement à l'autre (Figure 5). Toutefois, des différences marquées entre MES de la Moselle amont et de la Fensch peuvent être observées. Dans le cas de la Moselle, la chimie des majeurs est dominée par le silicium, l'aluminium et le calcium. Par contraste, les MES de la Fensch sont moins riches en silicium et aluminium, mais présentent des teneurs très élevées en fer.



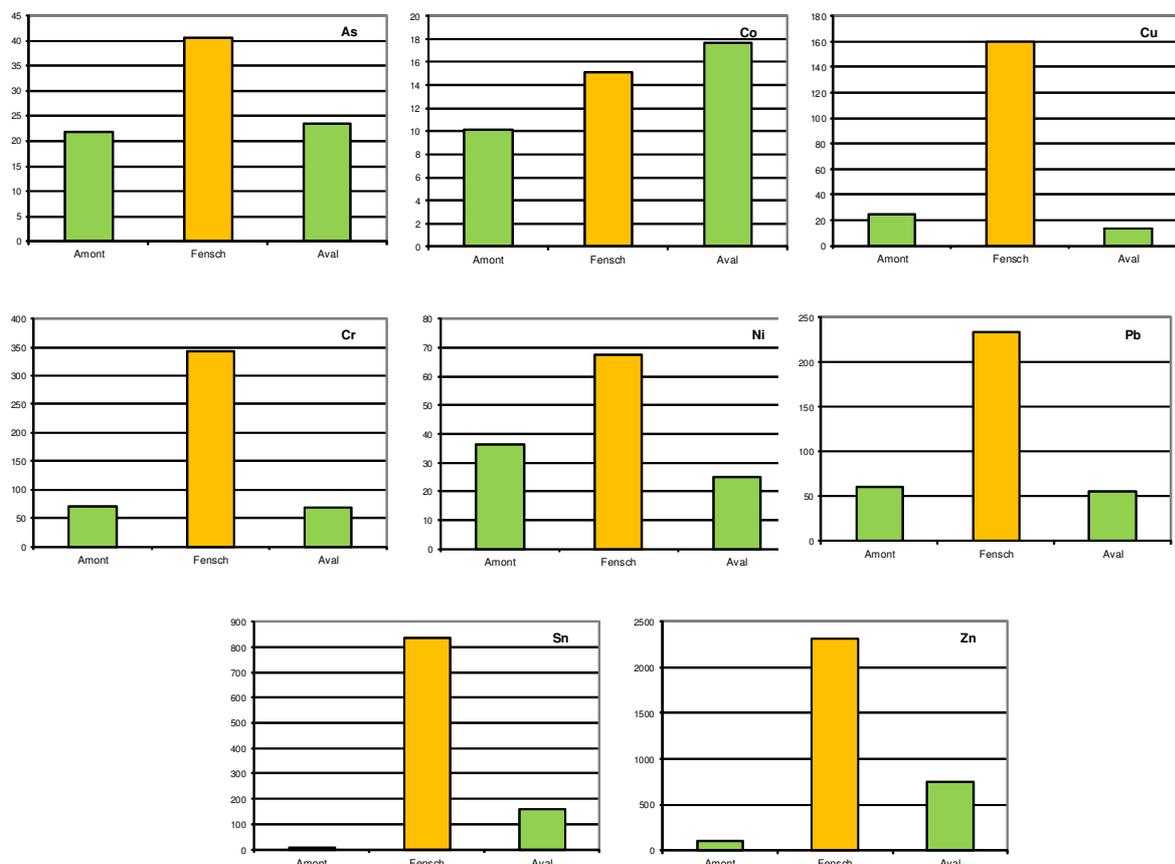
**Figure 74 : Eléments majeurs des MES A : de la Fensch (gauche), de 2003 à 2009 et B : de la Moselle amont (droite) en mars 2007 et septembre 2007.**

## b) Eléments traces

En ce qui concerne les contenus des MES en éléments traces, la seule situation pour laquelle nous disposons d'analyses aux trois points de prélèvements définis précédemment correspond à des échantillons recueillis en juin et juillet 2005. La Figure 75 présente les teneurs en éléments traces de ces échantillons. Dans tous les cas, les MES sont relativement chargées en éléments traces métalliques (ETM). Ceci est confirmé dans le cas de la Fensch par des données du SIERM (Tableau 15) sur les contenus en ETM des MES de la Fensch sur la période 1999-2009. De plus la variabilité modérée des teneurs permet de penser que les conclusions que nous tirerons à partir des mesures faites en juin et juillet 2005 peuvent être étendues à d'autres périodes.

mg/kg	<b>As</b>	<b>Cr</b>	<b>Cu</b>	<b>Ni</b>	<b>Pb</b>	<b>Zn</b>
Moyenne MES 1999-2007	25 ± 11	208 ± 132	116 ± 45	49 ± 18	145 ± 61	1715 ± 830
MES 2005	32,35 ± 2,82	236,8 ± 52	159 ± 93	454,15 ± 47	549,11 ± 530	5766,5 ± 2247
MES 2006	30,35	190,4	295,7	49,82	179,4	2147
MES 2007	50,1	236,1	177,3	74,47	217,2	1992
MES 2009	39,08	436,9	219,5	62,36	238	2927

**Tableau 15 : Teneurs en éléments traces des MES (mg/kg) de la Fensch : données SIERM 1999-2007 et résultats obtenus entre 2005 et 2009.**

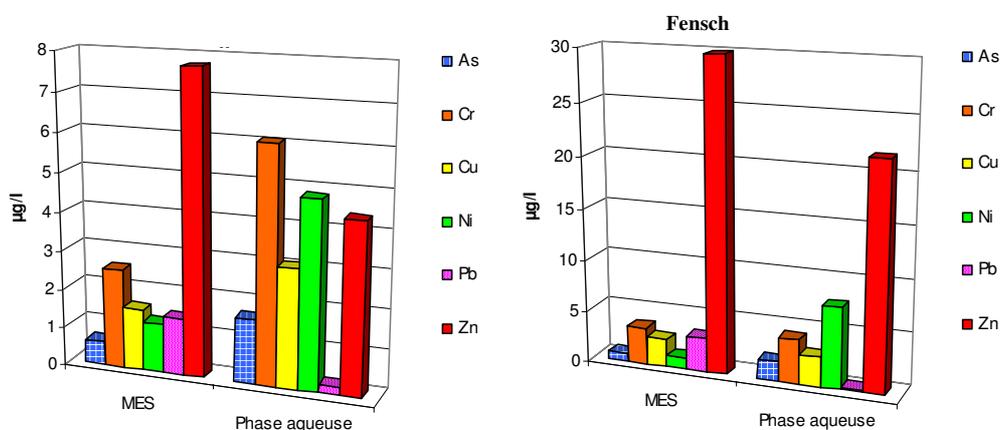


**Figure 75 : Concentrations en éléments traces (mg/kg) dans les MES au niveau de la confluence Fensch-Moselle en 2005.**

La Figure 75 montre que les MES de la Fensch sont plus chargées en ETM que celles de la Moselle amont. Pour certains métaux tels que l'arsenic, le cobalt et le nickel, le facteur de concentration est de l'ordre de 2. Pour l'étain et le zinc, les différences sont beaucoup plus marquées avec des facteurs de concentration respectifs de 100 et de 20. Les autres métaux analysés (Cr, Cu, Pb) présentent des situations intermédiaires avec des facteurs de concentration autour de 5. En accord avec ces résultats, l'influence de la Fensch sur la composition des MES de la Moselle aval est particulièrement marquée dans le cas de l'étain et du zinc.

Ces données permettent également d'évaluer la distribution des ETM entre la phase aqueuse et particulaire. Par un simple calcul de conversion et en prenant une teneur moyenne de MES égale à 30 mg/L (données moyennées par rapport à la charge pesée sur les filtres membranes lors des prélèvements), nous pouvons comparer les teneurs en ETM dans la phase aqueuse et dans les

MES (Figure 76). Il apparaît que le Zn et le Pb sont majoritairement concentrés dans les matières en suspension. On peut raisonnablement penser qu'une situation similaire serait observée pour l'étain même si celui-ci n'a pas été dosé dans les eaux. Les autres éléments, sont « en moyenne » majoritaires dans la phase aqueuse. La répartition des éléments traces entre les compartiments colloïdal, particulaire et dissous a fait l'objet de plusieurs études. En aval de la rivière Po, en Italie, les concentrations en ETM sont du même ordre dans le dissous et dans le particulaire (Davide et al., 2003) dans les conditions normales d'écoulement. Davide montre toutefois une affinité de certains métaux (Pb et Cr) pour les MES. Ran et al. (2000), lors d'une étude sur le fractionnement et la composition des MES et colloïdes dans la rivière Namoi montrent une augmentation de certains teneurs en ETM (Zn et Cu), avec la diminution de la taille des particules, soulignant ainsi l'importance de la fraction colloïdale. Une étude du fleuve Adige en Italie a révélé une augmentation des contaminants dans les MES. Celle-ci se propage vers les sédiments de fond, en particulier pour des conditions de faible charge solide ((Douglas et al., 1993) et références incluses).



**Figure 76 : Concentrations, aux points Moselle amont et Fensch, des teneurs en éléments traces métalliques (µg/l) transportées par la phase aqueuse et particulaire, en prenant la valeur moyenne sur 2007 pour les MES (30 mg/L pour le point «Moselle amont» et 15 mg/L pour le point Fensch).**

Plusieurs études, sur le transport des éléments traces dans les MES, ont été réalisées au sein de rivières et affluents traversant des terrains miniers (Elbaz-Poulichet et al., 1999; Maurice-Bourgoin et al., 1999). Ces études ont, d'une part, montré l'importance des processus

---

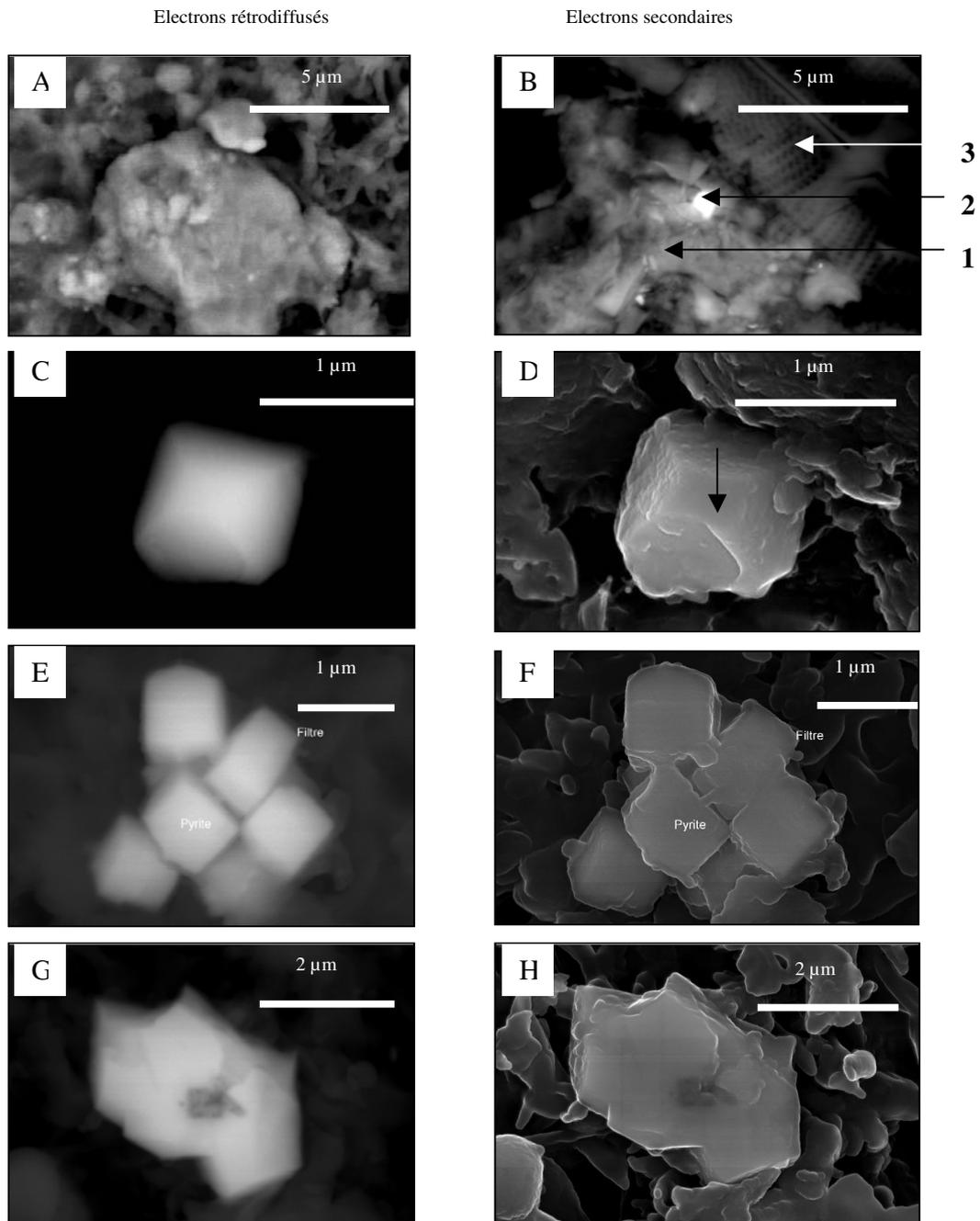
géochimiques et des facteurs anthropiques (domestiques, industriels) dans la composition chimique des MES, et d'autre part, le rôle important des MES dans le transport des métaux, essentiellement par adsorption des éléments traces sur les oxydes Al/ Fe / Mn ainsi que sur la matière organique et les carbonates. Le rôle crucial des MES dans le transport des métaux notamment l'étain, le zinc et le plomb est également mis en évidence dans notre étude. De manière à mieux comprendre les processus de transport au niveau de la confluence (transport de MES et/ou adsorption des métaux présents sur les MES en provenance de la Fensch), il est crucial d'effectuer des analyses microscopiques des MES dans les eaux de la Fensch et de la Moselle en combinant microscopie électronique et microspectrométrie infrarouge.

### 3. Etude minéralogique des MES (MET-MEB)

#### a) Moselle Amont :

##### ➤ Analyses par Microscopie Electronique à Balayage

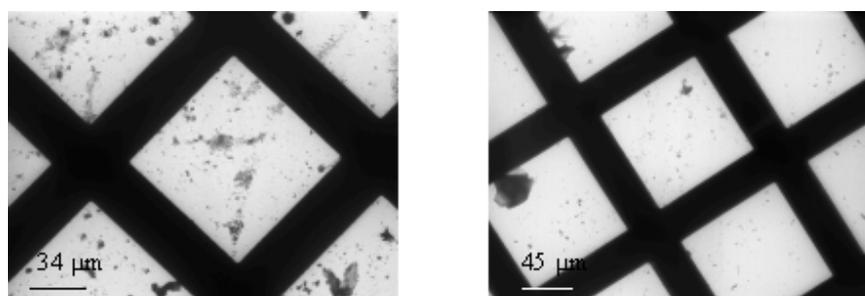
Les échantillons analysés correspondent aux campagnes de prélèvement d'avril 2007 et de juin 2007. L'ensemble des particules de taille inférieure à quelques microns est observé. La Figure 10 présente quelques micrographies typiques des espèces principales observées dans la Moselle amont. Les phases observées majoritairement sont des diatomées et des agrégats argileux composés de smectites ou de kaolinites sur lesquels ont précipité des sels de différentes sortes : NaCl, CaCO<sub>3</sub>,... (Figure 77A, B). On observe également très fréquemment sur ces agrégats des feldspaths, du quartz et de la calcite. Des phosphates et des oxyhydroxydes de fer (Figure 77B, C, D) sont aussi trouvés. De nombreuses particules de sulfure (Figure 77E, F) sont également observées, notamment de la pyrite. Plusieurs types de phosphates sont régulièrement observés (Figure 77G et 9H) notamment des phosphates de thorium, d'aluminium et de baryum plus nombreux sur le prélèvement d'avril 2007. La présence d'ETM est plus fréquente sur le prélèvement de juin 2007, réalisé pour un faible débit (Tableau 12). Les ETM sont dans tous les cas majoritairement associés aux oxyhydroxydes de fer et aux sulfures, mais sont également présents associés aux agrégats argileux et aux phosphates.



**Figure 77 : Microscopie électronique à Balayage : particules en suspension de la Moselle Amont. A et B : Agrégats argileux. 1 : Kaolinite, 2 : Phosphates de terres rares et oxyde de fer, 3 : diatomée. C et D : Mélange illite, oxyde de fer porteurs de Zn et Cr. E et F : Sulfure de Fer. G et H : Phosphates d'Aluminium et sulfures de Baryum.**

➤ Analyses par microscopie électronique en transmission

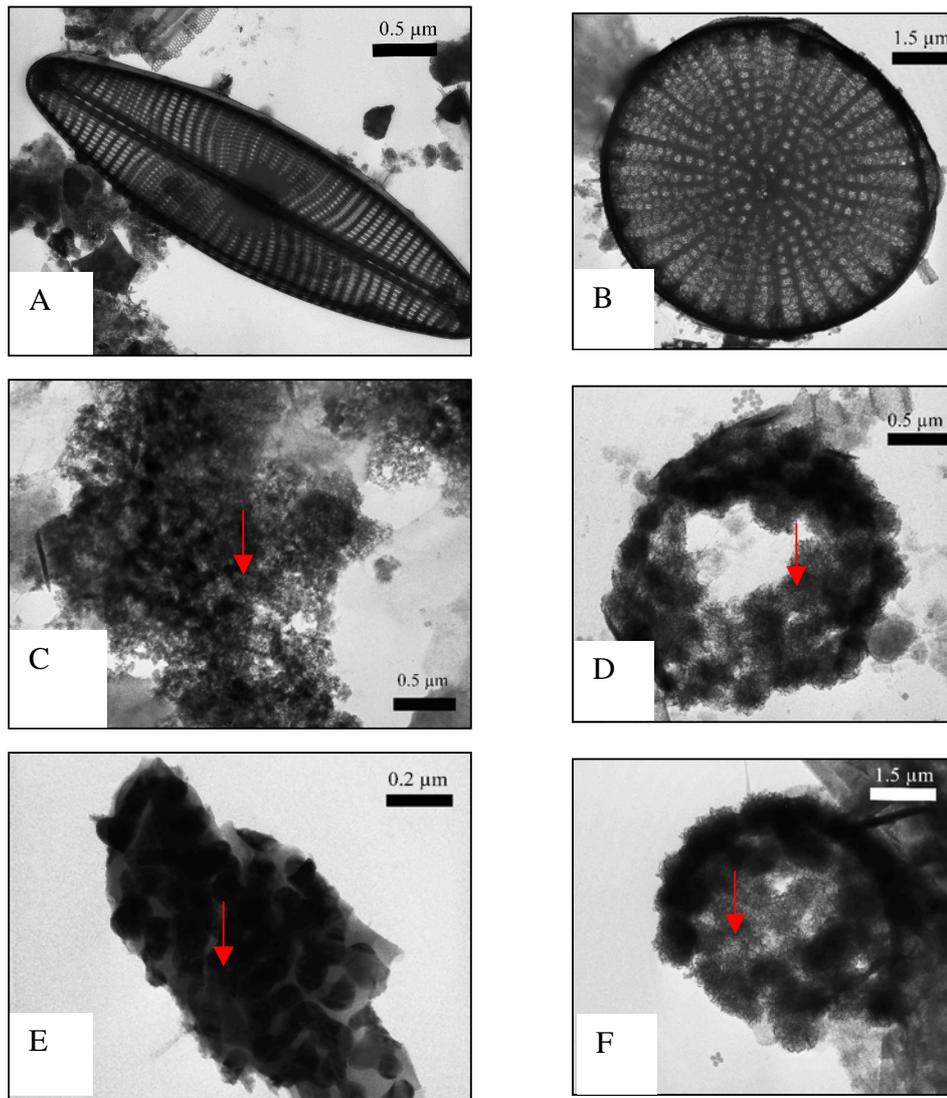
De façon à éventuellement pouvoir analyser la répartition des ETM dans les MES en fonction de la taille de celles-ci, les études microscopiques sur la confluence Fensch-Moselle se sont basées sur des expériences d'ultrafiltration. Dans le cadre de notre étude, l'ultrafiltration a été réalisée en cascade en faisant passer les échantillons de MES préalablement concentrés par ultracentrifugation, successivement sur des membranes céramiques à seuil de coupure 500nm, puis 20 nm. Le mode filtration tangentielle a été utilisé car il permet de minimiser l'agrégation des colloïdes qui se produit pendant le stockage de l'échantillon et sur la surface des membranes (Buffle et al., 1992). Deux échantillons sont ensuite récoltés sur des grilles pour les analyses au MET. Le premier échantillon correspond à l'ensemble des MES de taille inférieure à quelques microns. Le deuxième correspond à la fraction 500-20 nm soit le rétentat de la seconde ultrafiltration. La Figure 78 présente pour un échantillon de MES typique les grilles de MET résultant de ces traitements. On observe de façon logique une plus forte concentration de particules sur la première grille et une taille moyenne de particules plus faible sur la seconde grille.



**Figure 78 : Répartition des particules sur une grille MET. A : Ensemble des MES de taille inférieure à quelques microns. B : Fraction 20nm-500nm.**

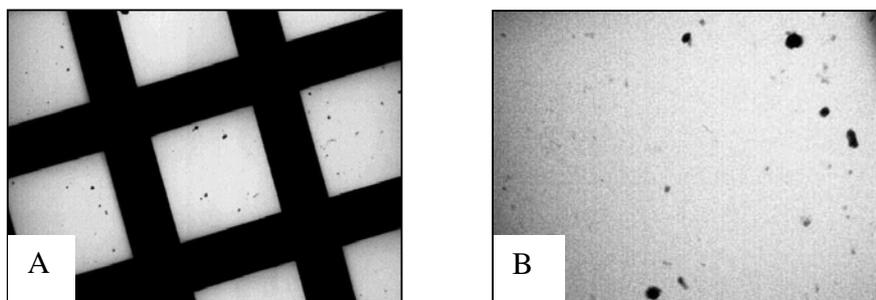
L'observation au MET de la fraction totale du prélèvement d'avril 2007 révèle les mêmes tendances que les analyses réalisées au MEB. On observe en effet de très nombreux squelettes siliceux d'algues unicellulaires et de diatomées (Figure 79A, B), du quartz, des feldspaths, de la calcite et de très nombreux agrégats argileux associés à des oxyhydroxydes de fer de petite taille (Figure 79C). Les oxyhydroxydes de fer sont également souvent associés à des phosphates (Figure 79D) et à d'autres oxydes ; notamment de Mn (Figure 79E). La présence de calcium sur certains agrégats Figure 79 (F) pourrait indiquer la présence de minéraux carbonatés. Par rapport

aux analyses MEB, peu de sulfures ont été observés. Les ETM sont principalement associés aux oxy-hydroxydes de fer. On peut toutefois signaler la présence de rares particules métalliques pures, notamment de l'acier inox.



**Figure 79 : Microscopie électronique à transmission : particules en suspension de la Moselle Amont sur les MES. A : Agrégats d'argiles et diatomée *Navicula lanceolata* ou *reinhardtii*. B : diatomée *Stephanodiscus neoastraea*. C: Association oxyde de fer – argile – phosphate de calcium- Cr – Sn. D : Association oxyde de fer - phosphates de calcium – Zn. E et F: Association oxydes mixtes de Mn –Fe et Calcite.**

La Figure 80 présente une vue générale de grilles de MET obtenues à partir de la fraction 20-500 nm. Relativement peu de particules sont observées.



**Figure 80 : Microscopie électronique à transmission : particules en suspension de la Moselle Amont sur la fraction 500-20 nm. A : Vue d'ensemble de la grille (grandissement 220). B: Zoom.**

En termes de minéraux, cette fraction est largement dominée par les phyllosilicates (Illite, muscovite, smectite) et les oxydes de fer. Quelques grains autres (phosphates, oxyde d'étain) sont parfois observés. Les ETM sont principalement associés aux oxyhydroxydes de fer qui sont eux-mêmes généralement associés à des minéraux argileux. Les teneurs en ETM peuvent dans certains cas être très élevées jusqu'à 20% pour le chrome ou le nickel. En règle générale, en termes de porteurs d'ETM, peu de différences sont observées sur la fraction plus fine, à l'exception de l'absence de particules purement métalliques.

#### ✓ Microspectroscopie infrarouge

L'utilisation de la microspectroscopie infrarouge permet de raffiner quelques attributions minéralogiques ainsi que d'obtenir quelques informations sur la nature des matières organiques associées au MES, information difficile à obtenir par microscopie électronique. La Figure 81 présente les spectres infrarouge obtenus sur 4 particules de MES différentes, issues d'un prélèvement effectué en mai 2007.

En termes de signatures minérales, on observe dans tous les cas la présence de phyllosilicates. Dans certains cas, la présence de kaolinite est mise en évidence par des bandes fines d'élongation des hydroxyles à  $3696$  et  $3619\text{ cm}^{-1}$  associées aux vibrations Al-OH-Al de la couche octaédrique

à  $915\text{ cm}^{-1}$  (van Olphen et Fripiat, 1979). Les massifs autour de  $3450\text{ cm}^{-1}$  et de  $1100\text{ cm}^{-1}$  peuvent également indiquer la présence de phyllosilicates (bandes de l'eau d'hydratation pour les smectites notamment et des vibrations Si-O-Si). Les autres minéraux identifiés sur ces spectres sont les carbonates avec une bande assez large généralement comprise entre  $1420$  et  $1470\text{ cm}^{-1}$  (Painter et al., 1985). Le quartz, quant à lui, se caractérise par un doublet de deux bandes de vibrations très fines à  $750$  et  $800\text{ cm}^{-1}$  (Lartiges et al., 2001; Kovac et al., 2005; Montargès-Pelletier et al., 2007).

La présence de matière organique est également détectée en FTIR. On retrouve notamment les bandes d'élongation des groupements aliphatiques  $-\text{CH}_2$  et  $-\text{CH}_3$  dans la zone  $2800-3000\text{ cm}^{-1}$ . Leur intensité varie suivant les particules analysées, ce qui montre que les quantités de matières organiques associées aux particules minérales sont très variables.

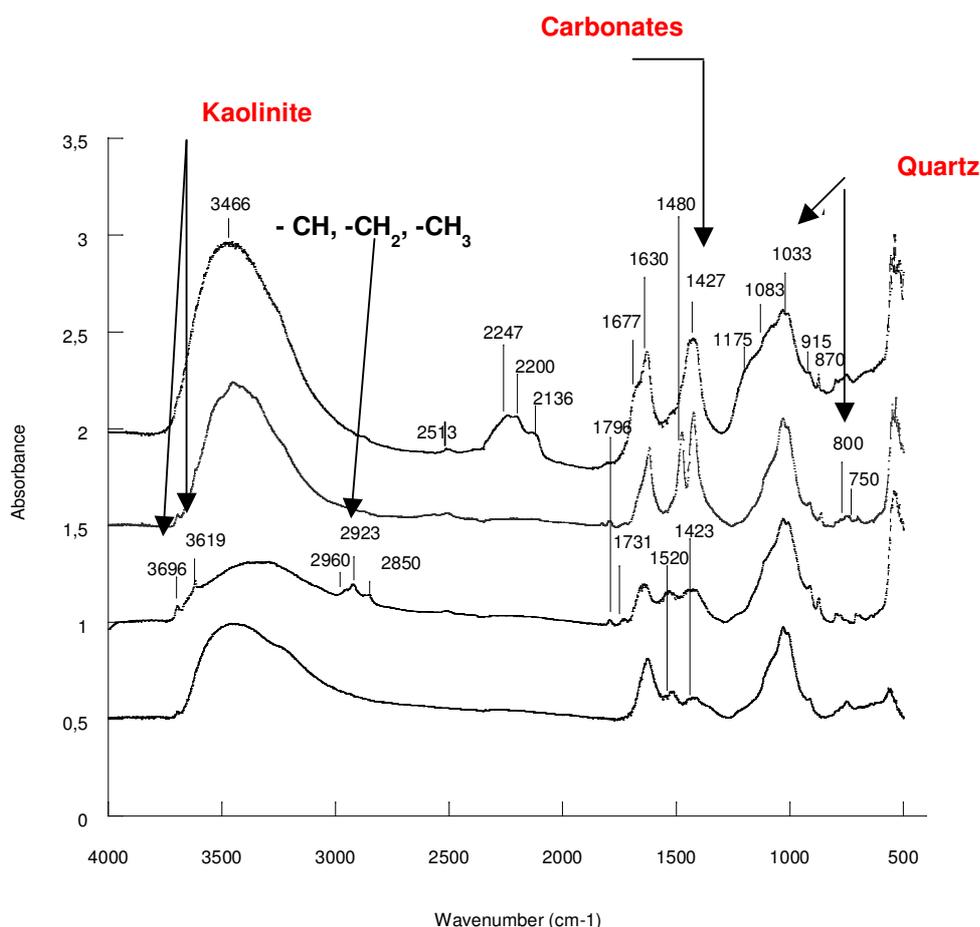


Figure 81 : Spectres FTIR des MES de la Moselle en amont de la Fensch en mai 2007.

- le massif à  $1630\text{ cm}^{-1}$  pourrait correspondre à la somme de 2 vibrations  $\nu\text{C}=\text{O}$  (Wojtkowiak et Chabanel, 1977) et  $\nu\text{C}=\text{C}$  (Guo et Bustin, 1998; Gallé et al., 2004). Il pourrait également être attribué aux vibrations de déformations de l'eau d'hydratation (des smectites notamment).
- la bande à  $1520\text{ cm}^{-1}$  pourrait correspondre à une bande de déformation  $\delta\text{C}-\text{N}$  des amides (Garnier, 2005). Elle pourrait aussi correspondre à des hydrogénocarbonates.
- les bandes  $2247$ ,  $2200$  et  $2136\text{ cm}^{-1}$  pourraient correspondre aux vibrations  $\text{C}\equiv\text{N}$  des nitriles ( $2230\text{-}2215\text{ cm}^{-1}$ ) et des alcynes ( $2140\text{-}2100\text{ cm}^{-1}$ ) (Wojtkowiak et al., 1977).
- les bandes comprises entre  $1100$  et  $1000\text{ cm}^{-1}$  pourraient contenir outre les vibrations  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$  des signatures des éthers aliphatiques et des alcools (Painter et al., 1985).

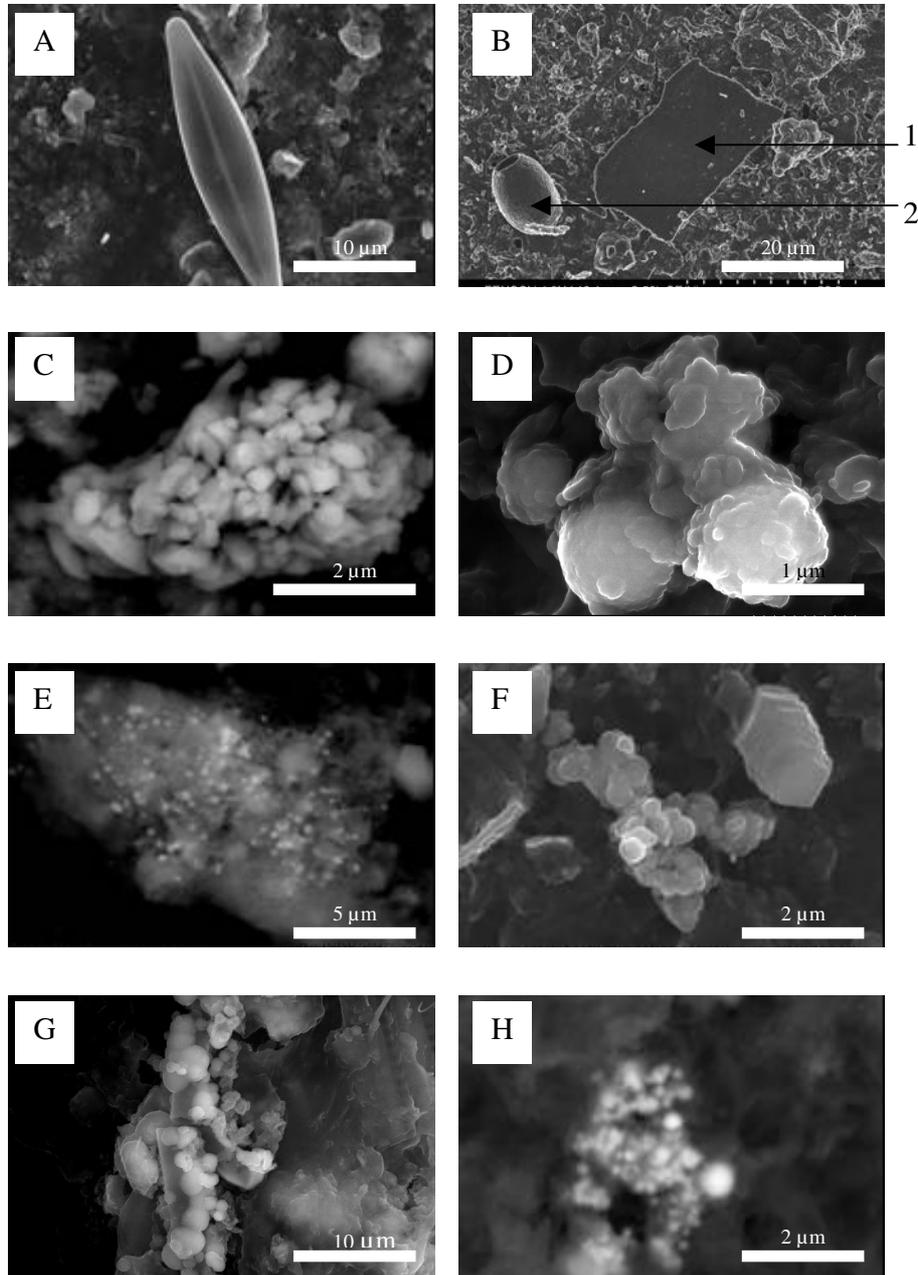
Les MES de la Moselle, en amont de la confluence, présentent donc majoritairement des phases argileuses, du quartz, de la calcite et des oxy(hydro)xydes de fer. Les teneurs en ETM et en matière organique restent modestes. Les ETM sont très majoritairement associées aux phases porteuses de fer. Dans la fraction la plus grossière, quelques particules métalliques sont également présentes.

#### b) La Fensch

##### ➤ Analyses par Microscopie Electronique à Balayage

La Figure 82 présente plusieurs clichés obtenus sur les MES de la Fensch prélevées en février, avril, juin et septembre 2007. Comme dans le cas de la Moselle amont, on observe de nombreux débris d'origine biologique, tels que des diatomées (Figure 13A). Une amibe a même été observée (Figure 13B2). Plusieurs particules de calcite (Figure 13C) sont observées. En contraste avec ce qui était observé dans les MES de la Moselle amont, on observe, en plus de nombreux agrégats minéraux argiles, des oxyhydroxydes de fer, des oxydes de fer de forme diverses (Figure 13D). Les concentrations en ETM sont élevées. Dans certains cas, on peut remarquer la présence de particules métalliques de nickel (Figure 13B-1) ou de cuivre, de particules d'oxydes métalliques tels que  $\text{SnO}_2$  (Figure 13G) ainsi que des sulfures de fer et des sulfures mixtes Fe-Zn. Les oxyhydroxydes de fer, comme dans le cas de la Moselle amont sont systématiquement porteurs d'ETM, notamment le zinc (Figure 13H) ou l'étain (Figure 13 E). Quelques phosphates associés à des oxyhydroxydes de fer sont également parfois observés (Figure 13F). Les tendances

sur ces échantillons sont en accord avec ce qui avait été présenté dans la partie IV sur le linéaire de la Fensch.



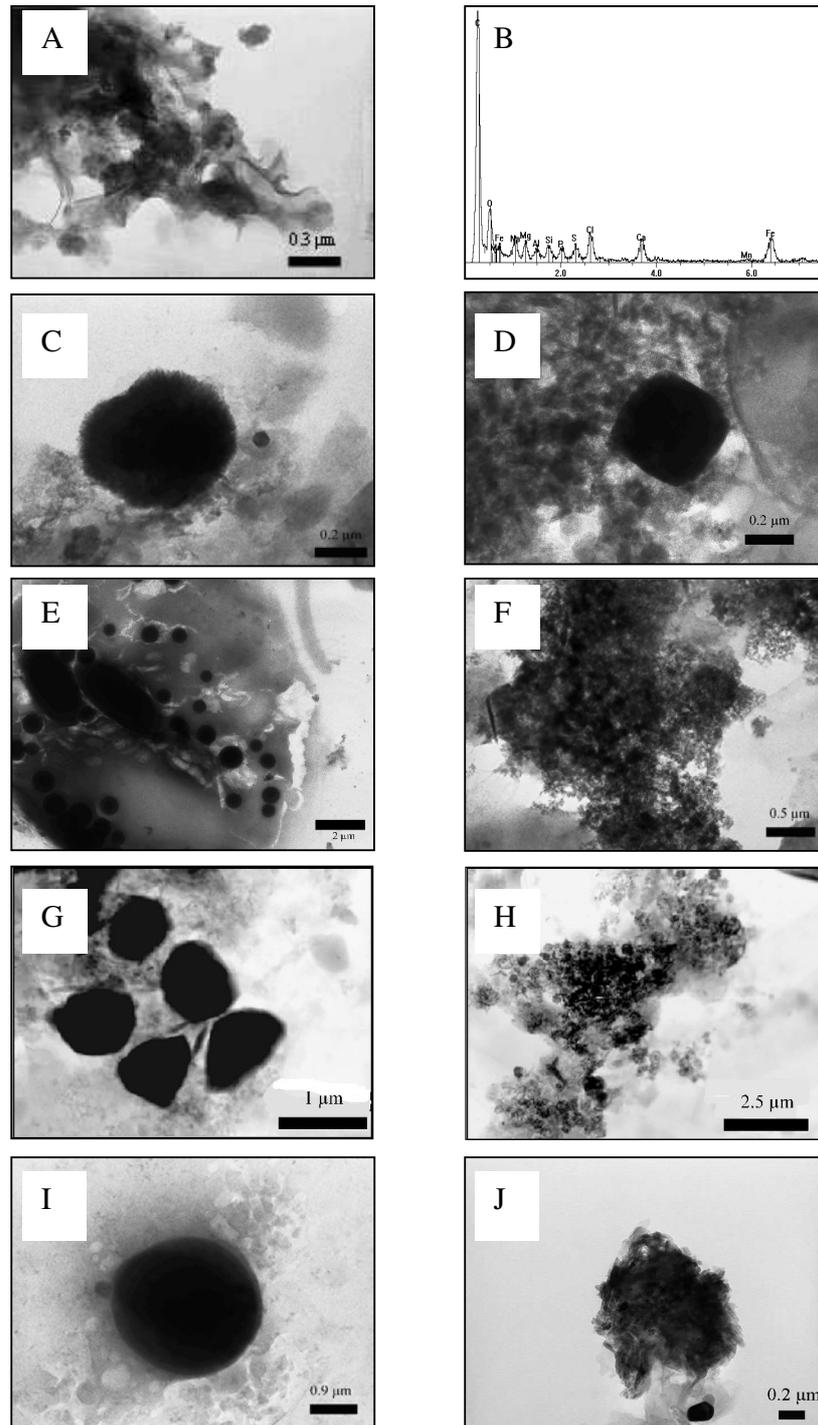
**Figure 82 : Microscopie électronique à Balayage : particules en suspension de la Fensch. A : Diatomée. B : 1 : nickel – argile, 2 : amibe avec une coque chitineuse : les thécamoebien comme Diffugia. C: Calcites. D: Oxyde de fer. E : Mélange oxyde fer –smectite-Sn. F : Mélange oxyde de fer – phosphates de calcium - illite. G : SnO<sub>2</sub>. H : Oxyde de Fe – smectite - Zn.**

---

➤ Analyses par microscopie électronique en transmission

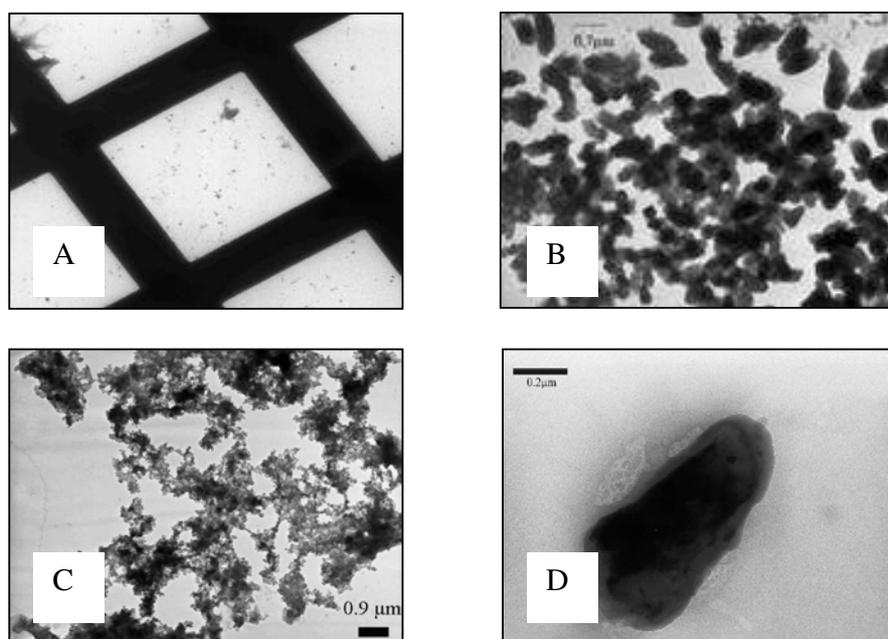
La figure 14 présente quelques micrographies typiques obtenues sur les fractions totales des prélèvements réalisés de mars à juin 2007 et en septembre 2007 et 2008. Toutes les analyses EDX révèlent un fond minéralogique permanent composé d'argiles, de matière organique, d'oxydes de fer, de sulfates et de phosphates de calcium (Figure 83A et B).

Les oxydes de fer sont quasiment ubiquistes et aucun des spectres associés aux micrographies ne présente de teneur en fer inférieure à 2%. Ils sont de forme arrondie (Figure 83C, I) et de taille micrométrique ou sub-micrométrique. En accord avec les données obtenues au MEB, on distingue également des particules d'oxyde d'étain (Figure 83D), quelques phosphates (Figure 83E) et des sulfures de fer et de fer-zinc (Figure 83G,H) de petite taille (quelques centaines de nanomètres). Les teneurs en ETM sont élevées et outre des particules métalliques pures, ils sont systématiquement associés aux oxydes (Figure 83Det I) ou aux oxyhydroxydes de fer eux-mêmes associés aux argiles (Figure 83Det J).

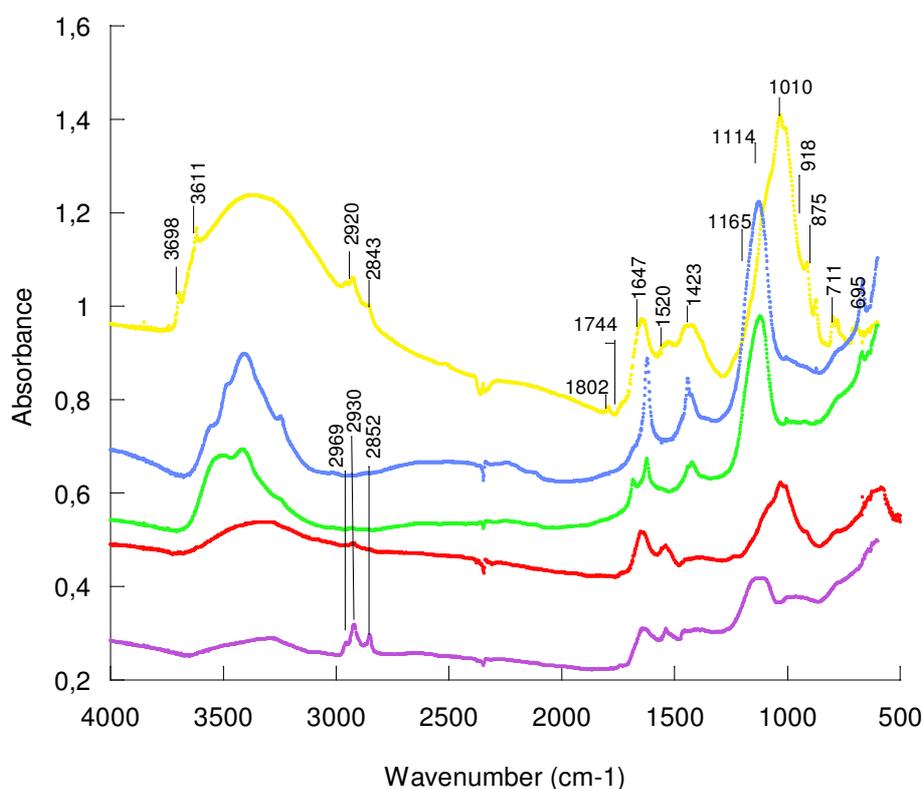


**Figure 83 : Microscopie électronique à transmission : particules en suspension de la Fensch sur la fraction particulaire. A et B: Matière organique. C : Oxyde de Fe. D : Oxyde de Fe – Sn. E : phosphates de calcium. F : Sulfates de calcium. G : Pyrite. H: (Fe, Zn)S. I: Oxyde mixte Fe- Mn et Zn. J: Mélange smectite - oxyde de fer - Zn-Pb-Cr.**

La Figure 84 présente quelques données obtenues par MET sur la fraction 20-500 nm obtenue par ultrafiltration sur les prélèvements effectués en janvier, février, mars et septembre 2007. La Figure 84A, montre la vue d'ensemble de la grille analysée en mars 2007. Les quantités de particules sont relativement faibles. En termes de minéralogie, on retrouve les mêmes tendances que sur la fraction totale. On observe toutefois plus de matière organique (Figure 84B), d'hydrocarbures (Figure 84C) et de nombreux éléments métalliques sous forme isolée ou sous forme d'agrégats métalliques (Figure 84D).



**Figure 84 : Microscopie électronique à transmission : particules en suspension 500-20 nm de la Fensch. A : Vue d'ensemble de la grille analysée en février 2007 (grandissement 220). B : Matière organique. C : Hydrocarbures. D : Agrégat métallique de Cu-Zn-Ni.**

✓ Microspectroscopie infrarouge

**Figure 85 : Spectres FTIR des MES de la Fensch en avril, mai, juin 2007 et septembre 2008.**

Les spectres IR montrent des variations significatives (Figure 85). Les trois spectres supérieurs sont typiques de signatures organo-minérales. On identifie notamment les bandes d'élongation des OH de la kaolinite (vibration O-H à  $3698\text{ cm}^{-1}$ ), des Si-O-Si des phyllosilicates Si-O à  $1165$ ,  $1114$ ,  $1030$  et  $1010\text{ cm}^{-1}$  et celles des Si-O-Al ou Al-O-Al à  $914\text{ cm}^{-1}$  (van Olphen et al., 1979). Des bandes correspondant à la présence de carbonates sont également visibles sur le spectre supérieur. Quelques signaux correspondant à des matières organiques sont également présents sur ces spectres, notamment des bandes d'élongation des groupements alkyls dans la région  $2800\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ .

Les deux spectres inférieurs apparaissent en contraste, dominés par la matière organique ce qui se manifeste en particulier par l'importance des bandes d'élongation des groupements alkyls dans la région  $2800\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ . La fenêtre  $1800\text{ - }1500\text{ cm}^{-1}$  est dominée par les bandes amides I et II des

protéines et des peptides. La fenêtre comprise entre 1200 et 1000  $\text{cm}^{-1}$  est une région dominée par les absorptions -OH, C=O des cétones ou des aldéhydes caractéristiques des polysaccharides. L'allure générale de ces spectres est très similaire à celles observées sur des boues de station d'épuration (Garnier, 2005). On peut donc penser que les particules analysées sur ces deux spectres révèlent une activité biologique intense liée aux rejets de la STEP de Florange dans la Fensch, juste avant le siphon.

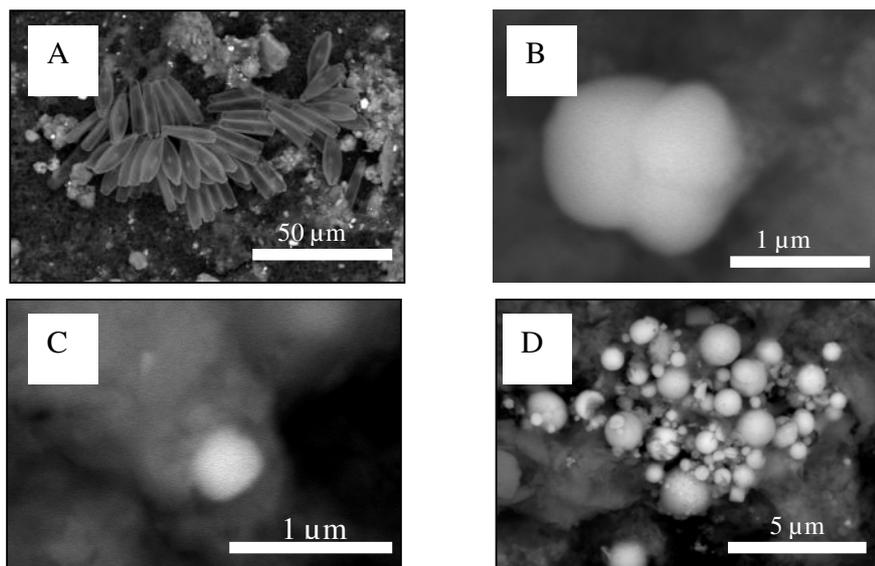
L'ensemble des analyses réalisées sur les MES de la Fensch en amont de la confluence avec la Moselle révèle des différences marquées entre MES de la Moselle et MES de la Fensch même si les MES des deux rivières présentent des carbonates, du quartz, des phosphates et de nombreux agrégats argiles/oxyhydroxydes de fer, ces derniers étant des porteurs significatifs d'ETM. Les caractéristiques distinctives des MES de la Fensch sont principalement liées à la présence ubiquiste d'oxydes de fer micrométriques très fréquemment associés à des ETM. Par ailleurs, les MES de la Fensch sont riches en particules d'oxyde d'étain et en particules métalliques de métaux purs ou d'alliages de métaux. Finalement, en raison notamment de la présence en amont de la confluence d'une station d'épuration, la teneur en matière organique des MES de la Fensch est significativement supérieure à celle de la Moselle amont.

#### c) Moselle aval

##### ✓ Analyses par Microscopie Electronique à Balayage

La Figure 17 présente quelques images obtenues par MEB sur les MES de la Moselle aval pour des prélèvements effectués en février, avril, juin et septembre 2007. On ne s'intéresse ici qu'à des micrographies présentant des différences marquées avec la Moselle amont (Figure 10) sachant que le même type de phases que celles décrites pour la Moselle amont sont également présentes. On observe en aval de nombreuses diatomées en forme de tube qu'on n'observait pas ou très peu sur l'échantillon «Moselle amont». (Figure 86A). La raison de la présence de tels organismes n'est pas comprise à l'heure actuelle. Par ailleurs on observe la présence fréquente de particules d'oxydes de fer ( Figures 17, B, C, D). La morphologie de celles-ci, très nette sur la Figure 17D est très similaire à celle des particules d'oxyde de fer observées dans la Fensch. Par ailleurs, les MES aval sont largement enrichies en étain. La résolution spatiale de l'analyse ne permet

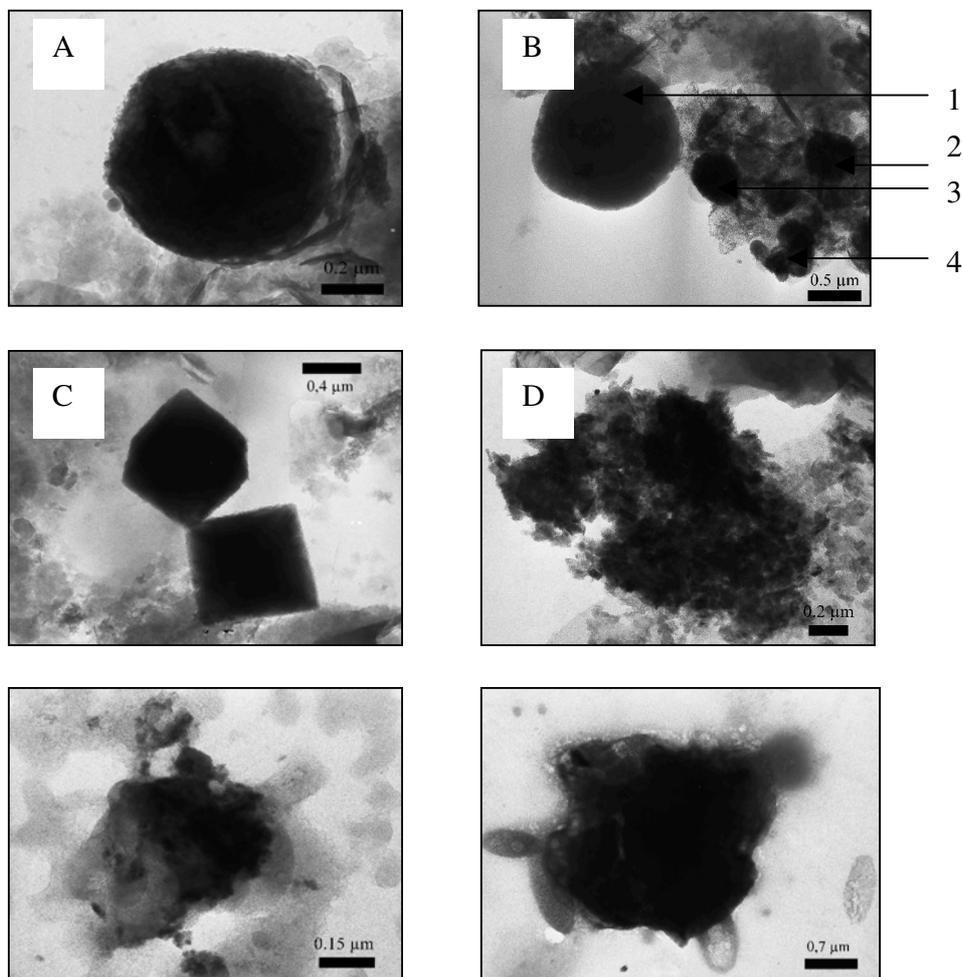
toutefois pas de déterminer précisément la nature des porteurs d'étain. Par analogie avec ce qui avait été observé dans la Fensch, on peut toutefois penser qu'il s'agit sans doute d'oxydes d'étain.



**Figure 86 : Microscopie électronique à Balayage : particules en suspension de la Moselle aval. A : Diatomées tubulaires. B : Assemblage argile, oxyde de fer, Sn. C : assemblage argile, oxyde de fer, Sn, phosphate et sulfate de calcium, calcite. D : Oxydes de fer sur agrégat de smectite.**

➤ Analyses par microscopie électronique en transmission

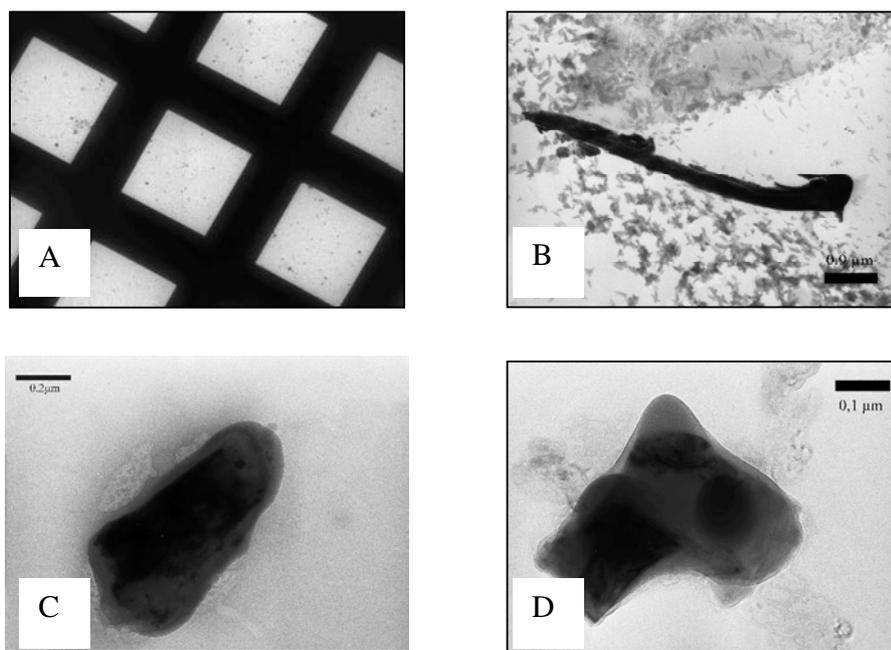
La Figure 18 présente quelques micrographies obtenue par MET sur la fraction totale des MES obtenues après des prélèvements en 2007. Comme dans le cas des analyses MEB, nous nous focaliserons ici sur des particules différentes de celles observées en amont. La première différence marquée est liée à la présence de particules sphériques micrométriques d'oxydes de fer (Figures 18A , B, D) tout à fait comparables à celles observées dans la Fensch. Ces phases sont systématiquement associées à différents métaux, notamment le zinc (Figure 18A) et le chrome et l'étain (Figure 18B) ou encore le plomb et le tungstène (Figure 18D). Par ailleurs, on observe également de nombreuses particules de métaux purs soit isolées tels que le plomb (Figure 18E) soit encore associées (Figure 18F) tels que plomb et zinc. Dans ce dernier cas, il est impossible de savoir s'il s'agit d'un alliage ou de mélange de particules métalliques distinctes.



**Figure 87 : Microscopie électronique à transmission : particules en suspension de la Moselle en aval sur la fraction particulaire. A : Oxyde de fer - Mn – smectite – Zn. B : 1 : phosphates de Calcium. 2 : oxyde de fer – Sn – argile. 3 : oxyde de fer – Sn – argile. 4 : Sn – calcite – associé à oxyde de fer – Zn –Cr.. C : Pyrite. D : Oxyde de fer + Pb – W. E : Plomb. F : Zinc et plomb**

La Figure 19 présente quelques micrographies obtenues par MET sur la fraction 20-500nm de prélèvements de MES de mai et septembre 2007. Comme précédemment observé, les grilles MET ainsi préparées ne présentent que peu de particules (Figure 19A). On observe la présence fréquente de particules de très petite taille de métaux ou d’alliages de métaux purs tels que de

l'inox (Figure 19B), de cuivre-nickel-zinc (Figure 19C) ou encore de titane-zinc (Figure 19D). De telles particules étaient également observées sur la fraction 20-500 nm des MES de la Fensch.

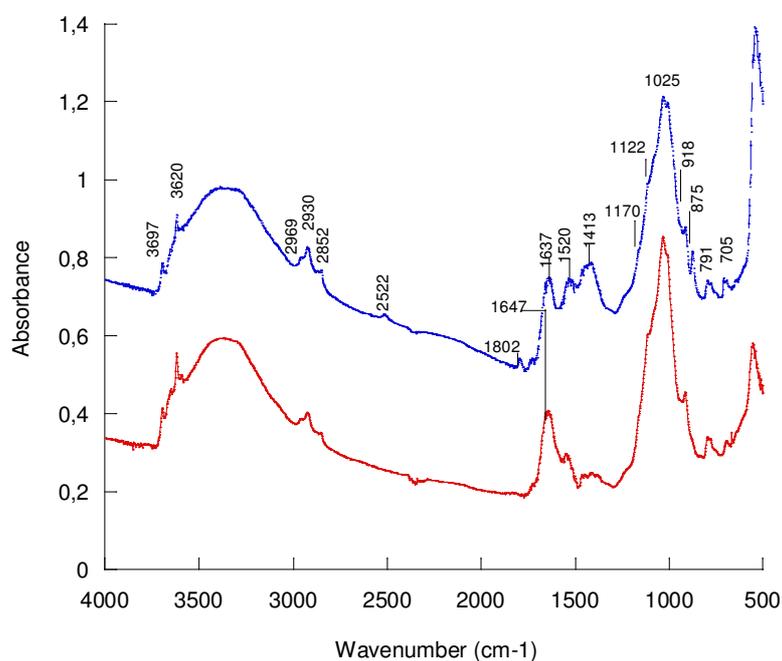


**Figure 88 : Microscopie électronique à transmission : particules en suspension de la Moselle en aval sur la fraction 500-20 nm. A : Vue d'ensemble de la grille analysée en mars 2007 (grandissement 220).. B : Inox. C: Cuivre-nickel-zinc. D : Titane associé à du Zn.**

✓ Microspectroscopie infrarouge

La Figure 20 présente les spectres infrarouge de particules de MES de la Moselle aval prélevées en avril et mai 2007. Les spectres apparaissent comme proches de ceux obtenus sur la Moselle amont avec une signature claire des phyllosilicates, de carbonates et de quartz.

Toutefois, on peut noter par rapport aux spectres de la Moselle amont (Figure 12) une quantité plus importante de matière organique, qui se manifeste notamment par l'importance des bandes d'élongations des groupements aliphatiques C-H autour de  $2900\text{ cm}^{-1}$ .



**Figure 89 : Spectres FTIR des MES de la Moselle en aval en avril et mai 2007.**

## V. Synthèse et discussion des résultats

L'objectif de ce chapitre était d'analyser l'influence de la Fensch au niveau de la confluence Fensch-Moselle, notamment en ce qui concerne le devenir des éléments traces métalliques. Des analyses simples de la chimie des eaux ont montré que la Fensch avait une contribution non négligeable sur la chimie des eaux de la Moselle, notamment en ce qui concerne les teneurs en zinc. En ce qui concerne les matières en suspension, les points de prélèvements « Moselle aval » sont clairement affectés par la signature de matières en suspension provenant de la Fensch. On remarque notamment une concentration accrue en oxydes de fer porteurs de nombreux ETM et une augmentation très significative d'un ETM tel que l'étain. L'analyse minéralogique montre que la nature des phases porteuses en aval est un simple mélange des phases porteuses amont et des phases porteuses Fensch. A cette faible distance de prélèvement (par rapport à la confluence), les phases porteuses de métaux n'ont donc quasiment pas évolué au sein des matières en suspension. Il serait intéressant d'étudier le comportement des ETM au sein des MES sur une plus longue distance par rapport à la zone de mélange. La démarche d'analyse minéralogique

---

appliquée dans ce chapitre s'est donc révélée fructueuse. Toutefois, les techniques utilisées ne permettent pas réellement une analyse précise de la spéciation des métaux. Elles devraient donc idéalement être complétées par des analyses spectroscopiques spécifiques pour quelques métaux. Il serait notamment intéressant d'analyser l'évolution du degré d'oxydation du fer dans les phases porteuses. L'utilisation de techniques relativement lourdes d'ultrafiltration permet de montrer par exemple que les phases métalliques pures sont principalement de très petite taille ; Toutefois, elle n'a pas réellement permis de dégager des mécanismes dépendants de la taille des MES.

- 
- Buffle, J., D. Perret, et al. (1992). "The use of filtration and ultrafiltration for size fractionation of aquatic particles, colloids, and macromolecules." Environmental particles **1**: 171-230.
- Collon, P. (2003). Evolution de la qualité de l'eau dans les mines abandonnées du bassin ferrifère lorrain. De l'expérimentation en laboratoire à la modélisation in situ. Thèse 3ème cycle, Nancy, INPL, 247 p.
- Davide, V., M. Pardos, et al. (2003). "Characterisation of bed sediments and suspension of the river Po (Italy) during normal and high flow conditions." Water research **37**: 2847-2864.
- Douglas, G. B., R. Beckett, et al. (1993). "Fractionation and concentration of suspended particulate matter in natural waters." Hydrological Processes **7**: 177-191.
- Elbaz-Poulichet, F., P. Seyler, et al. (1999). "Trace element geochemistry in the upper Amazon drainage basin (Bolivia)." Chemical Geology **157**: 319-334.
- Gallé, T., B. Van Lagen, et al. (2004). "An FTIR-DRIFT study on river sediment particle structure: implications for biofil dynamics and pollutant binding." Environmental Science and Technology **38**: 4496-4502.
- Garnier, C. (2005). Etude chimique et microbiologique des exopolymères de boues activées: éléments de compréhension du fonctionnement des stations d'épuration. Thèse 3ème cycle, Vandoeuvre-lès-Nancy, INPL, 161 p.
- Guo, Y. and R. M. Bustin (1998). "Micro-FTIR spectroscopy of liptinite macerals in coal." International Journal of coal geology **36**: 259-275.
- Jeanneau, L. (2007). Approche moléculaire quantitative appliquée à l'étude du transfert de micropolluants organiques à la confluence entre la Fensch et la Moselle (France). Thèse 3ème cycle, Nancy, Nancy université, 340 p.
- Kovac, N., J. Faganeli, et al. (2005). "Investigation of sediment samples from the Gulf of Trieste (northern Adriatic) by FTIR spectroscopy." Materials and Geoenvironment **52**(1): 81-85.
- Lartiges, B. S., S. Deneux-Mustin, et al. (2001). "Composition, structure and size distribution of suspended particulates from the Rhine River." Water Research **35**(3): 808-816.
- Maurice-Bourgoin, L., F. Gase, et al. (1999). "Trace elements distribution in the Andean sub-basins of the Madeira river: role of the weathering processes in the freshwaters geochemistry." Manaus'99 : hydrological and geochemical processes in large scale river **11**: 16-19.
- Montargès-Pelletier, E., L. Jeanneau, et al. (2007). "The junction of Fensch and Moselle rivers, France; mineralogy and composition of river materials." Environmental Geology **53**: 85-102.

Painter, P., M. Starsinic, et al. (1985). "Determination of functional groups in coal by fourier transform interferometry." Fourier transform infrared spectroscopy - Application to chemical systems **4**: 169-241.

van Olphen, H. and J. J. Fripiat (1979). Data handbook for clay materials and other non-metallic minerals., Pergamon press.346 p.

Wojtkowiak, B. and M. Chabanel (1977). Spectrochimie moléculaire. Book Paris.310 p.

## Conclusion

L'objectif de ce travail de thèse était d'étudier les matières en suspension (particulaire et colloïdale) présentes dans les eaux de surface, sur différents sites du bassin versant de la Moselle à plus ou moins forte anthropisation. Sur la base de techniques chimiques, microscopiques (MET, MEB et STXM) et microspectroscopiques ( $\mu$ FTIR), nous avons tenté de déterminer la nature des composants minéraux présents dans les MES, la distribution en taille, les associations organo-minérales et l'organisation des agrégats, leur réactivité vis à vis des polluants d'origine anthropique, les phénomènes d'échange, de désorption et de précipitation qui ont lieu dans les zones de mélange des eaux et enfin la distribution des éléments entre les compartiments particulaire, colloïdal et dissous.

L'originalité de ce travail résidait dans l'utilisation de techniques microscopiques complémentaires (MET, MEB et STXM) afin de caractériser au mieux les particules et colloïdes du milieu aquatique choisi. Cette approche contribue à une meilleure compréhension du comportement des éléments traces métalliques (ETM) dans les systèmes fluviaux.

### ✓ Le bassin versant de la Moselle

Cette partie a permis de suivre l'évolution des matières en suspension, et notamment des particules et colloïdes qui les constituent, en fonction de l'occupation des terres, d'amont en aval de la Moselle. Tout au long de son linéaire, la Moselle reçoit des intrants d'origines domestiques, agricoles et industrielles. L'impact de ces rejets a pu être évalué sur le compartiment dissous et particulaire. Ce travail a aussi permis de mettre en évidence l'influence d'affluents (Madon, Meurthe et Fensch) sur la qualité des eaux de la Moselle.

### ✓ La vallée de la Fensch

Le couplage des analyses chimiques et minéralogiques a permis de mettre en évidence la progression de la dégradation du cours d'eau d'amont en aval. L'étude des compartiments dissous et particulaire démontrent la forte anthropisation du système, même pour le point le plus en amont.

---

✓ La confluence Fensch – Moselle

Notre travail s'est ensuite focalisé sur la confluence Fensch-Moselle. L'étude des compartiments dissous et particulaire au voisinage de la confluence a permis de tracer la contamination issue de la Fensch et d'observer la variabilité temporelle de la pollution particulaire. Par analyses chimiques, microscopiques et microspectroscopiques du compartiment particulaire, des particules et colloïdes caractéristiques de la Fensch ont été retrouvés en aval de la confluence, mettant ainsi en évidence l'impact de la Fensch sur la Moselle.

✓ Analyse des micropolluants inorganiques dans le compartiment particulaire (colloïdes et particules)

La matière solide présente est essentiellement composée d'objets élémentaires de dimension micronique ou submicronique. Au vu de l'état de subdivision de ces solides, la surface qu'ils développent est loin d'être négligeable. De surcroît, cette surface élevée est associée à une forte réactivité. Ces surfaces minérales colloïdales influencent donc fortement la chimie des eaux naturelles, eaux de surface et souterraines, au travers de réactions d'adsorption et d'échange. En concentration variable dans les milieux aqueux naturels (du mg/l à quelques dizaines de g/l), elles contrôlent la mobilité d'un grand nombre de métaux, de nutriments, et de molécules organiques. Les analyses microscopiques ont montré une majorité d'associations composées majoritairement d'oxydes et d'oxy(hydro)xydes de fer, de phases argileuses et d'éléments métalliques. Ces associations sont d'autant plus importantes et diverses en aval des villes et des sites industrialisés. L'analyse de ces particules et colloïdes nous a aussi montré la forte affinité de certains métaux pour les oxydes de fer, en particulier pour le Zn.

✓ Spéciation du Fer au sein des MES le long de la Fensch

Dans la Fensch, les particules et de colloïdes sont très dispersés en termes de taille, forme et de la distribution. Plusieurs particules et agrégats contenant du fer ont été analysées au STXM. Les analyses ont montré la présence de différents spectres d'absorption aux seuils L du fer. Dans la plupart des spectres obtenus, le fer apparaît, sous forme ferrique en coordination octaédrique avec les atomes d'oxygène. La distinction entre les différents oxydes de fer et les oxyhydroxydes devrait se faire par une analyse plus approfondie de la raie K de l'oxygène. Le domaine d'énergie

limité des analyses faites au STXM aux seuils L<sub>2,3</sub> du fer, empêche d'aller plus en détail dans la description des phases porteuses de fer et les données obtenues au seuil de l'oxygène sur les mêmes agrégats restent difficiles à interpréter.

✓ Evolution temporelles des contributions anthropiques

L'étude réalisée sur le transfert des MES de la Fensch vers la Moselle permet de prendre en compte les variabilités temporelles et spatiales de leur composition. En considérant l'ensemble de la variabilité hydrologique du système fluvial, nous avons pu observer un comportement, globalement différent au sein de la colonne d'eau, pour chacun des éléments métalliques.

### **Perspectives**

Les résultats obtenus dans cette thèse permettent d'envisager de nouvelles perspectives pour les études futures.

- ✓ Afin de différencier les différentes origines des pollutions, de connaître les diverses phases minérales, organiques et biologiques des colloïdes et d'approfondir l'étude sur la Moselle, il sera intéressant de prolonger notre étude plus en Amont du bassin versant, sur un affluent de la Moselle : le Madon. Celui-ci draine un sous-bassin à densité de population peu élevée (contrairement à la Fensch) avec des activités agricoles majoritaires.
- ✓ Malgré le curage du siphon en 2006, celui-ci est à l'heure actuelle rempli à 15 – 20 % de sa capacité, selon la Communauté du Val de Fensch. Il serait alors intéressant d'y étudier la distribution en taille ainsi que la nature des MES.
- ✓ Des travaux de curage de la Fensch sont prévus dans le cadre de la réhabilitation du cours d'eau. Ces travaux vont engendrer une remobilisation des MES. Les effets de cette remobilisation, la nature et la composition des MES, leur distribution en taille seraient un axe de recherche complémentaire à ces travaux de thèse.



AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THESE  
DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL  
POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

ou

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :

Madame **Françoise ELBAZ-POULICHET**, Directeur de Recherche, Université de Montpellier 2,  
**Montpellier**

Madame **Cécile QUANTIN**, Maître de Conférences, Université Paris Sud, Orsay

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, autorise :

Madame **DURIEZ Caroline**

à soutenir devant un jury de l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE,  
une thèse intitulée :

"Physico-chimie des matières en suspension de la Moselle et de ses affluents"

en vue de l'obtention du titre de :

DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Spécialité : « Géosciences »

Fait à Vandœuvre, le 20 octobre 2005

Le Président de l'IN.P.L.

F. LAURENT



NANCY BRABOIS  
2, AVENUE DE LA  
FORÊT DE HAYE  
BOITE POSTALE 3  
F - 54501  
VANDŒUVRE CEDEX



---

---

## RESUME

Afin de caractériser la physico-chimie des matières en suspension de la Moselle et de ses affluents, ce travail s'est appuyé sur une approche géochimique et minéralogique. Notre étude s'est concentrée sur l'analyse des polluants dans les compartiments dissous et particulaire. Ces études ont notamment permis de déterminer (i) la composition des constituants inorganiques dans les particules et colloïdes du milieu aquatique de la Moselle et d'un de ses affluents : la Fensch, (ii) l'évolution des contributions inorganiques le long de la Moselle et de la Fensch ainsi que leur transfert à la confluence Fensch-Moselle, tout en déterminant les sources principales de contamination, (iii) les associations organo-minérales et l'organisation des agrégats présents et (iv) d'étudier la spéciation de certains éléments par des microanalyses. Ce travail a ainsi permis de mettre en évidence l'importance des matières en suspension, souvent négligées par rapport aux autres compartiments Eau et Sédiments.

Mots clés : minéralogie, micropolluants inorganiques, matières en suspension, rejets, agrégats, microscopie.

## ABSTRACT

This work uses geochemical and mineralogical approaches to characterize physical and chemical properties of suspended solids in the Moselle and its tributaries. The study focused on analyzing the pollutants in dissolved and particulate compartments. This allowed (i) the identification of inorganic components composition in particles and colloids in the aquatic environment of the Moselle and one of its tributaries: the Fensch, (ii) the determination of the evolution of inorganic contributions along Moselle and the Fensch and their transfer to the confluence Fensch-Moselle in addition to the determination of main contamination sources, (iii) the identification of organo-mineral associations and the determination of the organization of aggregates, (iv) the analysis of the speciation of some elements by microanalysis. This work highlighted the importance of studying suspended solids that are often neglected compared to water and sediments compartments.

Keywords: mineralogy, inorganic micropollutants, suspended solids, discharge, aggregates, microscopy.