



**HAL**  
open science

# Caractérisation moléculaire de la matière organique dans des milieux anthropisés

Laurence Mansuy-Huault

► **To cite this version:**

Laurence Mansuy-Huault. Caractérisation moléculaire de la matière organique dans des milieux anthropisés. Interfaces continentales, environnement. Université de Lorraine, 2019. tel-03217705

**HAL Id: tel-03217705**

**<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-03217705v1>**

Submitted on 5 May 2021

**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.

**Mémoire présenté pour l'obtention du diplôme d'Habilitation à Diriger les Recherches**

**Laurence MANSUY-HUAULT**  
Maître de Conférences

---

**Caractérisation moléculaire de la matière organique  
dans des milieux anthropisés**

---

**Soutenance le 17 janvier 2019 devant le jury :**

Hélène BUDZINSKI – Directrice de recherche CNRS, EPOC, Bordeaux – Rapporteur.  
Marie-France DIGNAC – Chercheure INRA, ECOSYS, Paris-Grignon – Rapporteur.  
Jean-Marie MOUCHEL – Professeur, METIS, Université Pierre et Marie Curie – Rapporteur.  
Pierre FAURE – Directeur de recherche CNRS, LIEC, Université de Lorraine – Examineur.  
Gérard GRUAU – Directeur de recherche CNRS, Géosciences Rennes – Examineur.  
Bruno LARTIGES – Professeur, GET, Université Paul Sabatier, Toulouse – Examineur.  
Judith SAUSSE – Professeure, Georessources, Université de Lorraine – Marraine scientifique.



**Département Géosciences**, secteur PGCM de la Faculté des Sciences et Technologies de Nancy, Université de Lorraine.



**UMR CNRS 7360 LIEC**, Laboratoire Interdisciplinaire des Environnements Continentaux, Site Aiguillettes, Université de Lorraine.



<b>RESUME</b>	<b>3</b>
<b>CURRICULUM VITAE</b>	<b>5</b>
<b>ACTIVITES D'ENSEIGNEMENT</b>	<b>7</b>
<b>ACTIVITES ADMINISTRATIVES</b>	<b>10</b>
<b>BILAN DES ACTIVITES DE RECHERCHE</b>	<b>13</b>
<b>1. CARACTERISER DES MATIERES ORGANIQUES DANS DIVERS ENVIRONNEMENTS</b>	<b>14</b>
<b>2. IDENTIFIER LES SOURCES DE COMPOSES ORGANIQUES</b>	<b>27</b>
2.1. TRACER LES MAREES NOIRES	27
2.2. TRACER DES MATIERES ORGANIQUES D'ORIGINE AGRICOLE DANS LES MILIEUX AQUATIQUES	36
2.3. TRACER DES HAP DANS DES RESEAUX D'ASSAINISSEMENT	36
<b>3. VARIATIONS SPATIO-TEMPORELLES DE LA COMPOSITION ORGANIQUE DES MATIERES SOLIDES DANS LES MILIEUX AQUATIQUES</b>	<b>44</b>
<b>CONTINENTAUX</b>	<b>44</b>
3.1. DEFINIR DES ETATS DE REFERENCE D'HYDROSYSTEMES NON OU PEU PERTURBES	44
3.2. L'HERITAGE SIDERURGIQUE ARCHIVE DANS LES SEDIMENTS DE L'ORNE ?	50
3.3. DES MARQUEURS MOLECULAIRES DES SEDIMENTS DE SURFACE ET DES SEDIMENTS CONTAMINES ?	53
3.4. LE STATUT DES HAP DANS LES SEDIMENTS	56
3.5. TRACER L'ORIGINE DES MES	56
3.6. UNE CONTRIBUTION DES NAPPES ?	60
3.7. L'ORNE ENTRE PRESSION HISTORIQUE ET RESILIENCE ?	63
<b>PROJET SCIENTIFIQUE</b>	<b>65</b>
<b>1. TRANSFERT DE CAP DANS UN BASSIN VERSANT ANTHROPISE</b>	<b>65</b>
<b>2. DEVENIR DES SEDIMENTS CONTAMINES : FAUT-IL EFFACER LES BARRAGES ?</b>	<b>68</b>
2.1. SUIVI POST-EFFACEMENT DE LA QUALITE DES EAUX DE L'ORNE	70
2.2. SUIVI IN SITU DES BANCS SEDIMENTAIRES	70
2.3. CARACTERISATION DE SEDIMENTS CONTAMINES STOCKES SUR LES BERGES DE L'ORNE	70
2.4. EXPERIENCES EN LABORATOIRE DE DEGRADATION ET DE LIXIVIATION DES SEDIMENTS CONTAMINES DE L'ORNE	71
<b>3. IMPACT D'UNE POLLUTION (PALEO)HISTORIQUE SUR LA QUALITE DES COURS D'EAU : L'EXEMPLE DES CHARBONNIERES</b>	<b>72</b>
3.1. CARACTERISATION GEOCHIMIQUE DES CHARBONS DE BOIS ET DES (PALEO)SITES DE PRODUCTION DU CHARBON DE BOIS : LES CAP SONT-ILS DES MARQUEURS MOLECULAIRES PERTINENTS DES CHARBONNIERES ?	73
3.2. VIEILLISSEMENT DES CHARBONS DE BOIS DANS LES SOLS : PERENNITE DES SIGNATURES MOLECULAIRES DANS LES SOLS?	73
3.3. TRANSFERTS VERTICAUX ET LATERAUX DE CAP : IMPACT SUR LA QUALITE DES COURS D'EAU.	74
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES</b>	<b>75</b>
<b>PUBLICATIONS ET COMMUNICATIONS</b>	<b>87</b>



## **RÉSUMÉ**

---

Assemblage complexe de molécules de taille et d'origine variées, la matière organique porte dans sa composition des informations relatives aux conditions environnementales et aux diverses contributions identifiées dans le milieu étudié. Sa caractérisation moléculaire permet de mettre en évidence des marqueurs de sources, de définir son état de dégradation et son degré d'anthropisation. Replacée dans une problématique plus large, l'étude de la composante organique d'une matrice permet de mieux comprendre les transferts de matière dans un milieu, d'en définir l'évolution chronologique et de définir sa réactivité. Mes travaux de recherche se sont attachés à décrire la composition moléculaire de matières organiques pour la plupart d'origine anthropique comme des bruts pétroliers ou fortement contaminées telles que des boues d'épuration ou encore des sédiments aquatiques en contexte urbains ou industriels. Leur caractérisation exhaustive m'a permis d'identifier des marqueurs moléculaires pertinents pour le traçage de transferts de contaminants dans les milieux aquatiques. Ciblant plus particulièrement les composés aromatiques polycycliques, l'étude de la remobilisation de sédiments contaminés dans une rivière sidérurgique du nord de la Lorraine a ainsi permis de mettre en évidence l'impact d'un siècle d'activité industrielle. Nous montrons que la rivière porte encore la signature de cette pression trente ans après la cessation des activités et qu'il est possible d'identifier différentes voies de transfert en fonction des conditions hydrologiques.

## **ABSTRACT**

---

Organic matter is a complex mixture of molecules of various sizes and origins bearing information related to the environmental conditions and the different contributions identified the studied environment. Its molecular characterization makes it possible to highlight source markers, to define its degradation state and its degree of anthropization. Replaced in a broader context, the study of the organic fraction of any matrix allows a better understanding of the solid and dissolved transfer of matter in a given environment, its chronology and its reactivity. My research focused on describing the molecular composition of organic materials, mostly of anthropic origin, such as crude oil or highly contaminated such as sewage sludge or aquatic sediments in urban and industrial environments. Their exhaustive characterization allowed me to identify molecular markers relevant to the tracing of contaminant transfers in aquatic environments. Focusing more specifically on polycyclic aromatic compounds, the study of the remobilization of contaminated sediments in an industrial river in northern Lorraine has highlighted the impact of a century of steelmaking activities in this valley. We showed that the river still bears the signature of this pressure thirty years after the cessation of activities and that it is possible to identify the different ways of transfer of contaminants according to the hydrological conditions.



# CURRICULUM VITAE

---

Laurence MANSUY-HUAULT

50 ans, mariée, trois enfants.

Laboratoire Interdisciplinaire des Environnements Continentaux  
UMR 7360 CNRS - Université de Lorraine  
Bd des Aiguillettes, F-54506 Vandœuvre-lès-Nancy  
Tel : +33(0) 3 72 74 55 25

## PARCOURS PROFESSIONNEL

---

- Maître de conférences hors classe – Université de Lorraine depuis septembre 2017.
- Maître de conférences – Université de Lorraine depuis septembre 1997.
- Chargée de recherche au CREGU, janvier 1997 – août 1997.
- Postdoctorat - Université d'Oklahoma, janvier 1996 - janvier 1997.
- Chargée de recherche au CREGU, mai 1995 – décembre 1995.

## FORMATION

---

- Thèse de doctorat de l'INPL. Spécialité "Géosciences et Matières Premières" 1995.
- Diplôme d'Ingénieur de l'Ecole Nationale Supérieure de Géologie (ENSG), 1991.

## COMPETENCES

---

Géochimie organique environnementale :

- Caractérisation des matières organiques fossiles et récentes dans les sédiments, sols, déchets et eaux.
- Marqueurs géochimiques dans les eaux, les sols, les sédiments et les déchets comme traceurs des transferts, comme marqueurs de pollution, comme mémoires des transformations de la matière organique et comme archive historique.
- Réactivité des matières organiques.
- Techniques : Chromatographie en phase gazeuse-spectrométrie de masse (GC-MS) ; Pyrolyse flash-GC-MS.

## 35 PUBLICATIONS dont

---

LE MEUR M., MANSUY-HUAULT L., LORGEUX C., BAUER A., GLEY R., VANTELON D., MONTARGES-PELLETIER E., (2017), Spatial and temporal variations of Particulate Organic Matter from Moselle River and tributaries: A multimolecular investigation, *Organic Geochemistry*, 110, 45-56.

BERTRAND O., MANSUY-HUAULT L., MONTARGÈS-PELLETIER E., LOSSON B., ARGANT J., RUFFALDI P., ETIENNE D., GARNIER E., DEZILEAU L., FAURE P., MICHELS R. (2012) Molecular evidences for recent land use change: from swampy environment to a pond (Lorraine, France), *Organic Geochemistry*, 50, 1-10.

MANSUY-HUAULT, L., REGIER, A., FAURE, P. (2009) Analyzing hydrocarbons in sewer to help in PAH source apportionment in sewage sludges. *Chemosphere*, 75(8): 995-1002.

JARDÉ, E., GRUAU, G., MANSUY-HUAULT, L. (2007) Detection of manure-derived organic compounds in rivers draining agricultural areas of intensive manure spreading. *Applied Geochemistry*, 22(8), 1814-1824.

RÉVEILLÉ, V., MANSUY, L., JARDÉ, E., GARNIER-SILLAM, E., (2003) Characterisation of sewage sludge-derived organic matter: lipids and humic acids. *Organic Geochemistry*, 34(4), 615-627.

MANSUY L., PHILP R.P., ALLEN J. (1997), Source identification of oil spills based on the isotopic composition of individual components in weathered oil samples, *Environmental Science & Technology*, 31, 3417-3425.

## RESPONSABILITES ADMINISTRATIVES

---

- Responsable du parcours de master MEEF SVT depuis 2013.
- Co-responsable de la thématique « Territoires urbains et industriels en mutation » de la Zone Atelier Moselle.





## **ACTIVITES D'ENSEIGNEMENT**

---

J'assure un service d'enseignement qui a toujours oscillé entre 200 et 250 heures eqTD incluant les heures de responsabilités pédagogiques. En 20 ans, ces enseignements ont été réorganisés sous différentes formes, je les ai fait évoluer en fonction de l'avancement des connaissances notamment sur les questions de climat et en modifiant mes pratiques pédagogiques de façon à rendre mes cours plus interactifs.

**Service d'enseignement 2016-2017 : 223h équivalent TD toutes effectuées en présentiel à l'exception de la direction de mémoire et du suivi de stage. (\* indique une responsabilité d'unité d'enseignement).**

Niveau	Intitulé	Effectifs	CM	TD	TP
LICENCE 1 STE	Géologie régionale et géomorphologie	40	4		18
LICENCE 2 STE	Outils de programmation pour les géosciences*	40	3		34
LICENCE 3 STE	Géologie historique	40	4	2	
LICENCE 3 STE	Climats, Paléoclimats*	20	6	10	
LICENCE 3 STE	Pollution de l'atmosphère, des sols et des eaux*	20	4	4	
LICENCE 3 STE	Géologie pétrolière*	20	5	5	
M1 GPRE SEE	Techniques d'analyse de l'eau et des sols*	25	4	3	12
M2 GPRE SEE	Géochimie environnementale*	15	4		5
M1 MEEF SVT	Climat, paléoclimats, géologie pétrolière, hydrogéologie*	25	19	16,5	
M2 MEEF SVT	Mémoires de recherche*		1,5	6	
M2 GPRE SEE	Suivi de stage			8	1
MASTER MEEF SVT	Responsabilité de parcours	30		17	
Total			54,5	71,5	70

### **Thématiques enseignées**

#### Climats-Paléoclimats

A destination des étudiants de troisième année de Licence STE (Sciences de la Terre et de l'Environnement) et aux étudiants en Master1 MEEF SVT (programme du concours de CAPES), la finalité de cet enseignement est de fournir des clés de réflexion sur un sujet d'actualité qui constitue un des enjeux planétaires de ce siècle, ainsi que les éléments pour une analyse critique de tout sujet traitant des variations climatiques anciennes ou futures. Ce thème tient aussi une large place dans les programmes des collèges et lycées.

### Pollutions des eaux et géochimie organique environnementale

Ces enseignements développés au niveau L3, M1 et M2 permettent de comprendre les enjeux de la gestion des milieux aquatiques continentaux, les techniques d'analyse de la qualité chimique de ces milieux et les principaux enjeux de recherche en géochimie organique. Ces enseignements me permettent aussi de faire le lien avec mes problématiques de recherche et de proposer aux étudiants de M2 de travailler sur des jeux de données sans cesse actualisés.

### Géologie pétrolière

Je consacre une quinzaine d'heures à l'enseignement de la géologie du pétrole où je décris les grands processus de préservation et d'évolution thermique de la matière organique sédimentaire ainsi que la migration et le piégeage du pétrole dans un bassin pétrolier pour les L3 STE et les M1 MEEF SVT.

### Programmation appliquée aux Géosciences

Le parti pris de cet enseignement a toujours été de proposer l'apprentissage d'un langage de programmation simple et abordable pour le plus grand nombre permettant l'acquisition des principales structures de programmation. Au fil des années, j'ai fait évoluer ces enseignements par le langage de programmation et par le format des enseignements. J'ai développé l'apprentissage de l'algorithmique et j'ai réduit considérablement les cours magistraux de façon à privilégier les travaux pratiques sur machine qui débouchent sur la réalisation de projets informatiques permettant de résoudre un problème concret de géosciences. Du fait de l'extrême hétérogénéité des étudiants en deuxième année de licence, j'ai modulé le degré de difficulté des exercices en fonction du niveau de chaque étudiant de façon à évaluer sa progression.

## **Enseigner dans les formations du Master « Métiers de l'enseignement, de l'éducation et de la formation » (MEEF)**

Les enseignements imposent une remise en question pédagogique permanente, indispensable et bénéfique, plus encore dans les formations du Master « MEEF » face à des étudiants très impliqués, désireux de réussir le concours de CAPES et de se former à leur futur métier d'enseignant. Réalisant une partie de mes enseignements dans ce master, j'ai été amenée à faire évoluer mes contenus de cours, mes travaux dirigés et pratiques au gré des réformes du concours et de la mastérisation qui ont singulièrement diminué le volume d'heures dévolu à l'acquisition des connaissances disciplinaires. Ceci exige donc de se tourner vers des pratiques pédagogiques favorisant la mise en activité des étudiants en présentiel de façon à réinvestir des connaissances acquises par un travail personnel plus soutenu. La gestion du parcours SVT du Master MEEF 2D m'amène à côtoyer des formateurs académiques et à suivre le travail de recherche en didactique des étudiants en vue de l'élaboration de leur mémoire de Master. Expérimentés ou novices, tous sont confrontés au développement de pratiques pédagogiques adaptées à des publics très

diversifiés. Accompagner ces étudiants dans leur analyse de pratique pédagogique et donner un cadre précis aux interventions des formateurs dans le Master MEEF SVT m'imposent donc de me documenter régulièrement sur des sujets tels que la gestion de l'hétérogénéité des classes, la pédagogie différenciée, l'évaluation par compétences... Il faut noter que l'Université de Lorraine et l'ESPE proposent des formations et des ateliers de réflexion auxquels je participe. Ceci m'amène donc à réfléchir sur mes propres pratiques, à proposer des contenus d'enseignement plus adaptés et innovants et à modifier mes méthodes d'évaluation. Cette réflexion tient aussi au fait que les étudiants qui arrivent maintenant à l'université, de niveaux parfois très hétérogènes, ont des modes d'apprentissage différents de leurs aînés, la maîtrise des savoirs n'étant pas toujours au cœur de leurs préoccupations.

### **Lier l'enseignement et l'implication des étudiants dans la vie de l'université**

C'est aussi au travers des enseignements qu'il est possible de sensibiliser les étudiants au développement durable en les impliquant dans des projets et des études de cas débouchant sur des actions concrètes. Ces actions permettent à l'Université de Lorraine de s'engager dans une politique environnementale affirmée et visible et d'impliquer les étudiants plus fortement dans la vie de leur université. Ainsi, dans le cadre de mes enseignements, en partenariat avec des associations ou avec le groupe de référents Développement Durable de ma composante, j'ai initié différentes actions impliquant les étudiants : organisation, deux années de suite, d'une journée d'information sur les enjeux du réchauffement climatique et les modes d'action à l'échelle de la Faculté des Sciences, projet de réduction de l'utilisation du papier sous la forme d'une UE libre, étude de la faisabilité de l'implantation de ruches sur le campus, d'une gestion plus durable des espaces verts du campus Aiguillettes...

### **Former les étudiants par et à la recherche**

Chaque année, j'accueille des étudiants de la licence au M2 pour les initier à la recherche. Au fil du temps, je réalise à quel point cet encadrement est un acte pédagogique à part entière où il faut guider l'étudiant à toutes les étapes de son stage depuis la synthèse bibliographique jusqu'à l'exploitation de ses données en passant par l'apprentissage des techniques et des méthodes de laboratoire. Cette activité permet aussi d'identifier de bons candidats de doctorat. J'ai eu la chance d'encadrer 4 étudiants en thèse et la satisfaction de voir deux d'entre eux entrer au CNRS.

## ***ACTIVITES ADMINISTRATIVES***

---

J'ai toujours pris en charge des tâches administratives et collectives que ce soit en tant qu'élue ou nommée dans des conseils de l'Université, en tant que responsable de parcours de formation, ou en tant responsable d'axe de recherche dans la zone atelier Moselle.

### **Responsabilités pédagogiques**

Depuis 1997, je me suis investie dans la formation des futurs enseignants de SVT du second degré en les préparant aux concours du CAPES et en coordonnant les enseignements de géologie. Depuis 2010, cet investissement pédagogique s'est doublé de responsabilités administratives qui m'ont amenées à construire un dossier d'habilitation 2013-2018 qui n'a malheureusement jamais été mis en œuvre du fait d'une nouvelle réforme de cette formation. En 2013, dans le cadre de la réforme nationale mise en œuvre par l'ESPE de Lorraine, j'ai construit la nouvelle maquette et pris la responsabilité du parcours SVT de la mention de Master MEEF 2D (Métiers de l'Enseignement, de l'Education et de la Formation) que je gère encore à ce jour et dont l'effectif varie entre 30 et 45 étudiants. Il faut noter que la construction de ce parcours s'est faite en deux années, tenant compte de la multiplicité des parcours de formation des étudiants : le niveau M1 et sa préparation au concours de CAPES, le niveau M2 PEA-PA et la formation professionnelle des titulaires du CAPES, le niveau M2 PEPA avec son double objectif de formation professionnelle et de préparation au concours. Coordonner l'équipe de formation en partenariat avec les inspecteurs académiques pour garantir la qualité de la préparation au concours, mais aussi de la formation au métier d'enseignant du second degré, coordonner les enseignements communs aux autres parcours scientifiques (Math et physique-chimie), assurer un recrutement d'étudiants cohérent et de qualité, gérer les emplois du temps tout au long de l'année sont autant de tâches qui m'incombent, passionnantes mais aussi chronophages (une demi-journée par semaine pendant l'année universitaire).

Autres responsabilités pédagogiques:

- Coordination des enseignements de 7 UE en Licence STE et Master GPRE.
- Responsable de la préparation en géologie à l'Agrégation de SVT en 2006-2007.
- Responsable de la spécialité Connaissance et gestion des sols et des eaux du Master Géosciences et Génie Civil en 2007-2008 puis co-responsable en 2008-2009.
- Coordinatrice des enseignements de géologie en préparation au CAPES SVT en 2009-2010.
- Responsable du M2 Enseignement et formation en SVT de 2010 à 2012.

## **Responsabilités collectives**

### **Membre élu du Conseil des Etudes et de la Vie Universitaire (CEVU) de l'UHP de 2008 à 2011.**

Membre de la commission pédagogique du CEVU.

Membre de la commission de titularisation de l'UHP.

Membre du groupe de travail sur l'évaluation des enseignements et formations : notre tâche a été de mettre en œuvre les questionnaires d'évaluation des enseignements et des formations par les étudiants et de proposer le mode d'exploitation de ces questionnaires à l'échelle de l'établissement. L'évaluation et les actions mises en œuvre en réponse à cette évaluation sont maintenant des documents exigés dans l'élaboration des maquettes de formation. J'ai accepté de participer à ce groupe de travail car c'était une expérience que nous réalisions au sein du département des Sciences de la Terre depuis plusieurs années. Cet exercice critique est essentiel pour l'amélioration de la qualité de nos cours à condition de savoir analyser les remarques formulées par les étudiants avec distanciation.

Membre de la commission d'auto-évaluation de l'offre de formation 2013-2018 de l'Université de Lorraine: l'autoévaluation de l'offre de formation d'un établissement est une étape incontournable de l'élaboration des maquettes d'enseignement mises en place pour 5 ans par l'Université de Lorraine dans les domaines des Sciences et Techniques, Médecine, Droit et Economie, Sciences humaines et sociales. Entre septembre et octobre 2011, chaque membre de cette commission a donc compulsé 18 dossiers de l'offre de formation de l'Université de Lorraine (pour ma part, 10 dossiers de Licence Pro, 5 dossiers de Licence et 3 dossiers de Master) pour en faire une évaluation critique :

- en veillant à la conformité de l'offre par rapport aux textes législatifs et aux règles établies par l'établissement.
- en s'assurant de la lisibilité de la proposition.
- et le cas échéant, en formulant des pistes d'amélioration du document.

Mes trois années de mandat au CEVU ont été particulièrement enrichissantes. Elles m'ont permis de mieux comprendre le fonctionnement de notre établissement et de côtoyer des collègues d'horizons très divers, avec des préoccupations très différentes de celles que je peux connaître au département des Sciences de la Terre.

### **Membre nommé du conseil de l'ESPE depuis 2014**

Je représente la composante Sciences et Technologie au sein de ce conseil. En effet, l'ESPE pilote les formations MEEF, mais dans la mention du second degré, ce sont les composantes de l'université qui mettent en œuvre les enseignements. En tant que membre nommé de ce conseil, je suis le relais des prises de décision de ce conseil et le porte-parole de la composante FST.

## **Référent développement durable de la FST à l'Université de Lorraine.**

La Conférence des Présidents des Universités propose depuis 2009 un dispositif d'accompagnement des universités françaises dans la mise en œuvre du plan vert qui découle de l'article 55 du Grenelle de l'environnement. Cet outil de pilotage sous la forme d'un référentiel Développement Durable est une grille d'évaluation des performances des universités selon cinq grandes thématiques :

- stratégie, management, gouvernance participative
- politique sociale et ancrage territorial
- gestion environnementale du campus
- enseignement et formation
- activités de recherche

L'Université Henri Poincaré s'était engagée dans cette démarche. Le chargé de mission Développement Durable de l'UHP avait réuni une équipe de référents DD, chaque référent représentant une composante de l'UHP. Ces référents ont eu pour mission de renseigner ce référentiel permettant de positionner l'UHP dans le plan vert et de définir les pistes possibles d'amélioration de l'établissement pour son inscription dans une démarche de DD. Avec Vincent Huault, nous avons répondu positivement à cette démarche pour le campus Sciences. Même si ce travail est plutôt fastidieux, il nous a permis cependant d'avoir une meilleure connaissance du campus, d'identifier des interlocuteurs et des partenaires pour la mise en œuvre de projets et d'actions dans le domaine du DD. Ainsi, en 2011, nous avons initié des projets DD avec les étudiants du Master GPRE Spécialités SEE qui nous ont permis d'identifier des actions à mettre en œuvre dans les prochaines années sur le campus.

Depuis la création de l'Université de Lorraine, j'ai intégré le réseau plus étendu des référents DD, animé par le chargé de mission RSE, et au sein duquel nous poursuivons notre réflexion pour que le DD soit pleinement au cœur des préoccupations de l'Université. Ceci passe par une forte intégration de cette dimension dans les formations, dans les modes de déplacement des usagers, dans la gestion immobilière...

Cet engagement en tant que référent DD fait pleinement écho à mes activités d'enseignement et me permet de lier ces enseignements à des actions très concrètes impliquant des étudiants souvent très motivés. C'est l'occasion pour eux de mieux connaître leur campus et de se l'approprier.

**Membre nommé du Conseil de laboratoire de l'UMR G2R de 2005 à 2012.**

**Membre nommé du Conseil de laboratoire de l'UMR LIEC depuis avril 2018.**

**Membre du bureau du département Géosciences depuis septembre 2018.**

## ***BILAN DES ACTIVITES DE RECHERCHE***

---

Mes travaux de recherche ont été réalisés au sein de l'équipe « Géologie et géochimie des matières organiques » de l'Unité Mixte de Recherche 7566 « Géologie et Gestion des Ressources minérales et énergétiques ». Ils se poursuivent depuis le 1er janvier 2013 au sein du LIEC UMR 7360 « Laboratoire Interdisciplinaire des Environnements Continentaux » où je bénéficie du plateau technique de la plateforme de géochimie organique de l'UMR GEORESSOURCES, des compétences de ses ingénieurs et techniciens et des échanges scientifiques avec mes collègues géochimistes organiciens. Ces résultats n'auraient pu être acquis sans le travail de six étudiants en thèse dont 4 étaient sous ma co-direction, d'une postdoctorante, d'étudiants en master et de collaborations développées en particulier au sein de la Zone Atelier Moselle. Initiés par une approche très expérimentale lors de mes travaux de thèse sur la compréhension des mécanismes de la maturation thermique de charbon, mes travaux de recherche se sont ensuite focalisés sur la caractérisation de la matière organique dans différentes matrices (boues, sols, sédiments, matières en suspension et eau) pour utiliser ensuite les marqueurs organiques dans des tâches d'observation et décrire des processus à plus grande échelle de temps ou d'espace.

Ma culture initiale de géochimiste pétrolière, mon travail post-doctoral sur le traçage des marées noires par l'isotopie moléculaire et les opportunités de collaborations dans mon début de carrière, m'ont amenée à développer un parcours scientifique animé par les objectifs suivants :

1. Caractériser les matières organiques dans les environnements superficiels continentaux à l'échelle moléculaire.
2. Identifier des distributions moléculaires ou des signatures isotopiques caractéristiques de termes sources de matières organiques dispersées dans ces environnements, qu'elles soient d'origine naturelle ou anthropique. S'assurer de la pérennité de ces signatures lorsque ces composés sont soumis à l'altération naturelle.
3. Utiliser les marqueurs moléculaires pour tracer les flux de matières dans un bassin versant.

La construction des pages qui suivent s'articule donc en trois parties. Dans chaque partie, sont proposés, dans les pages encadrées, des rappels sous forme de « Suppléments » dans lesquels quelques éléments bibliographiques sur l'avancée ou l'évolution des concepts sont décrits, des réflexions sur les techniques et méthodologies développées dans mes travaux et une présentation de la vallée de l'Orne. Quand cela était possible, j'ai alimenté ces points supplémentaires avec quelques-uns de mes résultats.



## 1. Caractériser des matières organiques dans divers environnements

La matière organique (MO) des sédiments, des matières en suspension, des sols ou de déchets organiques est un assemblage complexe de molécules de taille et d'origine très diversifiées. Les modèles expliquant la formation de la MO des sols ont singulièrement évolué au cours des 20 dernières années depuis le concept d'humification au modèle de continuum de la MO des sols et la MO aquatique (Supplément n°1).

Ainsi, la MO présente dans un sol ou un sédiment à un instant donné est le résultat de l'accumulation de matières organiques d'origines diverses dont l'état de dégradation dépend des conditions environnementales.

La nature et la distribution des composés organiques renseignent donc sur leur source. Ces composés organiques, peu stables thermodynamiquement, évoluent donc dans l'environnement : quand ils ne sont pas totalement décomposés, ils peuvent enregistrer dans leur structure les différents processus qu'ils ont subis tels que l'oxydation ou la biodégradation.

Les études que j'ai entreprises sur les environnements superficiels se sont attachées à caractériser la MO à l'échelle moléculaire en utilisant essentiellement deux techniques d'analyse :

- la chromatographie en phase gazeuse-spectrométrie de masse (GC-MS) pour caractériser et quantifier les composés organiques extractibles au solvant organique
- la Pyrolyse-GC-MS pour caractériser la fraction organique non extractible

Ayant des compétences scientifiques initiales dans le domaine de la géochimie des matières organiques fossiles, j'ai dû faire évoluer mes méthodes d'analyse, changer d'échelle de temps et prendre en compte les processus de transformation de la MO superficielle guidés par les processus oxydatifs et non pas par des couples temps-température. Dans mes premiers projets de recherche, j'ai donc été amenée à mettre en œuvre un protocole de caractérisation de la matière organique par thermochemiolyse couplée à la GC-MS (THM-GC-MS) (Supplément n°2) et à me construire un référentiel de composés organiques caractéristiques des environnements superficiels. Ces projets dans différents contextes m'ont aussi amenée à réfléchir sur la pertinence des protocoles utilisés (Suppléments n°3).

Mes premiers objets d'étude ont été des substances humiques extraites de sédiments aquatiques fortement pollués. Ces travaux ont permis de différencier les contributions naturelles et anthropiques dans les sédiments de la Deûle (Lille) et d'un de ses bras morts fonctionnant comme un déversoir d'orage (Mansuy et al. 2001). La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier et la THM-GC-MS ont permis de mettre en évidence des différences compositionnelles significatives entre la MO des sédiments du Bras mort, très aliphatique du fait de la forte contribution d'eaux résiduaire et la MO des sédiments de la Deûle de structure plus aromatique, marquée par la contribution des dérivés ligneux.

## La matière organique : un assemblage moléculaire complexe

La nature de la matière organique dans les sols et les écosystèmes aquatiques a longtemps été considérée comme le résultat de réactions de polycondensation spontanées de composés organiques intermédiaires issus de la dégradation enzymatique de biomacromolécules. Ce processus d'humification génère un assemblage complexe de molécules réfractaires à la dégradation, les substances humiques, intermédiaires avant la fossilisation de la matière organique et la formation du kérogène (Tissot and Welte, 1978). Au cours des 30 dernières années, ce concept a évolué intégrant la notion de préservation sélective, le rôle des surfaces minérales, de l'encapsulation ou de l'agrégation (Tegelaar et al., 1989; Hedges and Keil, 1995; Knicker and Hatcher, 1997; Hedges et al., 2000; Simpson et al., 2002 ; Chaaban et al., 2016). Plus récemment, les avancées analytiques ont souligné les difficultés et les incohérences à isoler et caractériser les substances humiques en tant que polymère réfractaire ou polycondensat de molécules organiques (Kleber and Johnson, 2010).

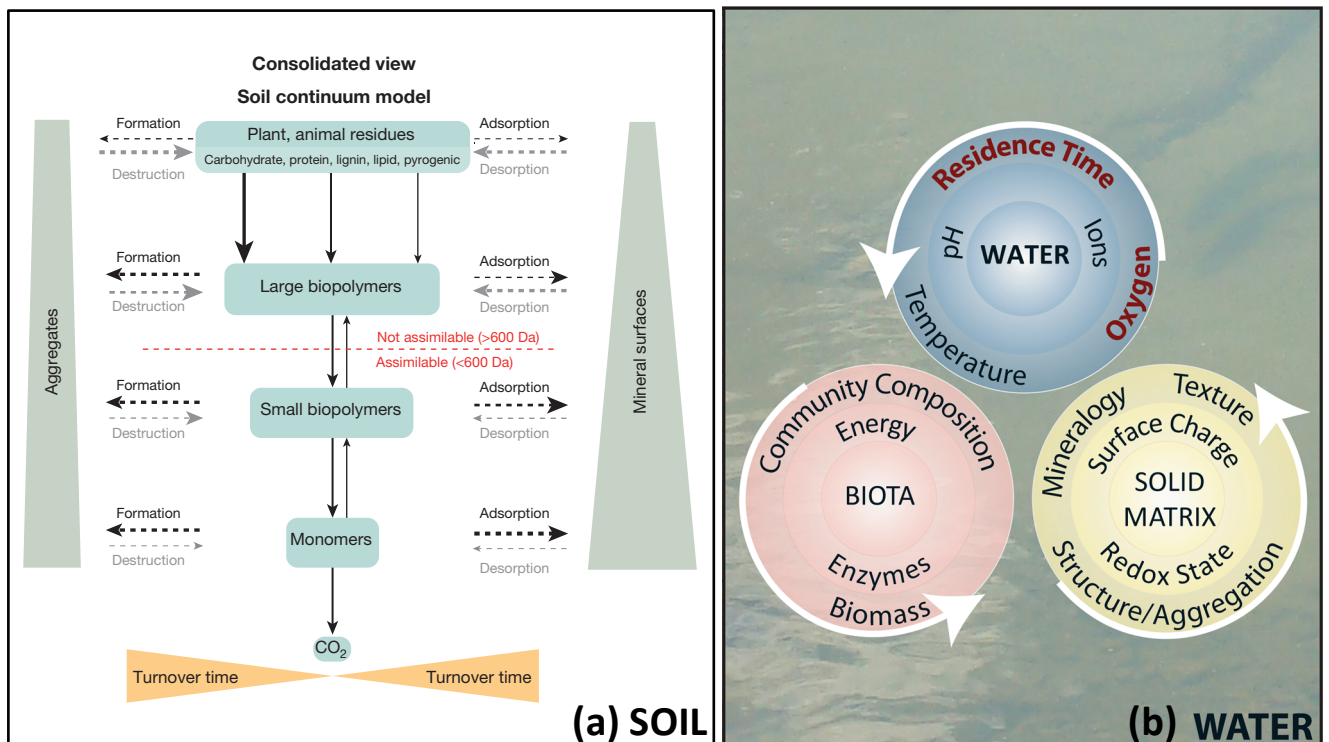


Figure S1 1 : Devenir de la matière organique (a) dans un sol, le « Soil Continuum Model » (Lehmann and Kleber, 2015) et (b) dans les milieux aquatiques (Marín-Spiotta et al., 2014).

Depuis quelques années, émerge le modèle conceptuel SCM (Soil Continuum Model) proposé par Lehmann and Kleber (2015) qui suggère un processus continu de décomposition des fragments organiques par les organismes décomposeurs produisant des composés organiques de tailles de plus en plus petites (Figure S1 1). Différents processus opèrent simultanément :

- Une solubilité croissante de la MO par l'augmentation de son degré d'oxydation avec la décomposition induisant la partition de la matière organique entre phase aqueuse et matrice solide.
- l'incorporation au sein d'agrégats et la sorption sur les surfaces minérales (d'autant plus efficaces que les composés organiques sont de petite taille) favorisant la préservation des composés organiques.

Il découle de ce modèle que ce sont les conditions environnementales et non la composition initiale de la MO, son caractère réfractaire, qui définissent sa vitesse de décomposition. Ainsi, la température, l'humidité des sols, la concentration en nutriments, les conditions redox de la solution des sols affecteront l'activité biologique responsable de la dégradation de la MO. La minéralogie des sols, la concentration en métaux, les charges de surface et l'état d'oxydation des minéraux détermineront les mécanismes d'adsorption favorisant la préservation.

Ce modèle qui permet d'interpréter de manière plus cohérente les observations faites sur la composition, la structure et la réactivité de la MO des sols peut aussi être étendu à la MO aquatique (Figure 1b). Marín-Spiotta et al. (2014) ont synthétisé les données acquises sur la MO aquatique au cours des 30 dernières années à la lumière de ce modèle SCM en ciblant particulièrement le continuum sol-rivière. Partant du constat que toute MO dans un sol est dégradable (Dignac et al., 2005; Bol et al., 2009), une grande partie de cette MO, qualifiée de terrigène, exportée vers la rivière sous forme dissoute est une MO déjà fortement remaniée par l'activité métabolique des microorganismes. Le continuum sol-rivière étant un système soumis aux variations des conditions hydrologiques tout au long de l'année, différents pools de MO sont activés (Figure S1 2). En périodes de haut débit ou de crue, une MO issue de l'accumulation des végétaux, fraîchement déposée, peu décomposée, est exportée des horizons superficiels du sol vers la rivière par le ruissellement dans le bassin versant. Au contraire, une MO plus remaniée par l'activité biologique, marquée par une contribution de matériel bactérien, prédominera en période de basses eaux et par la contribution des écoulements souterrains au débit de la rivière.

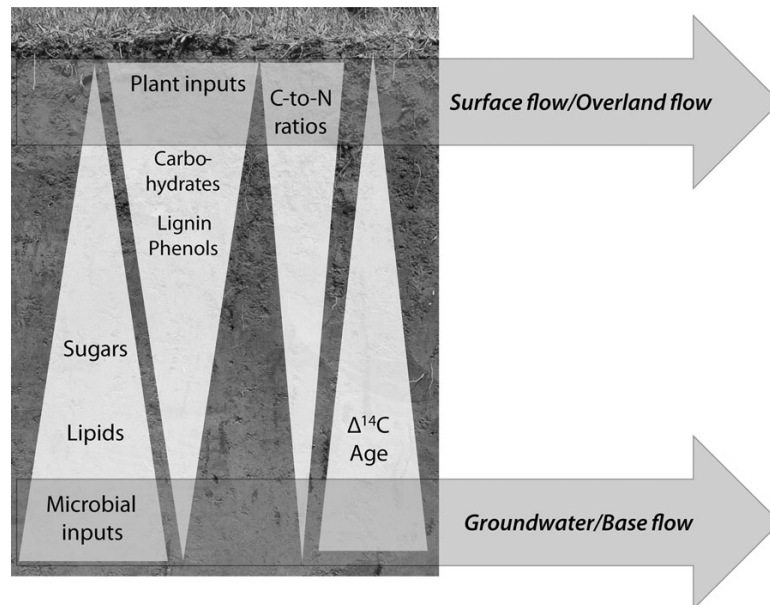


Figure S1 2 : Composition chimique et âge de la MO transportée des sols aux écosystèmes aquatiques en fonction des conditions hydrologiques (Marin-Spiotta et al., 2014).

Tout comme dans les sols, la décomposition ou la préservation de la MO aquatique dépendra de la composition de la communauté biologique, de l'oxygénation et de la température de la colonne d'eau, du temps de résidence de l'eau, de la minéralogie et de la texture des sédiments et des matières en suspension et enfin des processus d'agrégation. A l'échelle d'un bassin versant, la multiplicité des sources de matières organiques, les diverses voies de transfert vers le milieu aquatique, la variabilité annuelle et inter-annuelle des conditions hydrodynamiques amènent à un important degré de complexité de la matière organique dans les milieux aquatiques.

La caractérisation moléculaire d'une cinquantaine de boues d'épuration provenant de stations d'épuration domestiques de différentes tailles (rurales et urbaines) et de stations traitant des eaux industrielles (papeteries, agro-alimentaires) a permis de mieux comprendre la composition chimique des boues d'épuration et sa variabilité (Jardé et al., 2003, 2004, 2005). Tant la fraction macromoléculaire que la fraction lipidique permettent de différencier les boues selon leur origine (Figure 1). La fraction lipidique présente systématiquement un fonds géochimique pétrolier témoignant d'une pollution diffuse commune liée aux apports d'eaux de ruissellement des chaussées (Figure 2). Une variabilité autour de ce fonds géochimique a également pu être identifiée pour certaines boues domestiques, sans relation avec la taille de la station ni le degré d'industrialisation du bassin. Elles ont été imputées à des pollutions ponctuelles ou accidentelles dans le système de collecte des eaux usées.

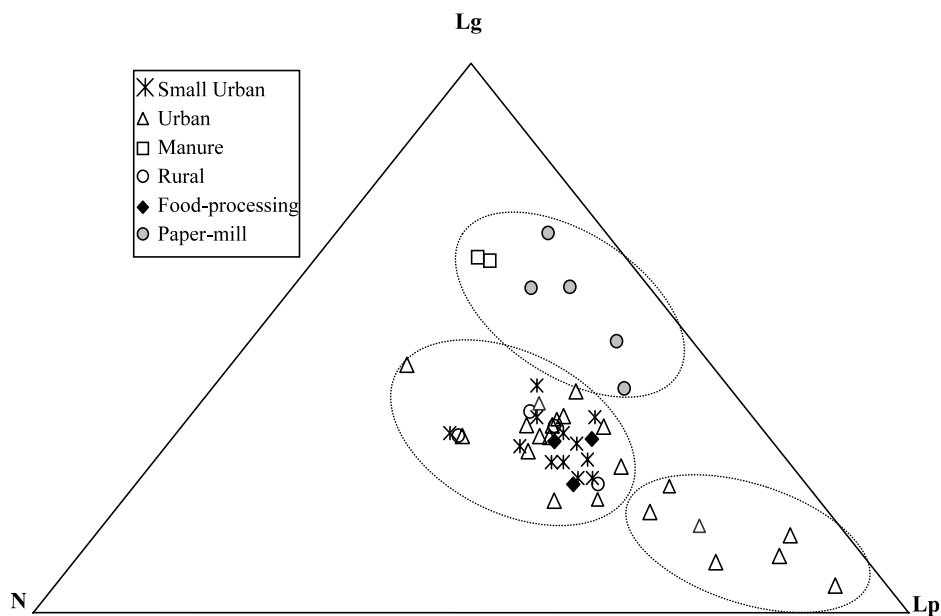


Figure 1 : Représentation en diagramme ternaire de l'analyse par thermochemiolyse de la fraction macromoléculaire de fumiers de vache (Manure) et de boues d'épuration lorraines collectées dans des stations de traitement d'eaux usées :

- domestiques de capacité de 10000 à 500000 équivalent-habitants (Urban), de 2000 à 10000 équivalent-habitants (Small Urban), de moins de 2000 équivalent-habitants en contexte rural (Rural)
- industrielles : papeteries (Paper-mill) et agro-alimentaires (Food-processing)

Les fragments pyrolytiques identifiés dans les pyrogrammes ont été classés en trois pôles :

- Lg : dérivés de la lignine (unités syringyle, vanillyle et coumaryle)
- Lp : acides gras
- N : dérivés azotés (unités pyrroles, indoles, pyrimidinedione)

Ces composés ont fait l'objet d'une quantification relative.

Le diagramme ternaire montre que la majorité des boues d'épuration présentent une composition moyenne quels que soient la taille de la station d'épuration ou le contexte rural ou urbain. Les boues de papeterie se distinguent nettement par l'abondance des dérivés ligneux. Enfin, quelques stations urbaines se démarquent par l'abondance des composés lipidiques dont la distribution signe une forte contribution microbienne.

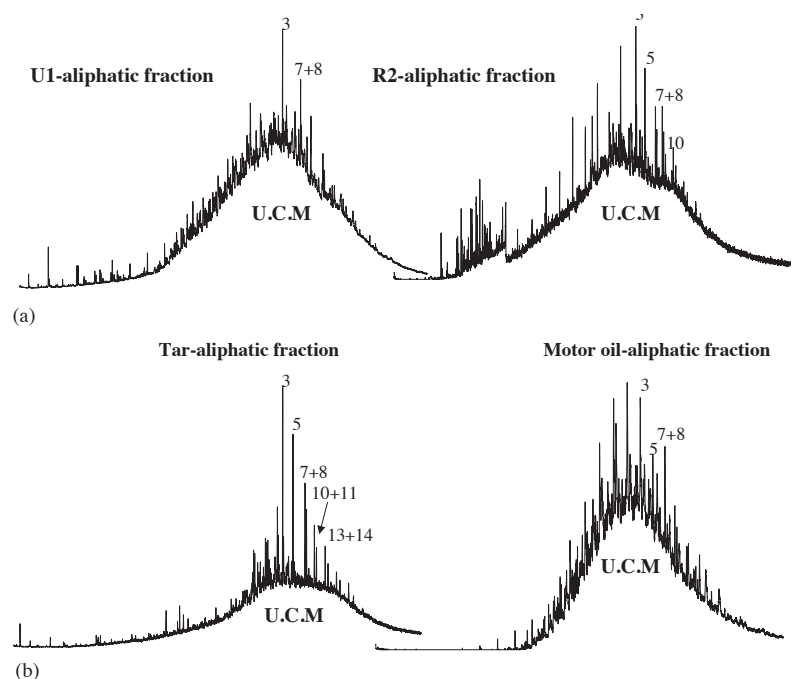


Figure 2 : Chromatogrammes de la fraction aliphatique extraite au solvant de deux boues d'épuration, U1 (STEP urbaine de 24000 équivalent-habitants) et R2 (STEP rurale de 2000 équivalent-habitants). Les deux chromatogrammes mettent en évidence un mélange complexe non résolu (UCM) et une distribution de hopanes (pics numérotés 3 à 14) caractéristiques de la présence de résidus pétroliers tels que les asphaltes routiers (Tar-aliphatic fraction) ou les huiles de vidange (Motor oil-aliphatic fraction).

Plus récemment, la caractérisation de la MO des matières en suspension de la Moselle a montré que cette MO était relativement homogène dans un bassin versant de taille conséquente et que ce sont essentiellement les variations saisonnières (débit, température) qui pouvaient influencer sa composition moléculaire (Le Meur et al. 2017). Sa composition se distingue par la très large prédominance des acides gras dans la fraction macromoléculaire qui représente de 50 à 90% des fragments pyrolytiques semi-quantifiés. La distribution de ces AG est marquée par l'abondance des acides n-C16 :0, n-C16 :1, n-C18 :0 et n-C18 :1. La fraction lipidique est elle-aussi très largement dominée par ces acides gras que nous avons identifiés comme des composés majeurs des boues d'épuration tant dans la fraction lipidique que macromoléculaire (Réveillé et al., 2003; Jardé et al., 2005). De même, la distribution des stérols signe une contribution des eaux usées. Il apparaît donc que la MO des matières en suspension de la Moselle et de ses affluents porte une composante microbienne importante caractéristique des eaux usées domestiques (acides gras C15 :0, C16 :0, C16 :1, C18 :0, C18 :1), tandis que la composante terrigène (dérivés ligneux, acides gras à longue chaîne, phytostérols) reste minoritaire. Ces résultats sont cohérents avec d'autres études montrant l'influence de l'urbanisation par les rejets d'eaux usées sur la qualité de la MO des matières en suspension (Boëchat et al., 2014) et des pratiques agricoles actuelles favorisant la dégradation de la MO des sols et l'exportation d'une MO de nature plus microbienne vers les milieux aquatiques (Lambert et al., 2017).

## L'analyse moléculaire de la MO

Les MO des environnements superficiels sont donc un continuum de fragments organiques de tailles très variables depuis le méthane jusqu'à la taille des plus gros biopolymères. Ce sont des assemblages complexes de protéines, de polysaccharides, de lipides, de lignines, de macromolécules de structures aromatiques et aliphatiques et de composés d'origine anthropique dont les micropolluants.

La fraction lipidique inférieure à 600 Da est facilement extractible dans les solvants organiques et accessible à l'analyse moléculaire par le couplage GC-MS. La pyrolyse analytique couplée à la GC-MS (Py-GC-MS) permet la caractérisation des fragments de plus grande taille (>600 Da) qui est souvent la fraction majoritaire des MO.

Mais l'altération thermique, les réactions secondaires, les faibles rendements de pyrolyse observés dans l'analyse des matières organiques superficielles très riches en fonctions polaires associées à des matrices minérales réactives comme montré dans Faure et al. (2006) (Figure S2 1) ont limité son utilisation dans l'interprétation de la structure chimique de ces MO.

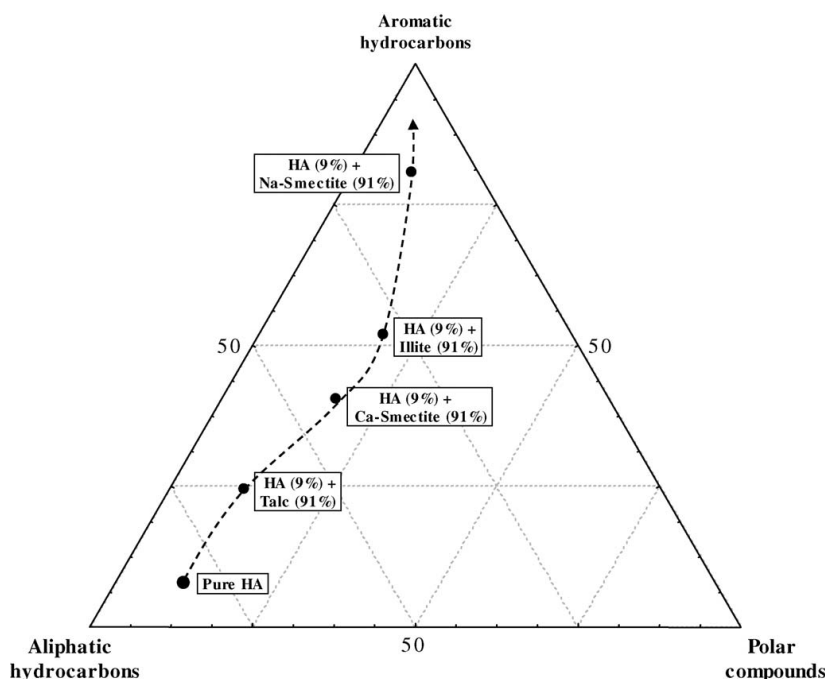


Figure S2 1: Diagramme ternaire montrant l'évolution de la composition de mélanges d'acides humiques et de différentes phases minérales analysés par Pyrolyse-GC-MS. Les fragments pyrolytiques identifiés dans les pyrogrammes ont fait l'objet d'une quantification relative et ont été classés selon trois grandes familles aliphatiques, aromatiques et polaires selon leur structure chimique. L'évolution depuis l'échantillon d'acides humiques purs jusqu'au mélange d'acides humiques (9%) et de la phase argileuse la plus réactive, la smectite sodique (91%), montre que les phases minérales et plus particulièrement les phases argileuses jouent un rôle important de catalyseur lors du traitement thermique, favorisant l'aromatisme des composés organiques. Les composés polaires sont minoritaires dans ces pyrogrammes alors que les acides humiques sont très enrichis en structures aliphatiques porteuses de fonction carboxylique et alcools comme le montre les analyses par spectroscopie infrarouge (Faure et al., 2006).

Le développement de la thermochimie par l'ajout de réactifs comme le tétraméthylammonium hydroxyde (TMAH) pendant l'étape de pyrolyse permet le clivage des macromolécules organiques et leur méthylation limitant les artefacts de la Py-GC-MS classique (Challinor, 1989; Hatcher and Clifford, 1994; del Rio et al., 1998). La THM-GC-MS devient alors un outil performant, reproductible et sensible pour une analyse rapide de la MO macromoléculaire. Elle fournit cependant une masse d'informations qu'il faut ensuite exploiter: identifier les fragments moléculaires, les classer, les quantifier, identifier des rapports moléculaires pertinents des principaux précurseurs de la MO analysées, de son état de dégradation.



## Collecter, extraire, fractionner pour mieux analyser

En préambule, je reprendrais bien volontiers les quelques lignes suivantes :

« *The fascination of many analytical chemists with developments in the area of instrumentation [...] has led to the erroneous belief that the way to solve all trace analysis problems is to use modern analytical instruments. It is often forgotten that these instruments are only excellent tools for obtaining information on sample composition provided that the samples are prepared appropriately for final analysis. The results cannot be better than the weakest link in the chain.* »

(Wolska et al., 2005)

Ainsi, la qualité de nos résultats dépend bien plus souvent du travail de préparation de l'échantillon que de l'analyse proprement dite. Le choix des modes de prélèvement des échantillons, de conditionnement puis d'extraction et de fractionnement sont donc importants et doivent être sans cesse questionnés. Pour illustrer ces évidences, je présenterais deux exemples.

### 1. Extraire les substances humiques ?

Deux études m'ont amenée à réaliser une caractérisation moléculaire de substances humiques extraites de sédiments de rivière (Mansuy et al., 2001) et de boues d'épuration (Réveillé et al., 2003). Si les analyses ont permis de dégager des différences significatives de composition entre les échantillons, il est cependant apparu que le support de cette information pertinente était pour une grande partie localisée dans la fraction lipidique extraite a posteriori des acides humiques par un solvant organique (Figure S3 2).

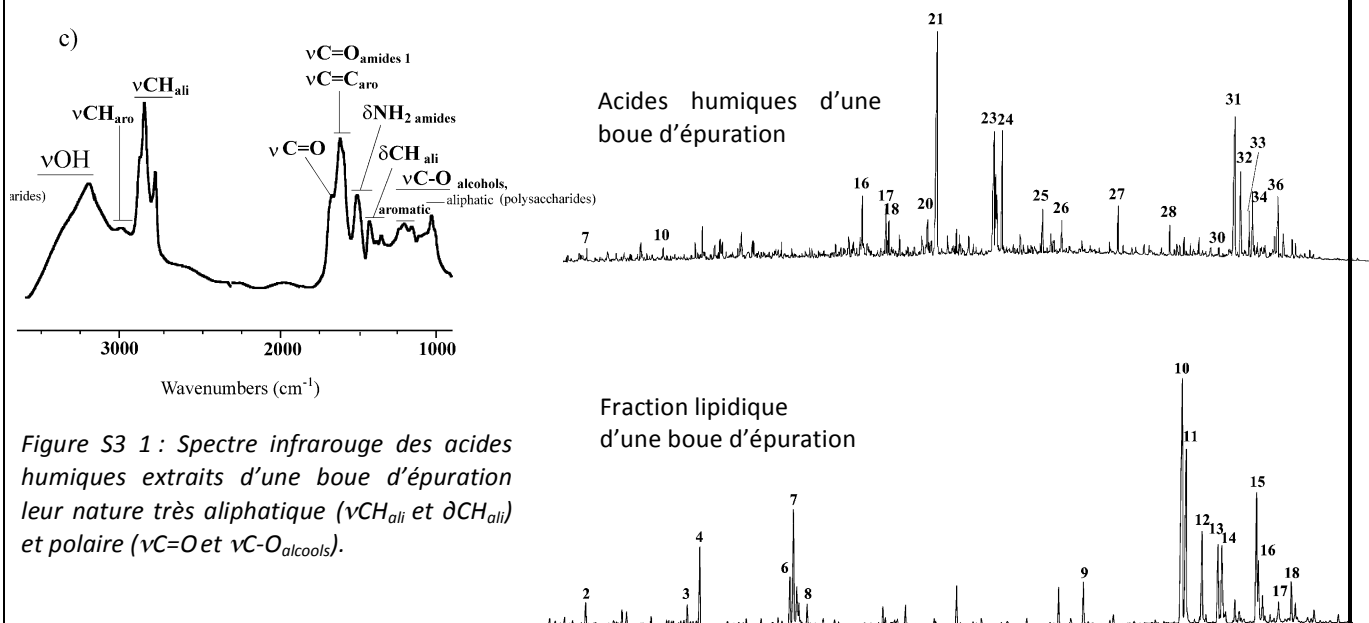


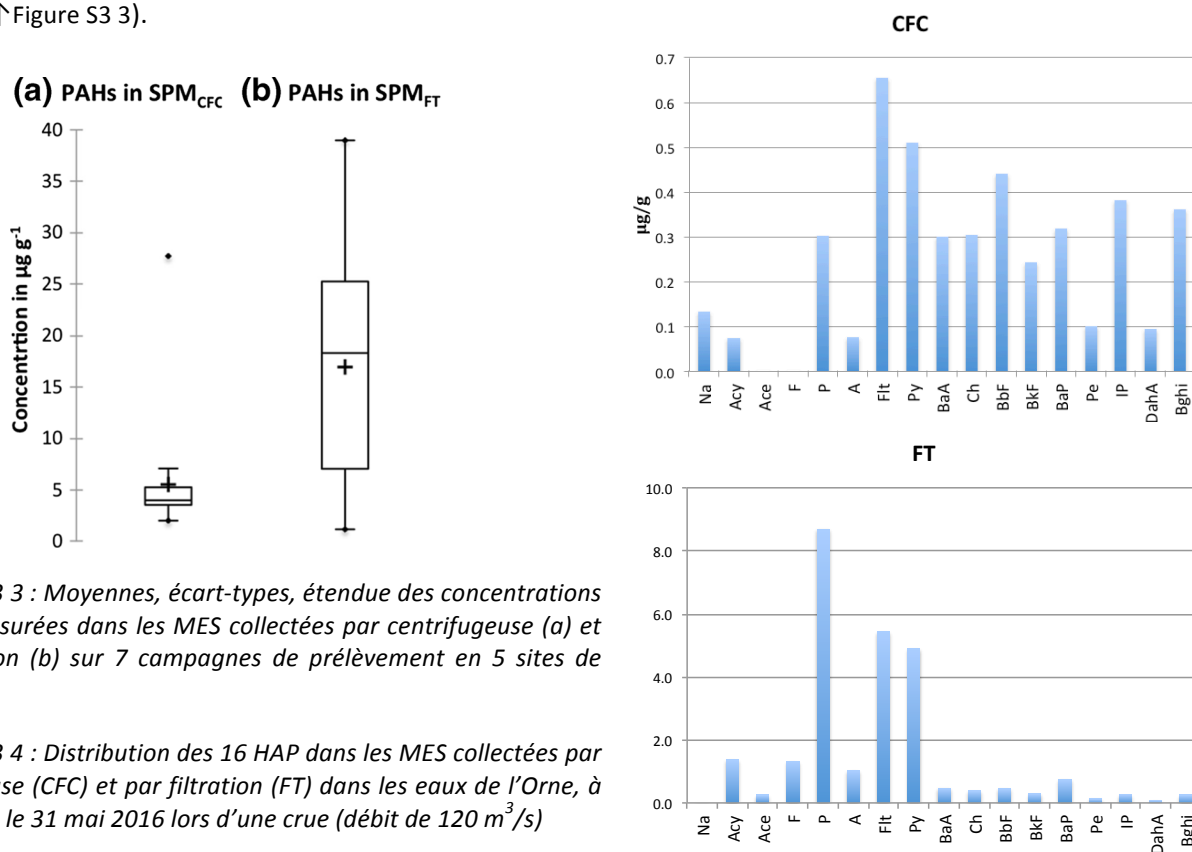
Figure S3 1 : Spectre infrarouge des acides humiques extraits d'une boue d'épuration leur nature très aliphatique ( $\nu\text{CH}_{\text{ali}}$  et  $\delta\text{CH}_{\text{ali}}$ ) et polaire ( $\nu\text{C}=\text{O}$  et  $\nu\text{C}-\text{O}_{\text{alcools}}$ ).

Figure S3 2 : En haut, pyrogramme des acides humiques extraits d'une boue d'épuration montrant l'abondance des structures de type acides gras (pics 16, 18, 20, 21, 23, 24, 26, 27, 28) et de type stérols (pics 31 à 36). En bas, chromatogramme de l'extrait au dichlorométhane des acides humiques de la même boue montrant l'abondance des stérols (pics 10 à 18).

Ainsi, le caractère très aliphatique des acides humiques observé dans le spectre infrarouge de la Figure S3 1 tenait plus à l'abondance d'acides gras et de stérols libres représentant 10% du carbone organique total qu'à la composition macromoléculaire de ces substances. Ainsi, l'extraction des substances humiques dans des matrices très polluées n'était sans doute pas pertinente au regard des objectifs de ce travail. L'utilité de cette méthode d'extraction des substances humiques est remise en cause depuis une vingtaine d'années en sciences du sol et la tendance est maintenant plutôt à l'analyse de la MO des sols dans sa globalité (Kleber and Johnson, 2010).

## 2. Filtrer ou centrifuger ?

Les matières en suspension (MES) des rivières jouent un rôle important dans le transfert de la matière organique des continents vers l'océan et tant que support des contaminants. Nos travaux récents sur l'Orne, un petit cours d'eau du nord de la Lorraine au passé industriel très lourd, nous ont amené à réaliser des échantillonnages d'eau réguliers pour en extraire les matières en suspension et quantifier les hydrocarbures organiques polycycliques (HAP) (Abuhelou et al., 2017). Deux méthodes de collecte des eaux ont été utilisées, une centrifugeuse de terrain à flux continu et une méthode de filtration sur filtre en fibre de verre de 0,7 µm. Des différences de concentration en HAP significatives ont pu être observées entre les deux méthodes de collecte (↑ Figure S3 3).



↑ Figure S3 3 : Moyennes, écart-types, étendue des concentrations en HAP mesurées dans les MES collectées par centrifugeuse (a) et par filtration (b) sur 7 campagnes de prélèvement en 5 sites de l'Orne.

→ Figure S3 4 : Distribution des 16 HAP dans les MES collectées par centrifugeuse (CFC) et par filtration (FT) dans les eaux de l'Orne, à Richemont, le 31 mai 2016 lors d'une crue (débit de 120 m<sup>3</sup>/s)

Les concentrations en HAP des MES collectées par centrifugeuse s'inscrivent dans un intervalle de 2 à 7 µg/g alors que dans les MES collectées par filtre, une forte variabilité a pu être observée dans un intervalle de concentrations de 1 à 50 µg/g. Les concentrations plus élevées mesurées dans les MES collectées par filtration ont été plus particulièrement observées en situation de haut débit et lorsque la granulométrie des MES était particulièrement fine (décile 50 des MES inférieure à 10 µm). La distribution des HAP dans les MES de filtre s'est révélée très enrichie en composés de bas poids moléculaire (phénanthrène, fluoranthène, pyrène) quand celle des MES de centrifugeuse ont une distribution dominée par les HAP à 4 à 6 cycles aromatiques sont présents (→ *Figure S3 4*).

La filtration permet donc de collecter une fraction fine très concentrée en HAP, de bas poids moléculaire dont la source est liée au passé industriel de la vallée de l'Orne (probablement les goudrons de houille des sols et sous-sols pollués) et qui sont exportés vers la rivière dans des conditions hydrodynamiques particulières (crues). Les MES de centrifugeuses portent des concentrations en HAP plus faibles, peu variables quelles que soient les conditions hydrodynamiques, dont la distribution est caractéristique de la pollution diffuse, que l'on pourrait qualifier de fonds géochimique propre à l'ensemble du bassin versant.

Le choix de la méthode de collecte est donc crucial. La filtration collecte de petites quantités de MES intégrant les fractions granulométriques les plus fines mais qui représentent un instantané des matières transportées en rivière (collecte d'un volume de 20L par échantillonnage). La centrifugeuse de terrain permet de collecter de grandes quantités de MES à partir d'un échantillonnage d'un important volume d'eau (500L) donc plus intégratif, mais dont la coupe granulométrique se situe autour de 5 µm. Ceci permet néanmoins de réaliser des sous-échantillons qui sont partagés entre plusieurs laboratoires et bénéficier d'analyses dans des champs disciplinaires variés qui peuvent ensuite être confrontés.

Dans l'exemple qui suit, nous avons comparé les résultats d'analyses minérales (concentrations en éléments traces) et organiques (concentrations en composés aromatiques polycycliques) dans les MES des eaux de l'Orne sur l'ensemble des campagnes de prélèvement de 2014 à 2016 décrivant des situations hydrologiques variées.

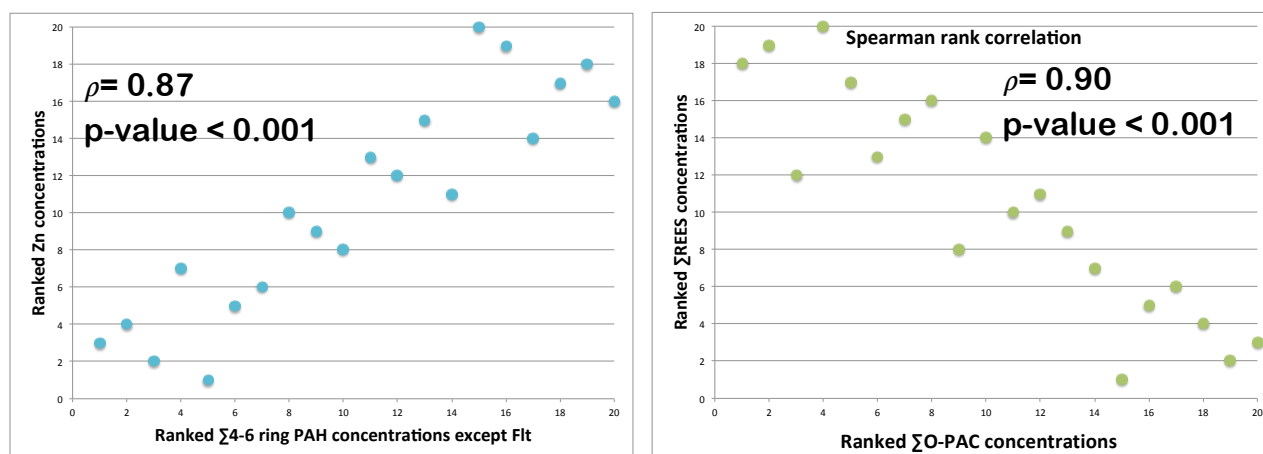


Figure S3 5 : Corrélation de rangs de Spearman montrant la corrélation entre la concentration en HAP de haut poids moléculaire (4 à 6 cycles aromatiques) et la concentration en Pb dans les MES de l'Orne, collectées par la centrifugeuse de terrain (à gauche, en bleu). A droite (en vert), anti-corrélation entre les concentrations en O-CAP et les terres rares.

Les tests de corrélation de rang de Spearman ont révélé une corrélation positive significative entre les concentrations en HAP de haut poids moléculaire (4-6 cycles aromatiques) et les concentrations en Zn et Pb et une anti-corrélation entre les concentrations en terres rares et les composés aromatiques polycycliques oxygénés (Figure S3 5). Ainsi, les HAP de haut poids moléculaire, le Zn et le Pb signent une pollution diffuse et ont probablement les mêmes voies de transfert : ruissellement des surfaces urbanisées et/ou apports d'eaux usées. Les terres rares signent une contribution lithogénique et donc l'apport de MES par l'érosion du bassin versant qui semblent appauvries en composés aromatiques polycycliques oxygénés. Seuls les résultats acquis sur des échantillons de MES acquis strictement dans les mêmes conditions ont permis d'obtenir des corrélations satisfaisantes. Cette confrontation des données minérales et organiques permet de renforcer nos diagnostics et mieux définir les différents réservoirs de CAP qui sont activés dans les différentes situations hydrologiques.

ABUHELOU A , MANSUY-HUAULT L., LORGEUX C., CATTELOIN D., COLLIN V., BAUER A., KANBAR, K., GLEY R., MANCEAU L., THOMAS F., MONTARGES-PELLETIER E. (2017) Suspended Particulate Matter Collection Methods influence the Quantification of Polycyclic Aromatic Compounds in the River System, *Environmental Science and Pollution Research*, 24, 22717–22729.

JARDE E., MANSUY L., FAURE P., 2003, Characterization of the macromolecular organic content of sewage sludges by THM-GC-MS, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 68-69, Pages 331-350.

JARDE E., VILMIN F., MANSUY L., FAURE P., 2004, Py-GC/AED and chemometric correlation to characterize sewage sludges of different origins, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 71, 553-567.

JARDE E., MANSUY L., FAURE P., 2005, Organic markers in the lipidic fraction of sewage sludge, *Water Research*, 39, 1215-1232.

LE MEUR M., MANSUY-HUAULT L., LORGEUX C., BAUER A., GLEY R., VANTELON D., MONTARGES-PELLETIER E., (2017), Spatial and temporal variations of Particulate Organic Matter from Moselle River and tributaries: A multimolecular investigation, *Organic Geochemistry*, 110, 45-56.

MANSUY L., BOUREZGUI Y., GARNIER-ZARLI E., JARDE E., REVEILLE V., 2001, Characterization of humic substances in highly polluted river sediments by pyrolysis methylation – gas chromatography – mass spectrometry, *Organic Geochemistry*, 32,223-231.

RÉVEILLÉ, V., MANSUY, L., JARDÉ, E., GARNIER-SILLAM, E., (2003) Characterisation of sewage sludge-derived organic matter: lipids and humic acids. *Organic Geochemistry*, 34(4), 615-627.

## 2. Identifier les sources de composés organiques

Face à cet objet particulièrement complexe qu'est la MO, le choix des protocoles de préparation et d'analyse est important mais il faut garder à l'esprit que les résultats obtenus proposent une certaine « vision » de la nature de la MO, imparfaite et certainement éloignée de sa véritable complexité (Filella, 2009). Dans la première partie, j'ai rassemblé les résultats relatifs à une caractérisation moléculaire aussi exhaustive que possible des différents types de MO que j'ai pu étudier. Cette démarche, indispensable à la bonne connaissance de nos objets d'étude, génère une masse importante de données dont il faut pouvoir extraire l'information pertinente pour la mettre au service d'une problématique. En d'autres termes, certains composés organiques sont caractéristiques des précurseurs de la MO et des processus physiques, chimiques et biologiques qu'ils ont subis, quand d'autres, souvent plus abondants, sont ubiquistes. Définis comme des marqueurs moléculaires ou des biomarqueurs, ces composés se caractérisent par une structure chimique, une composition isotopique ou une distribution homologue spécifique de leur origine et pérennes dans le temps (supplément n°4).

La composition isotopique d'hydrocarbures pétroliers, la distribution de composés aromatiques polycycliques ou de composés organiques tels que les acides gras, les stérols ou les dérivés ligneux sont de précieux outils pour identifier l'origine de ces composés et tracer leur devenir dans l'environnement. J'ai pu développer ces approches dans différents contextes en utilisant des marqueurs moléculaires classiques mais en mettant en œuvre autant que possible une approche expérimentale validant leur spécificité et leur pérennité.

### 2.1. Tracer les marées noires

Mon travail postdoctoral m'a permis de faire la transition entre géochimie pétrolière et environnementale en appliquant mes connaissances sur la MO fossile, sa composition, sa réactivité au traçage de produits pétroliers dissipés en mer lors de marées noires ou de mini-marées noires. Dans cette étude, j'ai validé une méthode de traçage isotopique permettant de définir l'origine de marées noires dans le Golfe du Mexique en utilisant la GC-irmMS, technique qui commençait à se développer en géochimie. La comparaison de la composition isotopique individuelle de n-alcane de pétroles prélevés à la source dans des navires pétroliers avec celle de pétroles dégradés prélevés en mer s'est révélée une méthode fiable pour l'identification de l'origine des marées noires (Supplément n°4, §2.1). Des expériences de lixiviation et de biodégradation des pétroles ont montré que la signature isotopique des n-alcane n'était pas significativement modifiée par l'altération en mer (Supplément n°4, §3.2). Nous avons par ailleurs montré que pour les pétroles les plus dégradés ne contenant plus de n-alcane, il était possible d'utiliser la signature isotopique des doublets n-alcane/n-alcène produits par pyrolyse des asphaltènes pour la comparer à celle du pétrole sain (Mansuy et al, 1997).

## Le concept de marqueur moléculaire

### 1. Un peu d'histoire

L'utilisation des biomarqueurs ou marqueurs moléculaires s'est très largement développée en géochimie organique, depuis la mise en évidence de l'origine biologique du pétrole par la découverte de pétéroporphyrines dans les matières organiques fossiles par Treibs (1936). L'approche « biomarqueurs » a pris son essor dans les années 1970 dans le champ de la géochimie pétrolière où les marqueurs fossiles sont couramment utilisés pour établir des corrélations entre les huiles et leur roche mère, pour comprendre la cinétique de dégradation thermique des kérogènes et des huiles (Peters and Moldowan, 1993). Dans le même temps, en chimie environnementale, les études se focalisent sur l'identification et la quantification des contaminants organiques dans différentes matrices environnementales pour comprendre et prédire leur devenir dans l'environnement. Les deux communautés seront amenées à collaborer, échanger et partager des méthodes à la faveur des études menées sur des catastrophes environnementales que sont les marées noires qui ont amené à une meilleure compréhension de ces événements et la mise au point de méthodes et outils utilisant ce concept de marqueurs moléculaires pour identifier l'origine des marées noires (Bence et al., 1996). Depuis, la géochimie organique environnementale s'inscrit dans une approche globale de compréhension des grands processus environnementaux en utilisant des marqueurs moléculaires biogéniques, anthropiques et fossiles (Eganhouse, 1997).

### 2. Définition d'un marqueur moléculaire

Un marqueur moléculaire ou biomarqueur se définit comme un composé organique qui peut, dans les conditions appropriées, fournir des informations sur la source du matériel organique. Eganhouse (1997) distingue les biomarqueurs fossiles présents dans les MO fossiles, les marqueurs biogéniques contemporains caractéristiques des MO actuelles et les marqueurs anthropiques qui peuvent être des contaminants ou qui, sans être des polluants, sont liés aux activités humaines.

Un marqueur moléculaire porte des informations de trois façons :

#### **2.1. Par sa composition isotopique**

La composition isotopique d'une MO dépend de ses précurseurs biologiques et des processus diagénétiques qu'elle a subis. Les années 1990 ont connu une avancée technique importante avec le développement de la GC-irmMS (chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse

isotopique) qui a permis de déterminer la composition isotopique des composés organiques individuels. L'exemple de la Figure S4 1 montre que la distribution des compositions isotopiques en  $\delta^{13}\text{C}$  (‰) des n-alcane individuels est caractéristique de chaque pétrole analysé. Elle permet donc de les distinguer sans ambiguïté que ce soit dans une problématique pétrolière (corrélations huile-huile dans des réservoirs) ou environnementale comme l'identification des sources de marées noires (Mansuy et al., 1997).

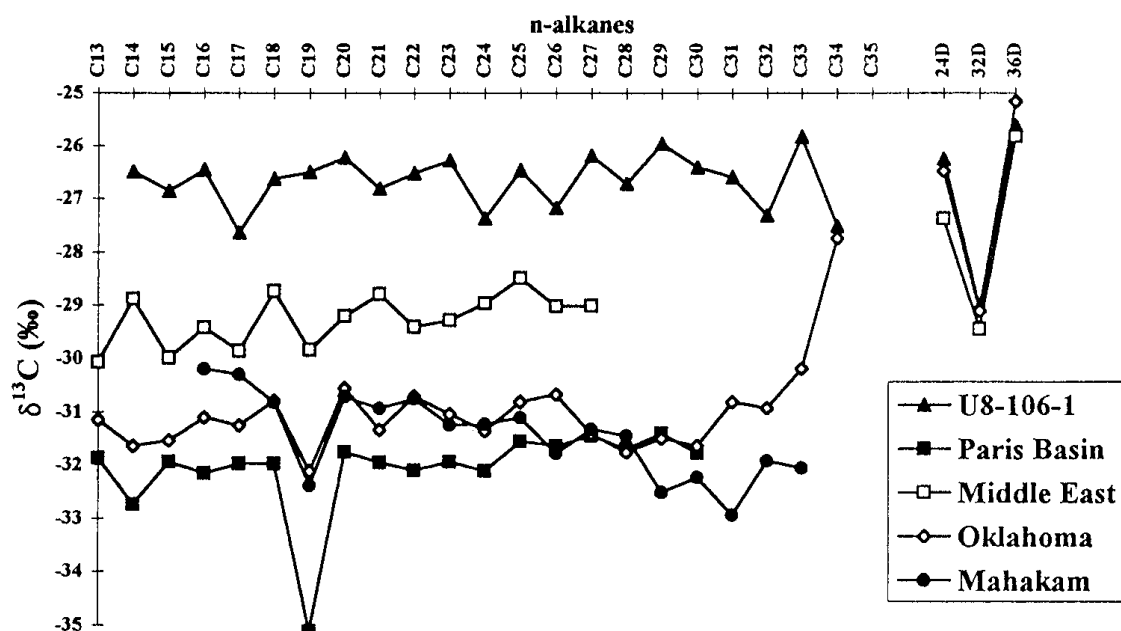


Figure S4 1 : Composition isotopique  $\delta^{13}\text{C}$  (‰) de n-alcane individuels de n-C13 à n-C35 extraits de cinq pétroles de différents champs pétroliers de part le monde et générés par des roches mères de type I, II et III.

## 2.2. Par sa structure tridimensionnelle

Les hopanes, marqueurs fossiles très classiquement utilisés par les géochimistes pétroliers, sont des traceurs de la présence de produits pétroliers dans l'environnement (Jardé et al., 2005; Mansuy-Huault et al., 2009). Le coprostanol, stérol d'origine fécal, issu de l'hydrogénation du cholestérol dans le tractus intestinal des mammifères, est un composé abondant dans les eaux usées et les boues d'épuration. Il est un bon marqueur de l'impact du rejet d'eaux usées traitées ou non et d'effluents organiques d'élevage dans les milieux aquatiques (Mansuy et al., 2001; Jardé et al., 2007; Le Meur et al., 2017).



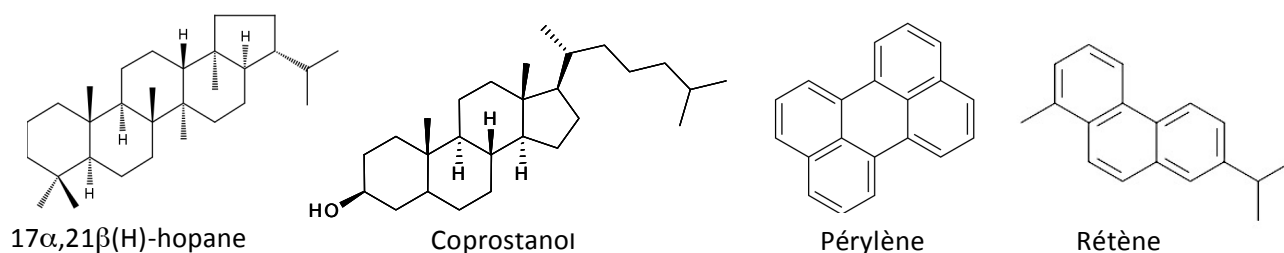


Figure S4 2 : exemples de structure de marqueurs moléculaires particulièrement utilisés dans mes travaux.

Quantifier en abondance dans les sédiments d'un étang piscicole, le pérylène, un HAP biogénique terrigène, a été identifié comme un marqueur de l'activité de champignons dégradateurs du bois (Bertrand et al., 2013) qui se forme dans des conditions réductrices selon une cinétique d'ordre 1 (Itoh et al., 2017). Plus récemment, dans nos premières analyses de charbonnières, nous avons pu identifier dans les sols des forêts vosgiennes du Pays de Bitche, le rétène qui pourrait être un marqueur de l'activité de charbonnage, activité artisanale de production de charbon de bois pour fournir les fonderies locales en combustible du XVIème au début du XXème siècle (Clesse, 2018).

### 2.3. Par la distribution des composés

La série homologue des n-alcanes est un exemple classique dont la distribution permet de différencier la contribution de végétaux terrestres (n-alcanes à longue chaîne C25-C35), de plantes aquatiques (C23 ou C25) ou d'algues (<C20). Dans son travail de thèse, O. Bertrand a utilisé, entre autres, la distribution des n-alcanes pour mettre en évidence l'évolution de composition de sédiments depuis une contribution terrigène vers une contribution des plantes aquatiques traduisant la création d'un étang piscicole au XIIème siècle (Bertrand et al., 2012).

## 3. Les critères d'un marqueur moléculaire idéal

Deux critères fondamentaux définissent le marqueur moléculaire idéal :

### 3.1. Sa spécificité de source

Dans les conditions idéales, un marqueur moléculaire doit permettre de faire le lien direct et unique avec sa source. Dans la pratique, certains biomarqueurs peuvent être caractéristiques de différentes sources. Ainsi, le coprostanol est présent dans les fécès des mammifères mais aussi des oiseaux. Selon le régime alimentaire des mammifères, l'abondance du coprostanol sera variable. Le couplage de différents marqueurs par le biais

de rapports moléculaires diagnostics peut être une façon de différencier les sources plus finement (Figure S4 3).

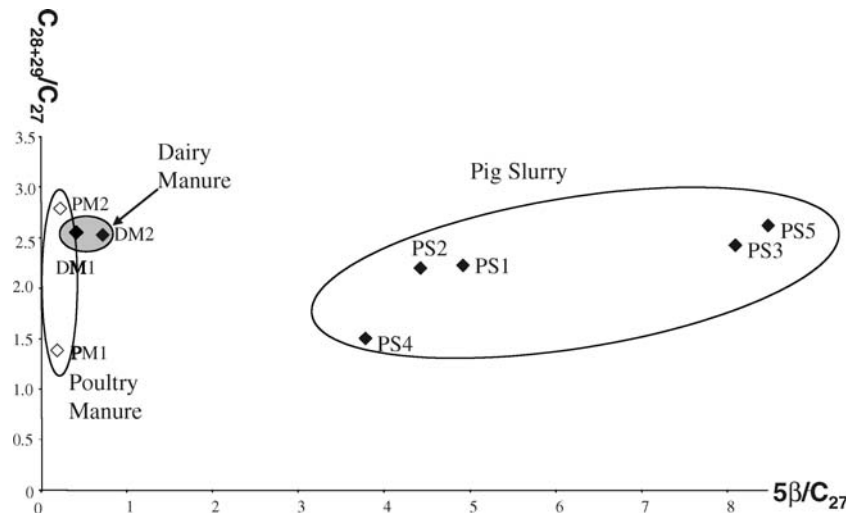


Figure S4 3 : Utilisation de deux rapports de stérols, le  $5\beta/C_{27}$  (somme des abondances relatives du coprostanol et de l'épicoprostanol divisée par celle du cholestérol) et le  $C_{28+29}/C_{27}$  (somme des abondances relatives du campésterol et du sitostérol divisée par celle du cholestérol), pour différencier les lisiers de porc (PS), des fumiers de volaille (PM) ou de vache (DM) (Jardé et al., 2007)

### 3.2. Son caractère conservatif :

Un marqueur moléculaire doit être une molécule réfractaire sur l'échelle de temps correspondant au processus étudié. En effet, une fois disséminée dans l'environnement, une molécule organique est soumise à des processus naturels qui affectent sa distribution spatiale et son devenir. Pour pouvoir utiliser un composé comme un traceur, il faut donc s'assurer de sa stabilité en étudiant son comportement vis à vis des processus de dégradation en laboratoire ou in situ.

#### Exemple 1 :

La dégradation des pétroles en mer est sans doute un exemple des plus démonstratifs. Un pétrole brut se caractérise par sa distribution de n-alcanes, de hopanes et de stéranes qui est classiquement utilisée par les géochimistes pour réaliser les corrélations huiles-roches mères ou huile-huile dans les bassins pétroliers. Cependant, s'il se trouve accidentellement ou naturellement répandu sur un sol ou disséminé en mer, ce pétrole est exposé à l'altération météorique.

## Supplément n°4

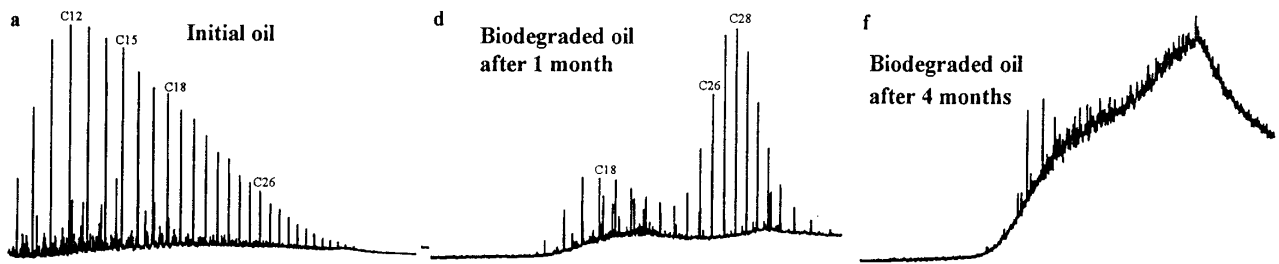


Figure S4 4 : Chromatogrammes de la fraction aliphatique d'un pétrole sain (a), puis ayant subi une dégradation aérobie en laboratoire après 1 mois (d) puis 4 mois (f) (Mansuy et al., 1997).

L'évaporation, la lixiviation et surtout la biodégradation vont profondément modifier les signatures moléculaires comme j'ai pu l'expérimenter au laboratoire. Ainsi, après un mois de biodégradation, l'abondance des n-alcane les plus légers (C10-C20) a significativement diminué et après 4 mois, les n-alcane et les hopanes sont dégradés, laissant place à un mélange de composés non résolus (Figure S4 4). Ainsi, les pétroles de marée noire qui ont longuement séjourné en mer ne sont plus traçables par la signature moléculaire des hopanes ou la composition isotopique des n-alcane individuels.

Nous avons proposé une méthode permettant d'identifier l'origine de ces pétroles très dégradés souvent retrouvés sur les plages et dans les sédiments sous la forme de galettes ou de boulettes (tarballs). En effet, la pyrolyse de ces pétroles très enrichis en composés organiques lourds (asphaltènes et résines) permet de générer et de collecter une fraction aliphatique constituée de doublets n-alcane/n-alcène dont la composition isotopique est identique à celle du pétrole sain (Figure S4 5). Il devient alors possible de retrouver l'origine de galettes de pétrole échouées sur des plages longtemps après une marée noire.

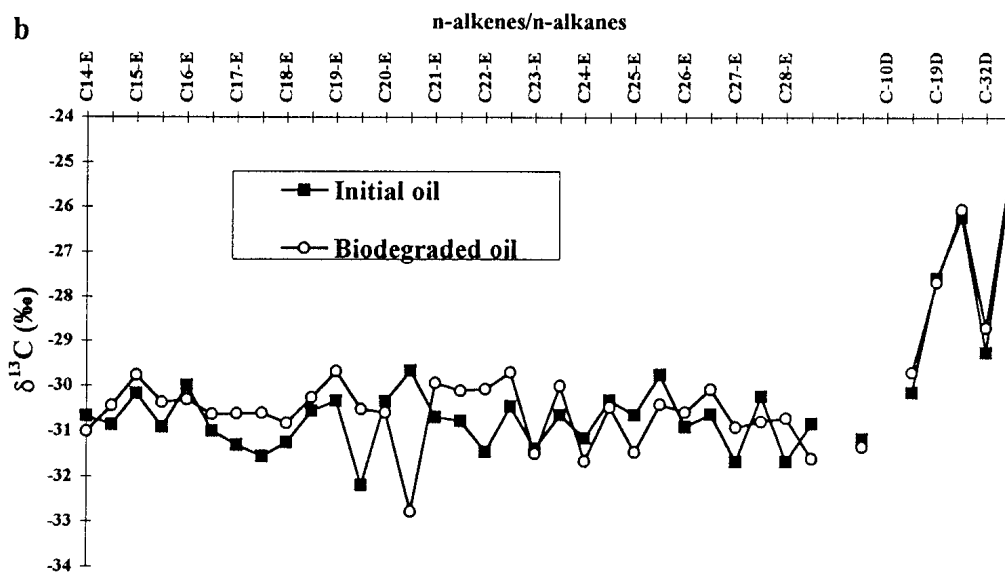


Figure S4 5 : Composition isotopique des doublets n-alcane/n-alcène générés par pyrolyse off-line (Pyroprobe CDS, 620°C-10s) des asphaltènes du pétrole brut sain et biodégradé après 4 mois. (Mansuy et al., 1997)

**Exemple 2 :**

Dans un contexte de sols agricoles amendés par des lisiers de porc, nous avons pu mettre en évidence que la signature moléculaire des stérols, marquée par la prédominance du coprostanol et du 24-éthylcoprostanol et la présence de l'épicoprostanol persistait dans les sols au moins 10 ans après la fin des épandages et quelle que soit la profondeur dans le profil du sol amendé (Figure S4 6).

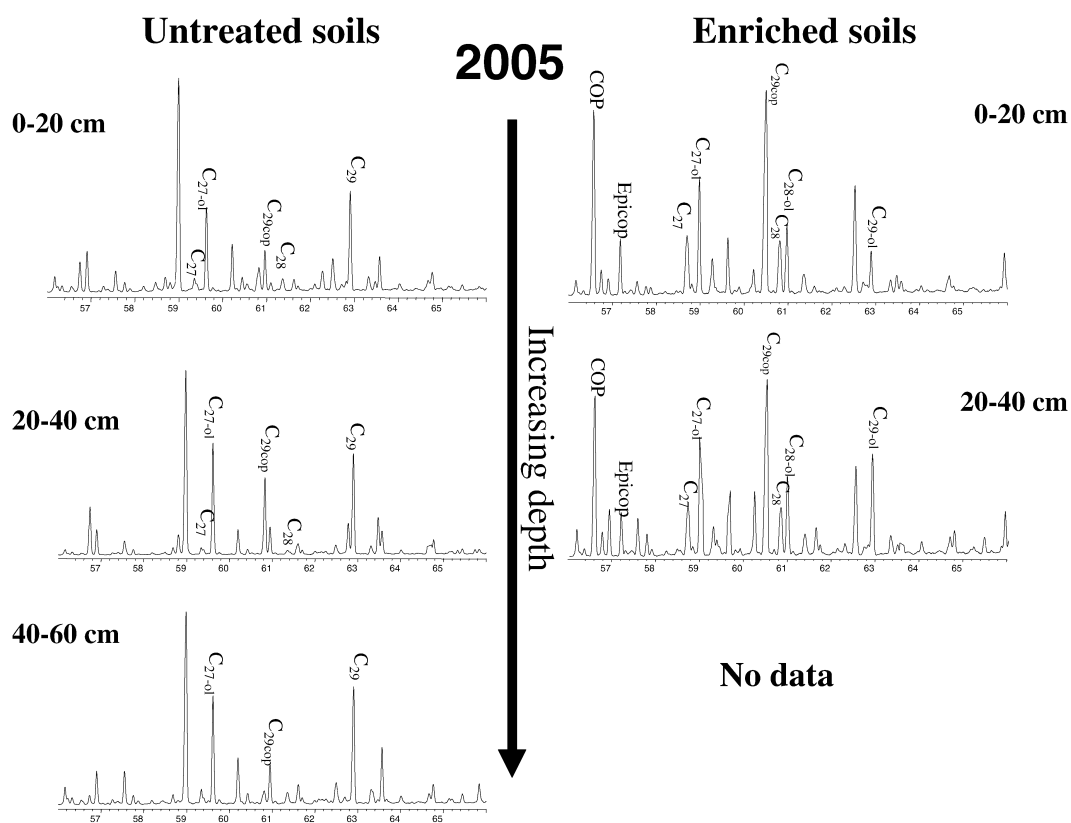


Figure S4 6 : chromatogrammes de masse des stérols extraits de sols agricoles non amendés (à gauche) et amendés par du lisier de porc 10 ans après la fin des épandages (à droite).

**Exemple 3 :**

Les hydrocarbures aromatiques polycycliques sont des contaminants très ubiquistes produits par des processus de combustion d'origine naturelle (volcanisme, feux de forêts) ou anthropique (combustion des énergies fossiles) et par des processus diagenétiques dans le cas des produits pétroliers. Emis dans l'atmosphère lorsqu'ils sont produits par des processus de combustion ou disséminés ponctuellement, par voie accidentelle dans un sol ou une rivière, ils sont toujours présents sous la forme d'un mélange dont la distribution peut-être caractéristique d'une source spécifique.

Des rapports moléculaires diagnostics ont été définis pour distinguer les principaux processus d'émission (Budzinski et al., 1997; Dickhut et al., 2000; Yunker et al., 2002; Tobiszewski and Namiesnik, 2012). Mais l'utilisation de ces rapports a été questionnée notamment pour tracer des sources de HAP dans des boues

d'épuration et plus généralement dans des milieux aquatiques dans la mesure où la biodégradation et la solubilisation peuvent varier d'une molécule à l'autre (Katsoyiannis et al., 2007).

Nous avons donc été amenés à développer des expériences de biodégradation et d'oxydation de différents matériaux sources de HAP (fuel, huile de vidange, charbon, goudron de houille, sols contaminés...) pour évaluer la stabilité des rapports diagnostics de HAP (Regier et al., 2005a; Biache et al., 2014). Les résultats montrent que la biodégradation et l'oxydation ont des effets sur la distribution des HAP et modifient les valeurs des rapports diagnostics (Figure S4 7). Cependant, ce sont principalement les rapports utilisant les HAP de bas poids moléculaires qui sont impactés comme les rapports Anthracène/(Anthracène+Phénanthrène) ou Par/(Par+alkyl) Anthracène-Phénanthrène. En revanche, les rapports de HAP de poids moléculaires moyens ou élevés sont peu ou pas impactés, modifiant peu le diagnostic de source. L'anthracène étant plus sensible à l'oxydation que le phénanthrène, un charbon ou un goudron de houille verra sa signature An/(An+Phen) évoluer d'un domaine « Combustion » vers le domaine « Pétrolier » tandis que l'évolution inverse est observée dans les expériences de biodégradation (Figure S4 8). Ces résultats incitent donc à choisir judicieusement les rapports diagnostics de HAP et à s'appuyer sur une approche multimoléculaire pour réaliser des diagnostics de sources de HAP.

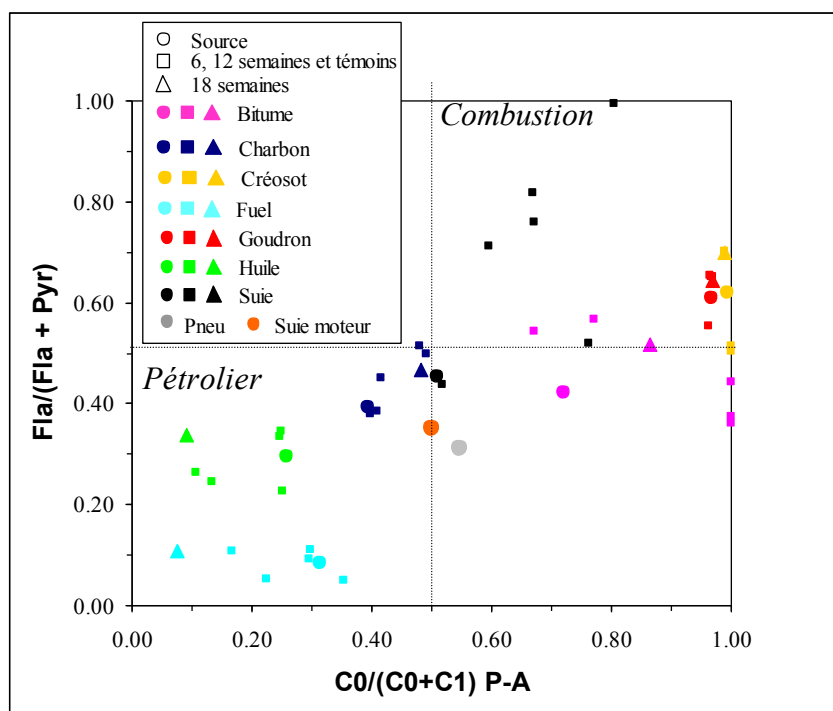


Figure S4 7 : Distribution des rapports moléculaires Fluoranthène/(Fluoranthène +Pyrène) en ordonnée et (Phénanthrène+Anthracène)/(Phénanthrène+Anthracène) parents et méthyl-substitués en abscisse obtenus pour différentes sources de HAP (bitume routier, charbon, créosote, fuel, goudron de houille, huile de vidange, suies de chaudière et suies de moteur, pneu), et leurs produits biodégradés par incubation jusqu'à 18 semaines (Regier et al., 2005b).

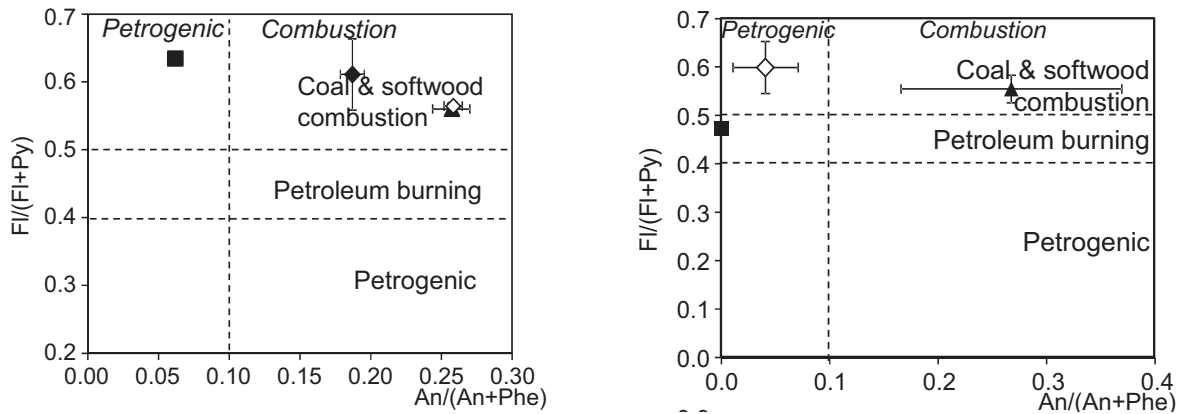


Figure S4 8 : Distribution des rapports Anthracène/(Anthracène+Phénanthrène) en abscisse et Fluoranthène/(Fluoranthène + Pyrène) en ordonnée dans les expériences d'oxydation abiotique (■), de biodégradation (▲) et de vieillissement naturel (◆) comparé à la matrice initial (◇) d'un goudron de houille (à gauche) et d'un charbon (à droite) (Biache et al., 2014).

## 2.2. Tracer des matières organiques d'origine agricole dans les milieux aquatiques

L'analyse de la composition moléculaire de boues d'épuration et d'effluents d'élevage a permis d'identifier des cortèges de composés organiques caractéristiques de ces matières, dont le caractère conservatif a été mis en évidence (Supplément n°4, §3.1 et 3.2). Ces marqueurs moléculaires ont ensuite été utilisés pour identifier leur présence dans les sols et les eaux continentales. Ainsi, la distribution des stérols extraits des matières en suspension de rivières bretonnes (Figure 3) est un bon outil pour diagnostiquer la présence de matières organiques issues des pratiques d'épandage agricole dans les bassins versants (Jardé et al., 2007a&b).

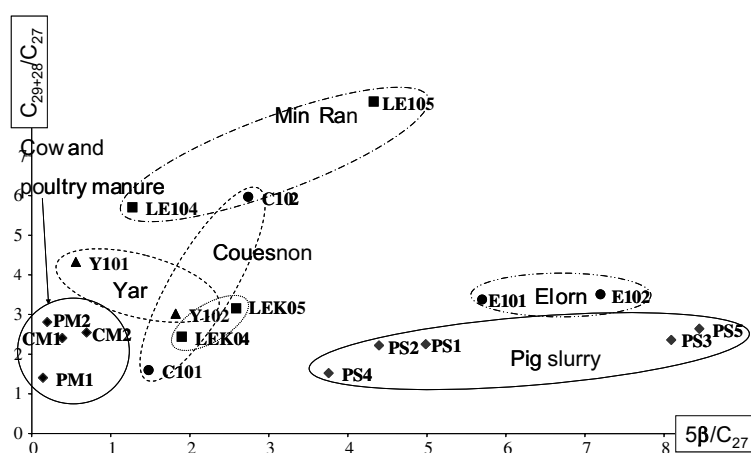


Figure 3: Utilisation de deux rapports de stérols, le  $5\beta/C_{27}$  (somme des abondances relatives du coprostanol et de l'épicoprostanol divisée par celle du cholestérol) et le  $C_{28+29}/C_{27}$  (somme des abondances relatives du campistérol et du sitostérol divisée par celle du cholestérol), pour identifier la présence de matières organiques issues de l'épandage agricole. Les figurés ■ correspondent aux rapports de stérols mesurés dans les MES de 5 cours d'eau bretons (E pour l'Elorn, Y pour le Yar, C pour le Couesnon, Le pour le Min Ran, LeK pour le Léguer) et les figurés ◆ correspondent aux rapports de stérols mesurés dans les lisiers de porc (PS) et les fumiers de volaille (PM) et de vache (CM) (Jardé et al., 2007).

## 2.3. Tracer des HAP dans des réseaux d'assainissement

A l'échelle d'un réseau d'assainissement, nous avons identifié des indices moléculaires caractéristiques de l'origine des hydrocarbures aromatiques polycycliques dans les égouts puis dans les boues d'épuration permettant de détecter des entrées de produits hydrocarbonés ou de produits de combustion (Regier et al., 2005a; Mansuy-Huault et al., 2009). Nous avons montré que la seule signature des HAP et le calcul de rapports moléculaires diagnostics ne suffisent pas à établir une identification satisfaisante de l'origine de la contamination du fait des sources

multiples de HAP à l'échelle d'un réseau d'assainissement (pollution atmosphérique globale, pollution diffuse liée au ruissellement des surfaces urbaines, rejets ponctuels et accidentels) et du traitement en station d'épuration qui peut modifier les distributions de HAP (Figure 4). La distribution des composés aliphatiques permet de compléter l'analyse des HAP et d'affiner le diagnostic en identifiant des contributions particulières de produits pétroliers dans le réseau : fuel, paraffines et résidus pétroliers de type asphalte routier (Figure 5).

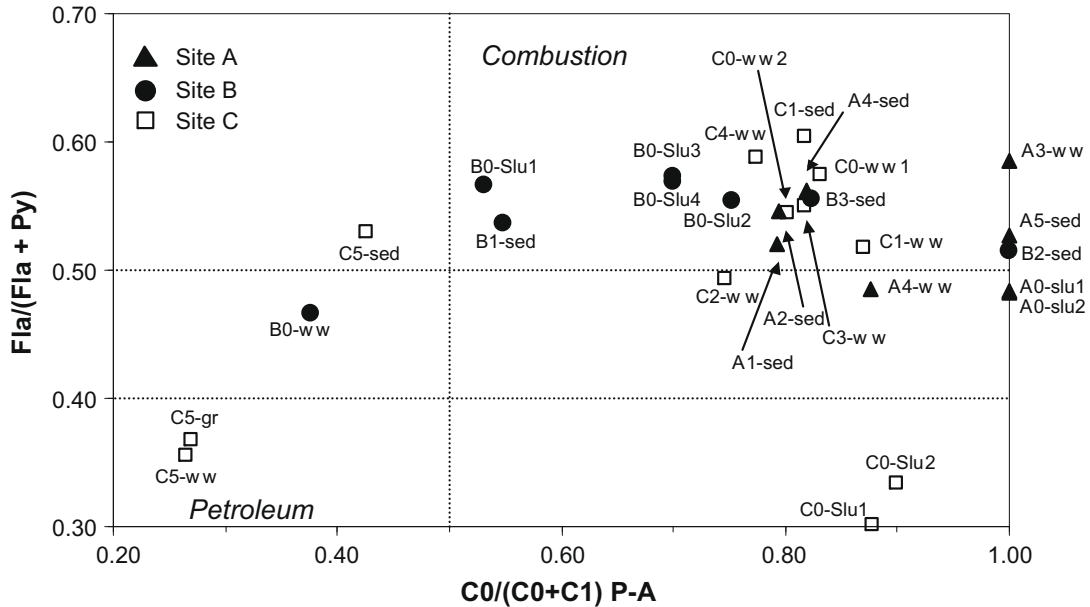


Figure 4: l'étude a porté sur trois réseaux d'assainissement (A, B, C) dans des communes rurales en Lorraine choisies pour leurs concentrations en HAP supérieures aux valeurs-seuils de valorisation des boues en épandage agricole. Pour chaque site, les boues d'épuration ont été collectées (A0-slu, B0-slu et C0-slu) en station ainsi que des sédiments (A-sed, B-sed, C-sed) et des matières en suspension obtenues par filtration des eaux du réseau (B-w w, C-w w) en différents points du réseau d'égout. L'extrait organique de ces différents échantillons a été analysé par GC-MS pour quantifier les HAP et caractériser la distribution des hydrocarbures aliphatiques. L'objectif était d'identifier d'éventuels points d'entrée d'eaux usées contaminées en HAP. L'utilisation des rapports diagnostics de HAP,  $Fla/(Fla+Py)$  (Fluoranthène / (Fluoranthène + Pyrène)) et  $C0/(C0+C1) P-A$  ((Anthracène+Phénanthrène) / (Anthracène + Phénanthrène + méthylanthracène+méthylphénanthrène)) montre que la majorité des boues se placent dans le domaine Combustion plutôt caractéristique d'une pollution diffuse ne permettant pas d'expliquer les fortes concentrations en HAP.



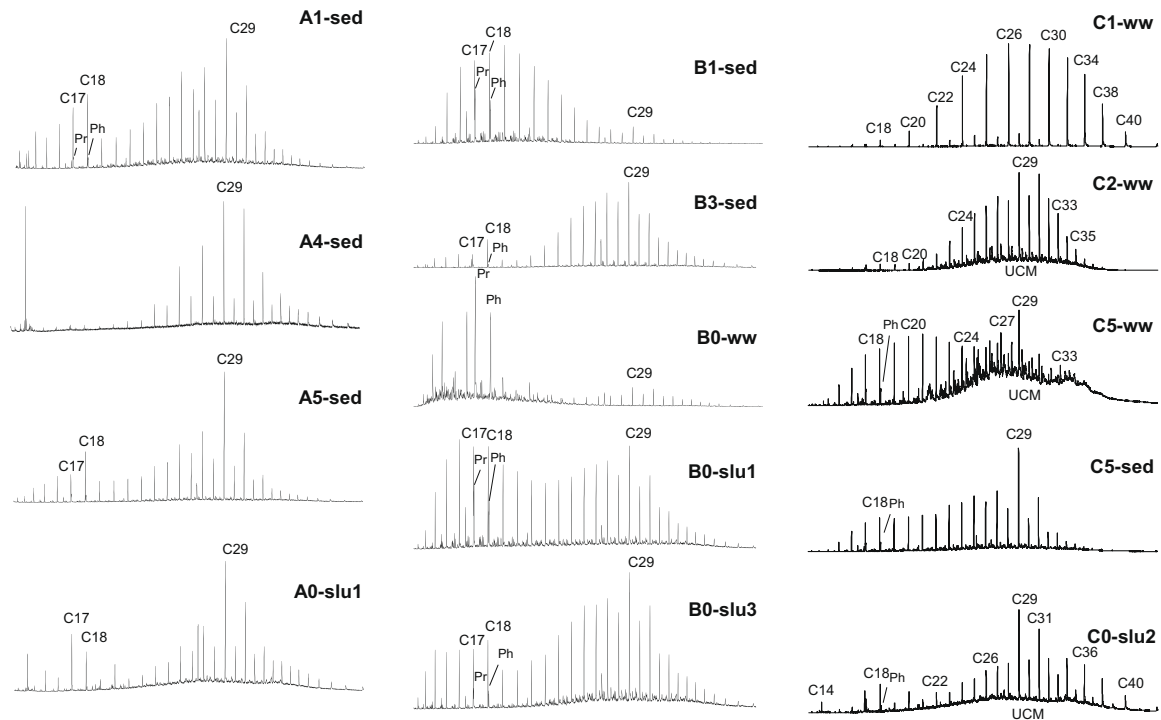


Figure 5 : Les chromatogrammes des fractions aliphatiques mettent en évidence dans le réseau d'assainissement B l'abondance de n-alcanes C14-C20, la présence du pristane et du phytane, signant une contribution pétrolière qui a pu être identifiée comme du fuel s'écoulant d'une cuve chez un particulier. Cette signature est aussi présente dans les boues d'épuration. De même, le site C présentait une distribution remarquable des composés aliphatiques en un point du réseau (C1) marquée par des longues chaînes aliphatiques à nombre de carbones pair de C24 à C40 attribuée à des produits paraffiniques probablement utilisés par une imprimerie de cette petite zone industrielle, tandis qu'en un autre point du réseau (C5), des entrées de fuel (C14-C20 et pristane-phytane) et d'huile de vidange (UCM et hopanes) ont pu être identifiés. Ces différentes contributions dans le réseau sont observables dans la boue d'épuration C0-slu.

BIACHE C., MANSUY-HUAULT L., FAURE, P. (2014) Impact of oxidation and biodegradation on the most commonly used PAH diagnostic ratios: Implications for the source identifications, *Journal of Hazardous Materials*, 267, 31-39.

JARDE E., MANSUY L., FAURE P., 2005, Organic markers in the lipidic fraction of sewage sludge, *Water Research*, 39, 1215-1232.

JARDÉ, E , GRUAU, G., MANSUY-HUAULT, L., PEU, P., MARTINEZ, J. 2007, Using sterols to detect pig slurry contribution to soil organic matter, *Water, Air, and Soil Pollution*, 178(1-4), 169-178.

JARDÉ, E., GRUAU, G., MANSUY-HUAULT, L., (2007) Detection of manure-derived organic compounds in rivers draining agricultural areas of intensive manure spreading. *Applied Geochemistry*, 22(8), 1814-1824.

MANSUY L., PHILIP R.P., ALLEN J.(1997), Source identification of oil spills based on the isotopic composition of individual components in weathered oil samples, *Environmental Science & Technology*, 31, 3417-3425.

MANSUY-HUAULT, L., REGIER, A., FAURE, P., (2009) Analyzing hydrocarbons in sewer to help in PAH source apportionment in sewage sludges. *Chemosphere*, 75(8): 995-1002.

## Les composés aromatiques polycycliques

Les composés aromatiques polycycliques (CAP) constituent un large groupe de contaminants organiques, ubiquistes dans l'environnement. Parmi eux, les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) sont des composés neutres et apolaires, représentant un groupe d'environ 130 composés dont 16 ont été identifiés comme polluants prioritaires par l'agence de protection de l'environnement américaine du fait de leur toxicité (Figure S5 1). Ils sont produits par la combustion incomplète ou la diagenèse de matières organiques et sont donc de bons traceurs de ces processus dans l'environnement mais aussi des contaminations directes par des produits pétroliers ou des goudrons de houille. Actuellement, la combustion des énergies fossiles est de loin la plus importante source de HAP. Ces substances ont donc été très largement étudiées depuis les années 1980 tant dans les compartiments atmosphériques que les sols et les milieux aquatiques (Wilcke, 2000; Stout et al., 2001; Tzapakis and Stephanou, 2005; Motelay-Massei et al., 2007; Pies et al., 2007; Gateuille et al., 2014; Gregg et al., 2015; Le Meur et al., 2017). La concentration des 16HAP peut varier de moins de 1 µg/g dans des régions peu impactées par les activités humaines (Wilcke, 2000; Bertrand et al., 2013) à des valeurs supérieures à 1000 µg/g dans des sols contaminés par des goudrons de houille (Biache et al., 2013) ou des sédiments dans des vallées industrielles comme l'Orne. Ainsi, on estime que la concentration en HAP a été multipliée par 10 depuis la période pré-industrielle. Outre la question de leur toxicité dans les milieux étudiés, ils sont aussi utilisés comme des traceurs des transferts de matière organique terrigène dans les milieux naturels (Yunker et al., 2011).

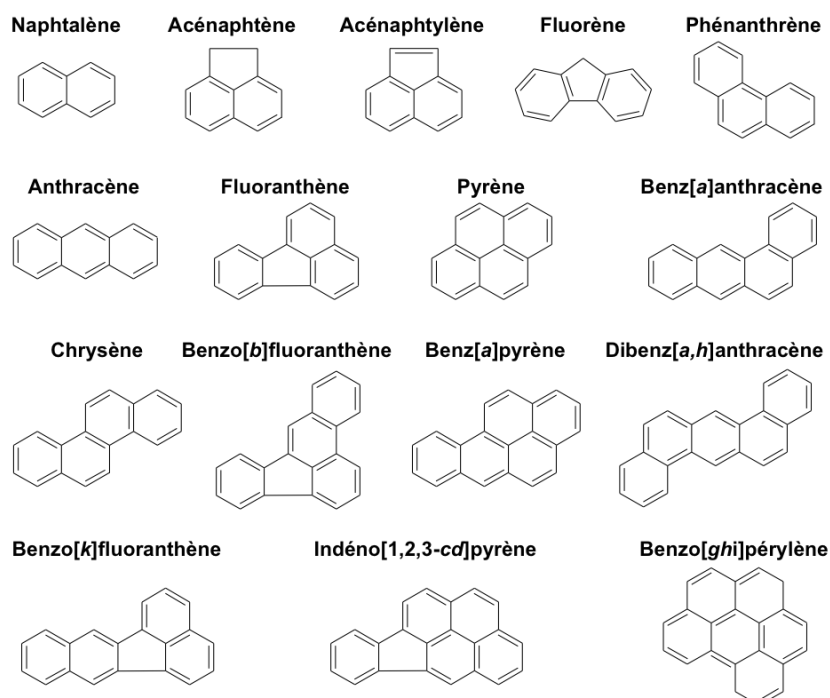


Figure S5 1 : Structure des 16 HAP de la liste de substances prioritaires de l'US-EPA.

Depuis une dizaine d'années, quelques travaux émergents s'intéressent à l'occurrence et au devenir des CAP polaires, notamment oxygénés et azotés (Figure S5 2). Ces composés sont produits par les mêmes processus que les HAP à savoir la combustion mais peuvent aussi être issus de l'oxydation des HAP par voie abiotique ou biotique (Lundstedt et al., 2007; Ringuet et al., 2012; Coralie Biache et al., 2017). De par la présence d'un hétéroatome dans leur structure, les CAP polaires sont 2 à 100 fois plus solubles que les HAP à poids moléculaire équivalent (Boulangé, 2017). Certains de ces composés présentent une toxicité plus grande que les HAP (Durant et al., 1998; Peddinghaus et al., 2012).

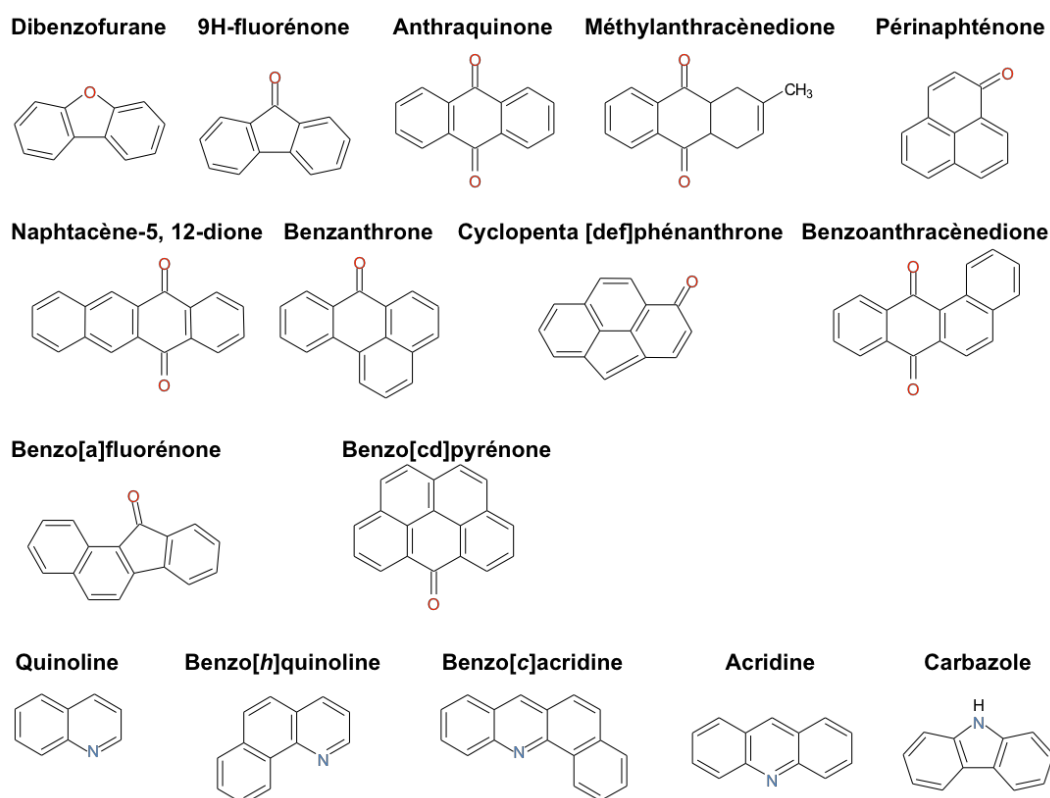


Figure S5 2 : Structure des CAP oxygénés et azotés analysés dans les études réalisées sur la plateforme de géochimie organique de Georessources.

Les études des CAP polaires dans les milieux aquatiques sont encore très peu nombreuses (Qiao et al., 2013, 2014; Siemers et al., 2015, 2017; Witter and Nguyen, 2016; Abuhelou et al., 2017) et la liste des composés dosés n'étant pas standardisée, il est difficile d'établir des comparaisons. Les travaux de Siemers et al. (2015) sur la Weser et l'Elbe en Allemagne montrent des concentrations en CAP polaires dissous variant de 15 à 50 ng/L quand celles des 16 HAP dissous varient de 5 à 100 ng/L. Dans la plupart des échantillons analysés, les concentrations en CAP polaires sont au moins équivalentes voire 3 à 4 fois supérieures à celles des HAP.

## Supplément n°5

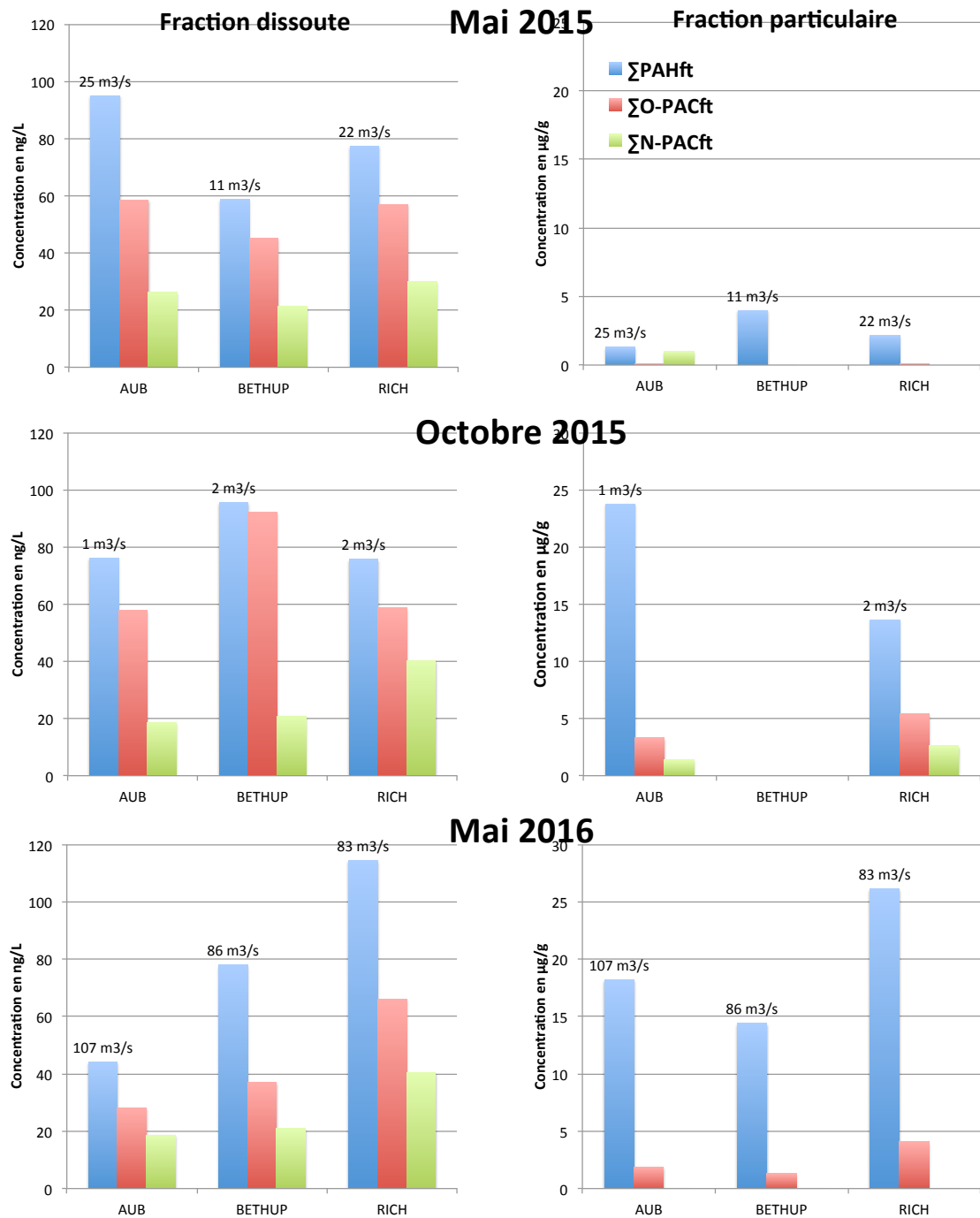


Figure S5 3: Concentrations en HAP, O-CAP et N-CAP dans la fraction dissoute en ng/L (colonne de gauche) et dans la fraction particulaire collectée par filtration à 0.7 µm en µg/g (colonne de droite) lors de trois campagnes représentant des situations d'étiage en Octobre 2015, de haut débit en Mai 2015 et de crue en mai 2016. Les trois sites Auboué (AUB), Beth (BETHUP) et Richemont (RICH) décrivent la section aval de l'Orne impactée par les activités industrielles de la fin du XIXème siècle à 2009.

## Supplément n°5

Le suivi réalisé dans le cadre de l'ANR MOBISED depuis 2014 nous permet d'étudier les concentrations des CAP dans les fractions dissoute et particulaire dans différentes conditions hydrologiques dans l'Orne et constitue une des premières études complètes de l'occurrence de ces composés en rivière ( *Figure S5 3*).

Dans la fraction dissoute, les concentrations en HAP et O-CAP sont du même ordre de grandeur (médiane autour de 40 ng/L) alors que celle des N-PAC est plus faible avec une médiane de 12 ng/L (Tableau S5 1). Les concentrations en CAP polaires dissous (O- et N-CAP) dominent dans 75% des analyses effectuées. Même si la *Figure S5 3* laisse apparaître une tendance à la diminution de la proportion des CAP polaires en période de haut débit en mai 2015 et mai 2016, il est difficile de faire émerger une corrélation avec ces épisodes hydrologiques sur l'ensemble du jeu de données. Les concentrations en CAP particulaires sont relativement élevées avec une médiane de 21 µg/g, les HAP y sont très majoritaires (médiane de 15 µg/g) tandis que les CAP polaires représentent 10% du total des CAP. Les variations de concentrations en O-CAP semblent anti-corrélées à celle du débit : les périodes de haut débit seraient marquées par des MES moins concentrées en O-CAP que les périodes d'étiage.

*Tableau S5 1 : Intervalles de variation et médianes des concentrations en CAP dissous (PACw, PAHw, O-PACw et N-PACw) et particulaires (PACft, PAHft, O-PACft et N-PACft) sur le site de BETH de 2014 à 2017 ainsi que du débit instantané mesuré pour chaque campagne entre 2014 et 2017.*

BETH	QtVar (m <sup>3</sup> /s)	ΣPACw ng/L	ΣPACft µg/g	ΣPAHw ng/L	ΣPAHft µg/g	ΣO-PACw ng/L	ΣO-PACft µg/g	ΣN-PACw ng/L	ΣN-PACft µg/g
<b>Nb d'analyses</b>	59	48	42	48	42	48	42	48	42
<b>Min</b>	0.8	22.2	0.2	11.0	0.2	8.1	0.3	1.8	0.1
<b>Max</b>	193	327.8	132.4	181.7	96.8	134.1	23.4	62.6	29.4
<b>Médiane</b>	10.9	99.4	21.3	40.2	15.2	41.7	2.4	12.2	0.3

La Figure S5 4 montre une excellente corrélation entre les concentrations en HAP et en O-CAP dans la fraction dissoute mais beaucoup moins marquée quoique significative entre HAP et O-CAP particulaires. Cela suggère donc que les HAP et les O-CAP de la fraction dissoute sont issus des mêmes sources et ont les mêmes voies de transfert.

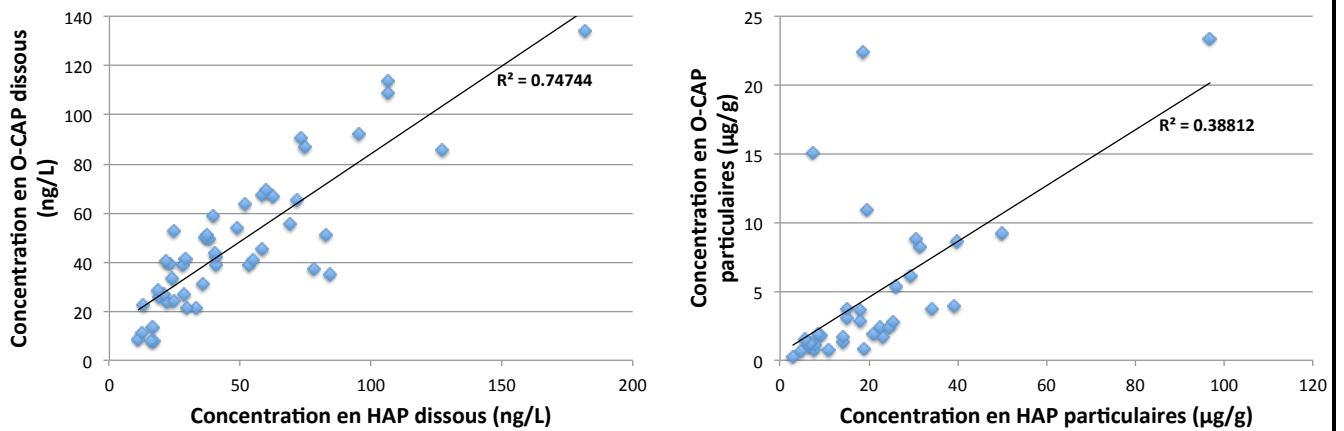


Figure S5 4: Corrélations observées entre les concentrations en HAP et O-CAP dans la fraction dissoute sur 48 mesures (à gauche) et la fraction particulaire sur 35 mesures (à droite).

Ces premiers résultats confirment la nécessité de suivre les CAP polaires dissous dans les eaux continentales car ils sont en concentrations au moins aussi élevées que celles des HAP réglementaires. Ils ont une source qui semble commune à celle des HAP mais leur proportion dans le mélange des CAP particulaires pourrait aussi être guidée par les conditions hydrodynamiques.

### **3. Variations spatio-temporelles de la composition organique des matières solides dans les milieux aquatiques continentaux**

Les marqueurs moléculaires en permettant d'identifier les sources de matières ou de contaminants organiques deviennent des traceurs des transferts de matière dans un environnement donné au cours du temps par l'analyse d'archives sédimentaires ou lors d'épisodes particuliers de l'histoire d'un cours d'eau par l'analyse de crues.

Comprendre le fonctionnement des hydrosystèmes continentaux actuels nécessite de connaître la variabilité temporelle de ces milieux et de définir leur état de référence. L'étude d'enregistrements sédimentaires de long terme (plusieurs dizaines à centaines d'années) permet d'établir une référence historique de l'état d'un cours d'eau et de sa variation en fonction du climat et de l'occupation des sols. L'analyse de sédiments déposés dans un milieu calme, non perturbé et présentant un taux d'accumulation élevé peut permettre de réaliser cet inventaire historique des contributions organiques et minérales dans le bassin versant de la Moselle. Depuis 2008, en collaboration avec E. Montargès-Pelletier (LIEC) et B. Losson (LOTERR), j'ai développé des projets sur les archives sédimentaires dans des contextes variés (étangs piscicoles, rivières industrielles fortement contaminées), sur des chroniques temporelles allant du millénaire à quelques dizaines d'années.

Depuis 2014, nous réalisons des échantillonnages réguliers dits de basse fréquence des eaux de l'Orne de façon à comprendre les flux de contaminants organiques à l'échelle du bassin versant, leur distribution dans la colonne d'eau et leur variabilité en fonction d'événements hydrologiques telles que les crues par des échantillonnages haute fréquence. L'objectif est de définir un fonctionnement de référence d'une rivière définie comme sidérurgique dans la mesure où elle a été asservie aux besoins de ces activités industrielles. Cet état de référence établi sur 4 ans à ce jour fournira un solide point de comparaison pour de l'impact de travaux de réaménagement de cette rivière.

#### ***3.1. Définir des états de référence d'hydrosystèmes non ou peu perturbés***

Le travail de thèse d'Olivia Bertrand visait à établir ce que pouvait être l'état de référence d'un hydrosystème lorrain. Nous avons donc recherché, en collaboration avec des géographes et des historiens, des zones d'accumulation sédimentaires couvrant des chroniques de temps longs, de préférence en tête de bassin versant. Deux étangs piscicoles ont été carottés, l'étang de Lansquenet en tête du bassin versant de la Seille et l'étang de Lachaussée en tête du bassin versant de l'Orne. Seul le premier a fait l'objet d'une analyse détaillée en géochimie organique.

A partir de marqueurs moléculaires simples comme la série homologue des n-alcanes, des

acides alcanoïques dans l'extrait organique, ou des dérivés de la lignine et des acides gras dans les pyrogrammes, O. Bertrand a pu reconstruire l'évolution de cette petite dépression, initialement occupée par un marécage puis transformée en un étang piscicole autour du XIIe siècle sans doute par les moines. L'évidente transition depuis des apports organiques à dominante terrigène du VIe au XIIe siècle puis nettement aquatique au-delà du XIVe siècle est marquée par une accumulation de bois sur une quinzaine de cm enrichie en pérylène (Figure 6). Ce scénario d'évolution historique de ce milieu n'aurait pu être construit sans le couplage avec les données sédimentologiques, palynologiques et minéralogiques (Bertrand et al, 2012, 2013a&b).

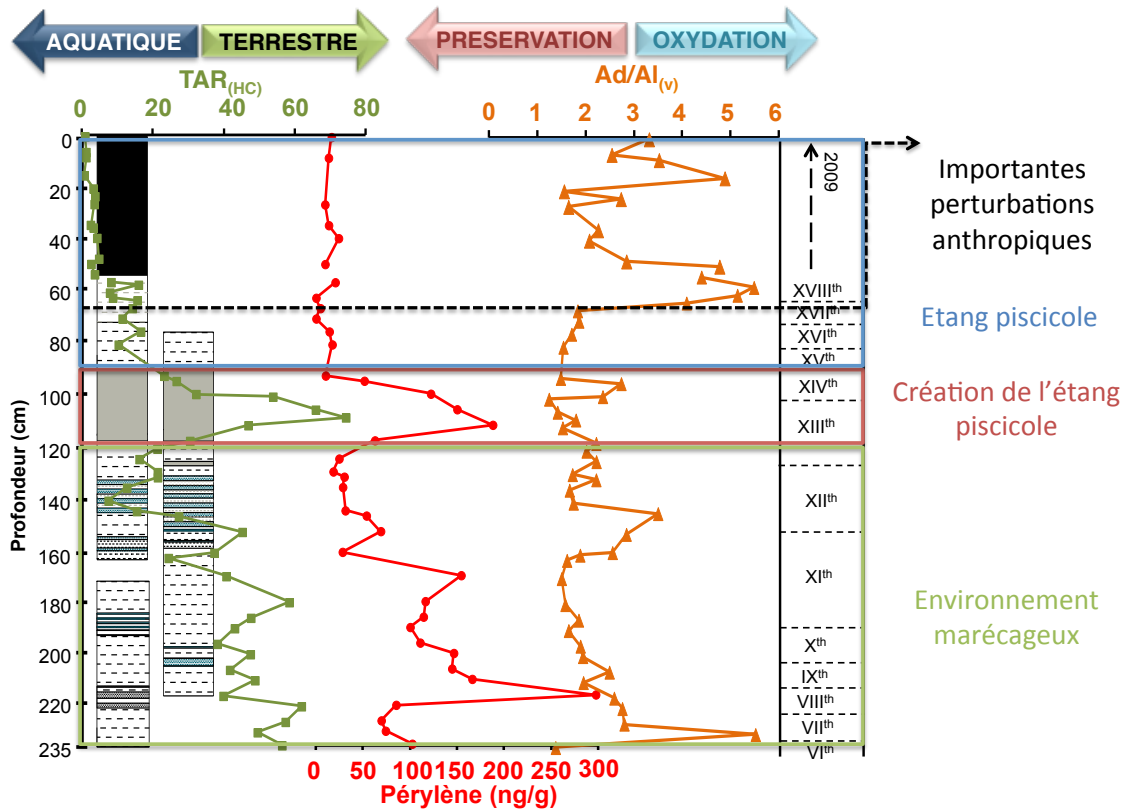


Figure 6 : Synthèse des résultats acquis au cours de la thèse d'O. Bertrand sur la carotte de Lansquenet, d'une longueur de 2,35 m et couvrant plus d'un millénaire de chroniques. La carotte a été découpée en tranches de 2 cm d'épaisseur qui ont été lyophilisées puis extraites au dichlorométhane. L'extrait a été fractionné pour séparer les composés aliphatiques, aromatiques et polaires qui ont été quantifiés par GC-MS. Le résidu d'extraction a été analysé par THM-GC-MS. La courbe verte montre l'évolution avec la profondeur du rapport moléculaire, le TAR, calculé à partir de la distribution des n-alcanes et permettant de mettre en évidence les contributions de matière organique terrigène ou aquatique. Le pérylène (courbe rouge) est le seul composé aromatique polycyclique dont l'origine est naturelle. Il est issu d'un précurseur, le pérylènequinone d'origine fongique, qui est introduit dans le milieu aquatique et se transforme en pérylène au cours du temps en conditions anoxiques. La courbe orange présente l'évolution d'un rapport moléculaire de composés phénoliques présentant des états d'oxydation différents (Ad : acide vanillique et Al : vanilline) et permettant de souligner des conditions plus oxydantes dans la carotte lors d'épisodes particuliers à 235 cm, 160-140 cm et 120-100 cm.

Les cinquante premiers centimètres de la carotte mettent en évidence de profondes perturbations liées aux pratiques de vidange annuelles de ces étangs qui finalement nous privent



d'une analyse fine de l'époque contemporaine. L'absence de chronologie de ce niveau de surface n'empêche cependant pas de montrer l'évolution des concentrations en HAP en un millénaire depuis des valeurs inférieures à 100 ng/g à des valeurs actuelles de l'ordre de 0,8 µg/g (Figure 7). Cela permet ainsi de définir un état de référence de la qualité chimique des eaux à l'époque pré-industrielle et un état de référence actuel en milieu à faible urbanisation et sans industrie.

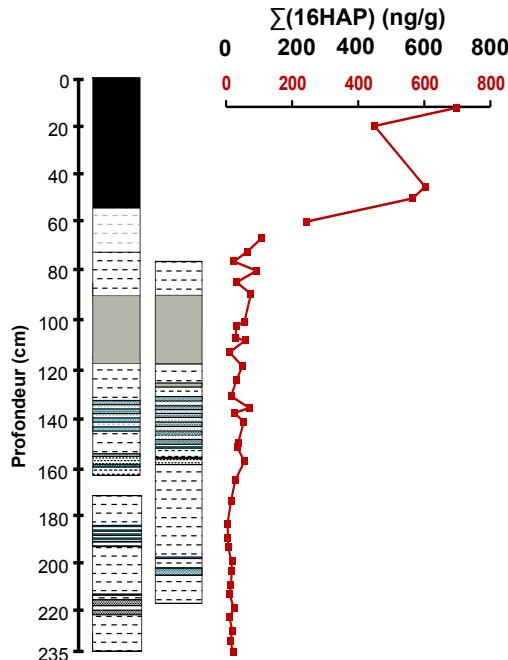


Figure 7 : Evolution de la concentration en HAP en ng/g incluant le pérylène en fonction de la profondeur dans la carotte sédimentaire de Lansquenet.

Au-delà du travail d'interprétation des données d'Olivia Bertrand, ce projet initié en 2008 par un EC2CO nous a permis de mettre en place notre méthodologie de travail sur les carottes sédimentaires :

- Techniques de carottage : équipement en carottiers, barque et barge.
- Conditionnement des carottes au laboratoire : ouverture, description et découpage.
- Techniques de datation : Plomb, Césium, <sup>14</sup>C.
- Mise en place de collaborations avec les géographes (notamment Benoît Losson au LOTERR), des historiens, des palynologues...

C'est en y agréant les compétences de C. Lorgeoux (GEORESSOURCES) sur le dosage des composés organiques dissous, l'expérience acquise par E. Montargès-Pelletier sur les prélèvements de MES en rivière et la connaissance du terrain de B. Losson et L. Manceau (LOTERR) qu'il a été possible de développer un programme de recherche de plus grande ampleur sur les rivières sidérurgiques.

## L'Orne, une rivière marquée par les activités sidérurgiques

L'Orne est un cours d'eau de 86 km de long, prenant sa source dans le nord de la Meuse, traversant la dépression argileuse de la Woëvre puis coulant sur le plateau marno-calcaire du Pays-Haut après Jarny avant de s'y encaisser à partir d'Auboué. Il draine un bassin versant de 1268 km<sup>2</sup> impacté par les activités agricoles en amont de Jarny mais dont la partie aval, d'Auboué à Richemont, représentant 10% de la surface du bassin versant, a été soumise à une importante pression liée aux activités industrielles et minières et à l'urbanisation qui en a découlé (Figure S6 2). La vallée de l'Orne, au cœur du bassin ferrifère lorrain sud, ancienne vallée sidérurgique, est l'héritage de l'essor minier et industriel de la fin du XIXe à la fin du XXe. A son apogée, à la fin des années 60, plusieurs usines sidérurgiques intégrées s'égrènent dans la vallée de l'Orne entre Auboué et Richemont dont deux comportent une cokerie à Homécourt et Moyeuve-Grande (Figure S6 1) (Thouvenin, 1981).

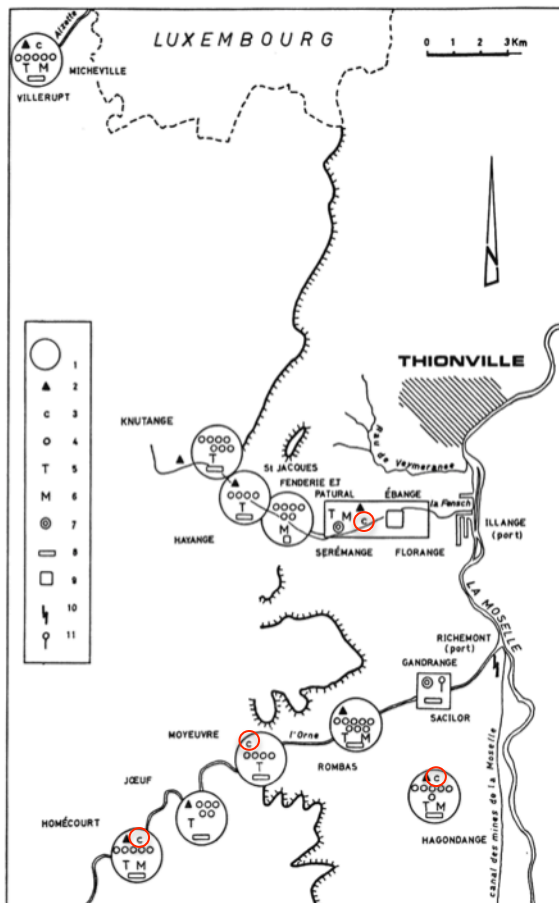


Figure S6 1 : Usines intégrées en Lorraine en 1968. Une usine intégrée se définit comme un complexe industrielle intégrant l'ensemble de la chaîne de transformation du minerai de fer au produit sidérurgique laminé. 1. Usine intégrée 2. Agglomération 3. Cokerie 4. Haut-fourneau 5, 6 et 7. Acières Thomas, Martin, à oxygène 8 et 9. Laminoirs (Thouvenin, 1981).

En compilant les données techniques du fonctionnement de ces usines intégrées et les données de production d'acier sur la période 1968-1980, il est possible de faire une estimation très grossière des sous-produits de ces activités émis dans l'air, l'eau et les sols (Doumergue, 1962; Thouvenin, 1981; Raguin, 1992; Astier, 2009).

Pour une production d'acier en Lorraine entre 1968 et 1980 de 65 Mt :

- 65 000 t de poussières
- 3,5 Mt de boues et poussières
- 52 000 t d'huiles dans les solides
- 2,3 Mt de goudron de houille
- 9 750 t d'huiles dans les eaux
- 104 000 t de MES dans les eaux

En considérant que les poussières de hauts-fourneaux ont une concentration en HAP de 2,2 mg/g (Sylvestre et al., 2017), ce serait près de 150 t de HAP qui auraient été émis dans l'atmosphère en 12 ans soit 12t/an ce qui correspond à deux fois les émissions industrielles nationales de 2015 d'après le centre interprofessionnel technique d'études de la pollution atmosphérique (CITEPA, [www.citepa.org](http://www.citepa.org)).

A cette pression forte exercée sur la qualité chimique des milieux, s'ajoute celle induite par les aménagements physiques du cours d'eau qui a été totalement asservi aux besoins industriels avec la construction de barrages comme ceux de Beth et Homécourt construits en 1960 et 1969 (Figure S6 2) permettant aux usines de disposer d'une réserve d'eau, le détournement du lit de l'Orne pour dégager des plateformes nécessaires à la construction des hauts-fourneaux. Des travaux de curage du lit de la rivière ont été entrepris en deux phases en 1967-1968 (amont de Joeuf) puis 1988 (aval de Joeuf) documentés par un historien local (Martinois, 2014).

La crise de la sidérurgie française entre les années 1950-1970 frappe la vallée et les usines ferment progressivement, en 1969 à Moyeuve-Grande, en 1983 à Homécourt, en 1988 à Joeuf et un point final est posé avec la fermeture de Gandrange en 2008. La déprise industrielle laisse de larges cicatrices dans le paysage de la vallée (Picon, 2014). Depuis 2000, la vallée de l'Orne est au cœur d'enjeux stratégiques de reconquête des anciens sites pollués et le cours d'eau fait l'objet de réaménagements passant, entre autres, par l'effacement des barrages.

Le Groupement d'Intérêt Scientifique sur les Friches Industrielles (GISFI) est créé en 2002 et développe des projets de recherche depuis la compréhension des mécanismes de contrôle de la dynamique des polluants dans les sols jusqu'au développement de technologies innovantes de dépollution en s'appuyant sur la station expérimentale de Homécourt (friches de l'ancienne cokerie) et des sites satellites le long de l'Orne.

En 2012-2013, en partenariat avec l'Agence de l'Eau Rhin-Meuse, l'Orne est choisie pour devenir le site atelier de l'axe TUIM (Territoire urbanisés et industriels en mutation) de la Zone Atelier Moselle. Diverses sources de financement (Région Lorraine, ResEAU LORLUX, AERM, PEPS Mirabelle, OTELo) permettent d'initier les premiers prélèvements d'eaux et de MES puis d'équiper le tronçon Joeuf-barrage de Beth de stations hydrométriques complémentaires et de dispositifs de mesures en continu du niveau de l'eau et de paramètres globaux (T, pH, conductivité, O<sub>2</sub> dissout, potentiel rédox, précipitations) depuis la fin 2014.

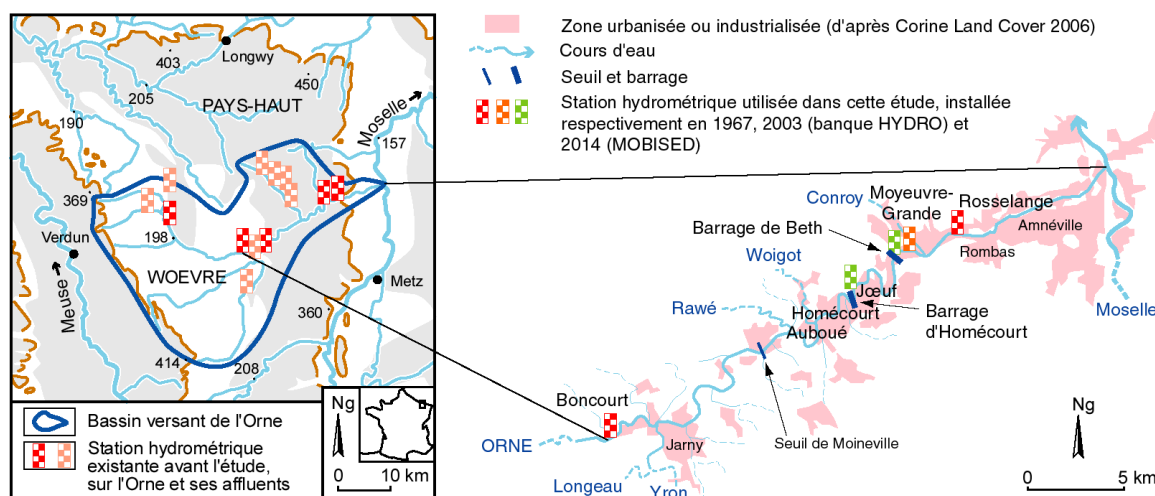


Figure S6 2 : Bassin versant de l'Orne et tronçon d'étude entre Jarny et Richemont, incluant les zones d'influence des barrages de Homécourt et de Moyeuve-Grande (Beth) (crédits : Benoit Losson ).

L'ANR MOBISED, le projet QUALI-ORNE (AERM) portés par E. Montargès-Pelletier et le projet Orne Observation (OTELo) nous permettent de nous inscrire dans un travail d'observation à long terme intégrant des équipes de recherche pluridisciplinaires (hydromorphologie, hydrologie, microbiologie, biologie et géochimie). La réussite du projet repose sur l'acquisition de données sur des objets communs et un effort de coordination a été porté à la mise en place de sites d'échantillonnage communs, de campagnes de prélèvement communes, d'échantillons communs dont les sites sont présentées à la Figure S6 3. Différents types de campagnes ont été mis en place :

- les campagnes dites « basses fréquences » qui permettent de collecter des échantillons d'eau tous les 3 à 4 mois sur 3 sites. Les MES sont collectées par une centrifugeuse de terrain en continu déployée sur site plusieurs heures de façon à obtenir une quantité de MES d'au moins 1g qu'il est ensuite facile de partager entre les différents laboratoires partenaires du projet.
- les campagnes de crue qui permettent de collecter quotidiennement l'eau et les MES.
- Les campagnes de carottage qui nous amènent à prélever une à deux carottes par an.

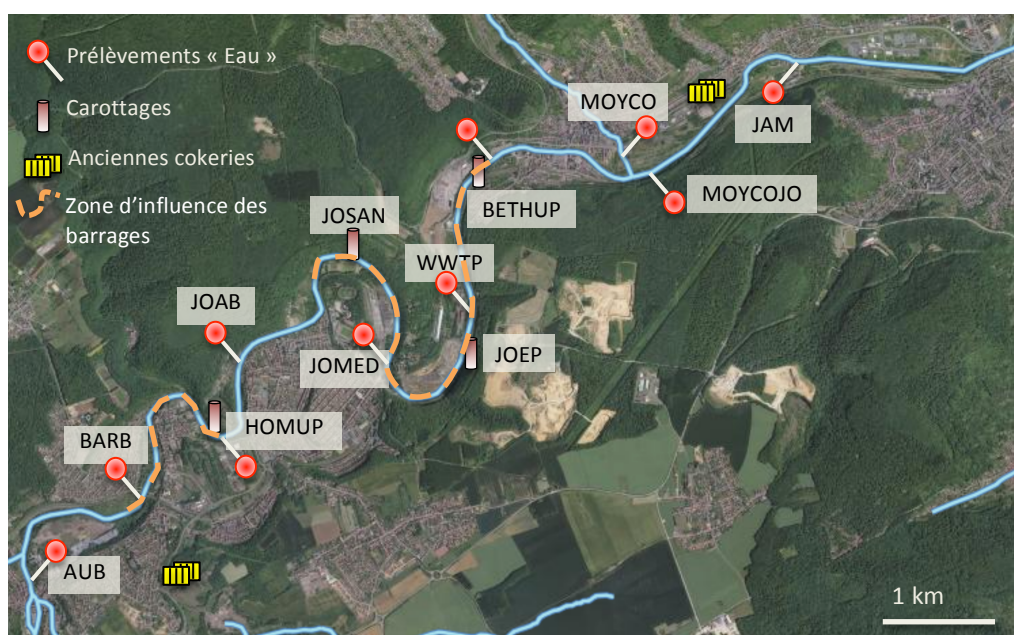


Figure S6 3 : Localisation des prélèvements d'eau et de MES et des sites de carottage. A noter que la zone d'étude a été étendue en 2016 à des sites en amont (Jarnisy-Conflans) et en aval à Richemont.

Les données générées ont fait l'objet d'un plan de gestion mis en place en amont du projet et les données sont partagées sur l'application ownCloud OTEL0.

### **3.2. L'héritage sidérurgique archivé dans les sédiments de l'Orne ?**

Les rivières du nord de la Lorraine ont été fortement perturbées par les activités sidérurgiques au cours du siècle passé dans leur morphologie par les recalibrages, les enrochements et endiguements et les barrages assurant une réserve d'eau pour les activités industrielles. Leur qualité chimique et biologique a été également affectée, les rivières servant d'exutoire aux effluents industriels traités ou non. La déprise industrielle de la fin du XXème siècle laisse donc derrière elle des friches industrielles et des milieux aquatiques fortement dégradés. Ainsi, l'existence de trois barrages qui jalonnent le cours de l'Orne dans sa partie aval a profondément modifié l'hydrodynamique et la dynamique sédimentaire favorisant les accumulations sédimentaires en amont de ces barrages. Ces sédiments peuvent constituer des stocks de contaminants potentiellement remobilisables lors de crues ou d'opérations de curage du lit des rivières ou encore d'effacements d'ouvrage. Evaluer l'impact des processus de remobilisation sur le fonctionnement actuel du cours d'eau passe par un travail préalable de caractérisation de ces sédiments.

Depuis 2013, dans le cadre de l'ANR MOBISED et du projet QUALI-ORNE avec l'agence de l'eau Rhin-Meuse, de nombreux carottages ont été réalisés entre Auboué et Richemont. Quatre carottes ont été plus particulièrement analysées en géochimie organique (Figure S6 3 pour leur localisation). A l'exception de JOSAN, les sédiments de surface (0-10 cm) présentent des concentrations en HAP de 17 à 53 µg/g élevées au regard des valeurs guides de gestion des sédiments aquatiques proposées par MacDonald et al. (2000). La confrontation avec les données de la littérature sur d'autres bassins versants montre que seule la Fensch et les sédiments de la Moselle juste à l'aval de la jonction avec la Fensch présentent des degrés de contamination aussi importants en particulier en profondeur (Tableau 1). Le travail de terrain a cependant montré que ces accumulations sédimentaires particulièrement contaminées sont plutôt localisées dans l'intérieur de méandres comme c'est le cas à Homécourt quelques dizaines de mètres en amont du barrage ou dans la zone d'influence du barrage de Beth à BETHUP et JOEP. Ces sédiments consolidés au-delà de 10 cm de profondeur semblent être des reliquats des plans de curage de l'Orne des années 60 et 80. Si une chronologie des dépôts n'a pas pu être établie, l'analyse minéralogique de la carotte de Beth a cependant démontré que ces sédiments se sont accumulés depuis 1960, date de création du barrage, par un processus de dépôt « naturel » comme en témoigne la présence de squelettes de diatomées tout au long des 131 cm de la carotte (Kanbar et al., 2017).

Tableau 1: Concentrations en HAP et O-CAP en  $\mu\text{g/g}$  dans les carottes sédimentaire prélevées dans l'Orne (BETHUP, HOM, JOEP et JOSAN) et dans des sédiments d'autres bassins versants français à titre de comparaison. (\* : concentrations supérieures à 1,61  $\mu\text{g/g}$  (valeurs en-dessous de laquelle il n'y a pas d'effet toxique (threshold effect concentration (TEC) = 1,61  $\mu\text{g/g}$ ); \*\* : concentrations supérieures à la valeur-seuil d'effet toxique probable (probable effect concentration (PEC) = 22,8  $\mu\text{g/g}$ ).

	HAP			O-CAP			Références
	Min	Max	Moyenne	Min	Max	Moyenne	
<b>BETHUP (0-131 cm)</b>	17*	505**	190	4.9	71	40	
<b>HOM (0-63 cm)</b>	9*	1611**	483	1.1	358	94	
<b>JOEP (0-42 cm)</b>	17*	82**	38	1.1	14	5.6	
<b>JOSAN (0-51 cm)</b>	1.3	6.5*	3.2	0	0.6	0.2	
<b>Fensch</b>			143**			11.5	Jeanneau et al. (2008)
<b>Moselle</b>	30**	1016**		3.4	206		
<b>Sensée</b>	3.5*	8.5*					Net et al. (2015)
<b>Scarpe</b>	13*	34**					
<b>Deule</b>	9*	14.5*					
<b>Loue</b>			1.2				Chiffre et al. (2015)
<b>Doubs</b>			2.7				
<b>Seine (0-85 cm)</b>	5*	90**					Lorgeoux et al. (2016)
<b>Durance</b>	0.	1.5					Kanzari et al. (2014)
<b>Loire (0-128 cm)</b>	1.7	13*					Bertrand et al. (2015)
<b>Loire (surface)</b>	0.2	11*					

La carotte de BETHUP peut être divisée en un niveau superficiel de 0 à 8 cm à la consistance de vase, de couleur brune et le niveau plus profond de 8 à 131 cm, constitué d'un sédiment fin, noir, consolidé relativement homogène à l'exception d'une passée plus grossière à 44-47 cm.

Le niveau superficiel se caractérise par une concentration en HAP modérée (17  $\mu\text{g/g}$ ) dont la distribution est marquée par les HAP à 5 et 6 cycles et des concentrations en O-CAP aussi élevées que celles des HAP (Figure 8(a)). Les concentrations en stérols sont importantes, croissantes depuis le niveau à 8 cm jusqu'à la surface et le coprostanol, marqueur fécal, est dominant probablement du fait de la présence de la station d'épuration quelques centaines de mètres en amont. La distribution des n-alcanes signe une contribution de MO terrigène (Figure 9(a)). Ces observations sont concordantes avec les résultats d'analyses minéralogiques (Kanbar et al., 2017) et permettent de définir ce niveau comme un dépôt post-industriel mis en place de 1988 à 2014.

Le niveau plus profond est marqué par l'absence de stérols, une fraction aliphatique de signature purement anthropique présentant un fort UCM et une distribution de hopanes caractéristiques de produits pétroliers résiduels et très similaire à celles observées par Jeanneau et al. (2008) dans les sédiments de la Fensch et les boues de laminoir (Figure 9(b)). La contamination en HAP atteint un maximum de 505  $\mu\text{g/g}$  entre 35 et 40 cm avant de décroître, restant néanmoins à un niveau très élevé. L'augmentation des HAP s'accompagne d'une

diminution de la proportion des O-CAP dans le mélange des CAP qui ne représente plus que 12 à 15% des CAP.

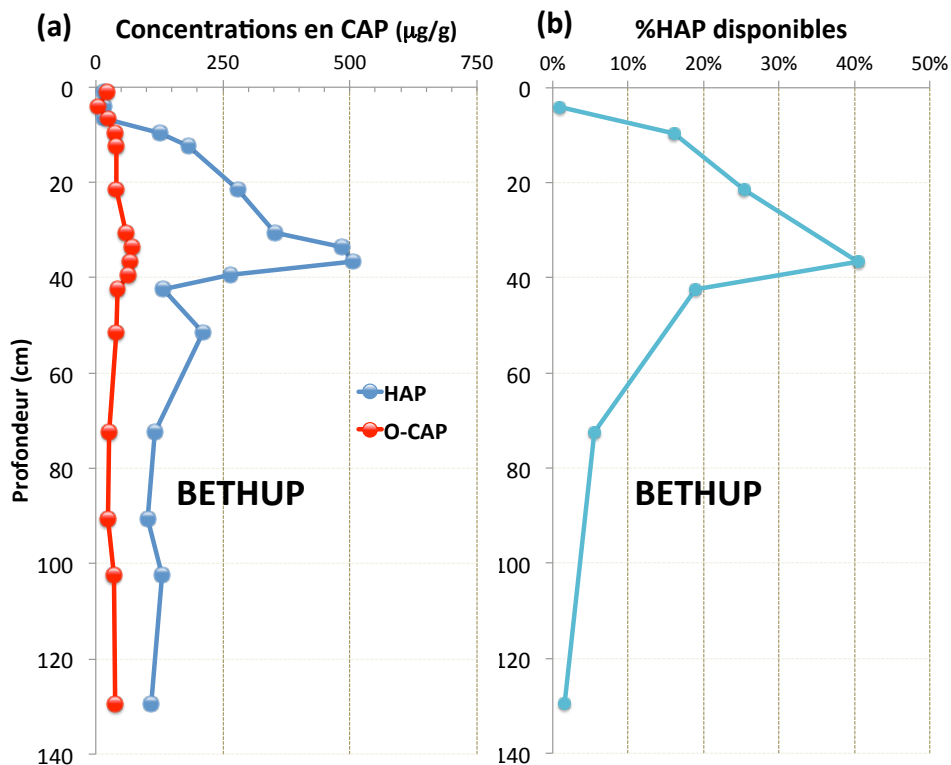


Figure 8: (a) Evolution des concentrations en HAP et en O-CAP en  $\mu\text{g/g}$  en fonction de la profondeur dans la carotte de Beth. (b) Evolution du statut des HAP dans la carotte avec la profondeur. La disponibilité des HAP a été mesurée par thermodésorption couplée à la chromatographie en phase gazeuse. L'utilisation d'une rampe de température de thermodésorption permet de faire la part entre les HAP facilement volatiliables et les HAP plus fortement liés à la matrice sédimentaire et de quantifier ainsi les HAP disponibles de ceux adsorbés.

Tableau 2: Pétrographie organique des sédiments de la carotte de Beth à deux profondeurs du niveau contaminé de la carotte de Beth. La pétrographie organique permet de déterminer les différents éléments figurés (vitrinite, charbon, coke, goudron, cendres, débris ligneux et éléments minéraux), de les classer et de compter les particules identifiées.

	%MO	%MO	%MO	%Charbon	%Coke	%Goudron	%Char
		récente	anthropique			de houille	
<b>39-41 cm</b>	3,5	0,5	3	1	0,7	1	0,3
<b>101-104 cm</b>	2,4	0,4	2	0,6	0,6	0	0,8

L'analyse de pétrographie organique du niveau le plus contaminé (39-41 cm) et d'un niveau plus profond (101-104 cm) confirme la quasi-absence de MO récente et une MO anthropique typique de l'activité sidérurgique et de la présence de cokerie (Tableau 2). On notera que le niveau fortement contaminé en HAP s'explique par la présence d'1% de goudron de houille alors que le niveau plus profond, exempt de goudron comporte 4 fois moins de HAP. Ces résultats sont

très complémentaires de l'analyse minéralogique fine de la carotte de Beth réalisée par Kanbar et al. (2017) qui distinguent le niveau de surface (0-8 cm) et 3 niveaux profonds sur la base des compositions minérales et des assemblages minéraux typiques des matériaux sidérurgiques.

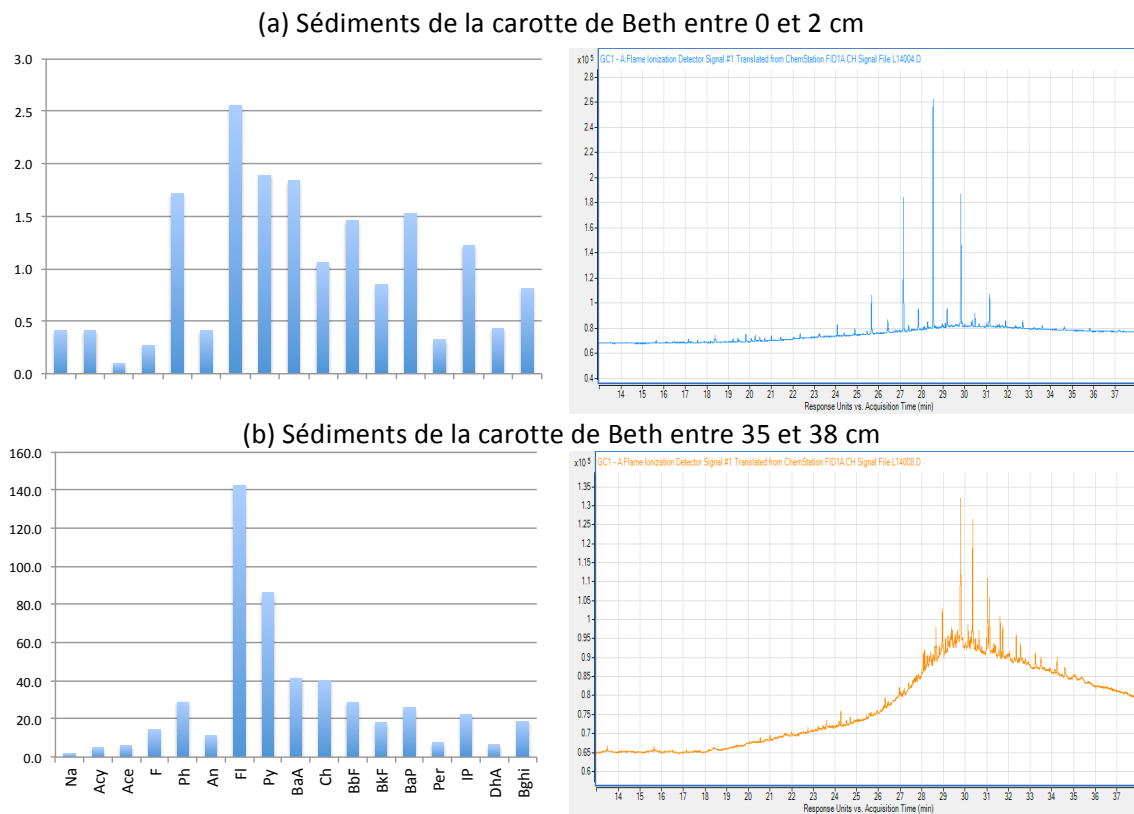


Figure 9 : Distribution des 16 HAP (concentration en  $\mu\text{g/g}$ ) et chromatogrammes de la fraction aliphatique dans les sédiments de la carotte de Beth à 0-2 cm (a) et 35-38 cm (b).

### 3.3. Des marqueurs moléculaires des sédiments de surface et des sédiments contaminés ?

Le calcul de rapports moléculaires dans les sédiments de l'Orne fournit des critères d'identification de l'origine de la contamination et de comparaison avec d'autres hydrosystèmes.

Si Biache et al. (2014) ont montré que les rapports de HAP dans des goudrons de houille et charbons pouvaient évoluer avec les processus de biodégradation et d'oxydation, cette tendance reste cependant modérée pour les HAP de plus hauts poids moléculaires. Par ailleurs, Muri and Wakeham (2009) ont montré dans des carottes sédimentaires sous différents régimes d'oxydo-réduction que les rapports  $\text{Flt}/(\text{Flt}+\text{Py})$  et  $\text{IP}/(\text{IP}+\text{Bghi})$  ne sont pas affectés par les processus de dégradation probablement du fait de leur adsorption forte sur les particules sédimentaires.

La Figure 10 permet de faire émerger la signature spécifique des sédiments de l'Orne marquée par :  $\text{Flt}/(\text{Flt}+\text{Py}) > 0.55$  ;  $0.5 < \text{BaA}/(\text{BaA}+\text{Ch}) < 0.6$  ;  $0.55 < \text{IP}/(\text{IP}+\text{Bghi}) < 0.6$ .



Comparé aux valeurs d'autres rivières françaises, les sédiments de l'Orne se distinguent très nettement par les valeurs élevées de ces deux rapports. Seuls les sédiments de la Fensch et de la Moselle à la confluence avec la Fensch (Jeanneau et al., 2008) ainsi que les sédiments contaminés d'un réservoir sur la Loire à Villerest impacté par une activité de cokerie (Bertrand et al., 2015) montrent des signatures identiques. La comparaison à des rapports de sources potentielles locales, le goudron de houille de Marienau, le charbon de Merlebach ou le sol contaminé de l'ancienne cokerie de Homécourt (Biache et al., 2014) permet de conclure à l'importante contribution de ces matériaux dans les sédiments de l'Orne.

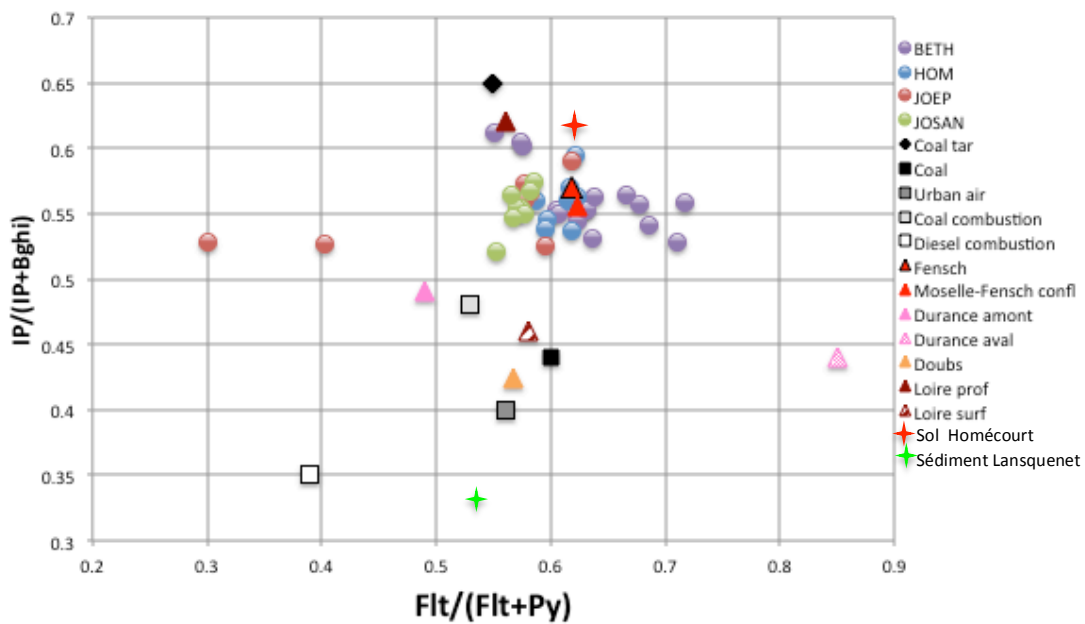


Figure 10 : Rapports moléculaires  $Ft/(Ft+Py)$  et  $IP/(IP+Bghi)$  à différentes profondeurs dans les carottes sédimentaires de l'Orne, dans des goudrons de houille, charbons et sols de cokerie (Biache et al., 2014), dans des sédiments de rivières françaises (Jeanneau et al., 2008; Kanzari et al., 2014; Bertrand et al., 2015; Chiffre et al., 2015), dans les sédiments de l'étang de Lansquenet (Bertrand et al., 2013) et dans des sources atmosphériques de référence (air urbain, combustion de charbon ou de diesel (Yunker et al., 2002)).

Les sédiments contaminés de l'Orne se distinguent par la prédominance des HAP à 3 et 4 cycles ( $HAP\ 2-4\ cycles/HAP\ 5-6\ cycles > 2$ ), un rapport  $Ft/(Ft+Py) > 0.6$  et une déplétion en O-CAP qui peut être identifiée par un nouveau rapport moléculaire  $Aone/(Aone+A) < 0,5$  utilisant les concentrations en anthraquinone et anthracène (Figure 11). Si les sédiments de surface, dont la carotte de JOSAN est un exemple, gardent la signature de l'activité sidérurgique, ils se distinguent des sédiments contaminés par un rapport  $Ft/(Ft+Py)$  autour de 0,55, un rapport  $Aone/(Aone+A) > 0,5$  et l'abondance des HAP de hauts poids moléculaires caractéristique de la pollution atmosphérique diffuse.

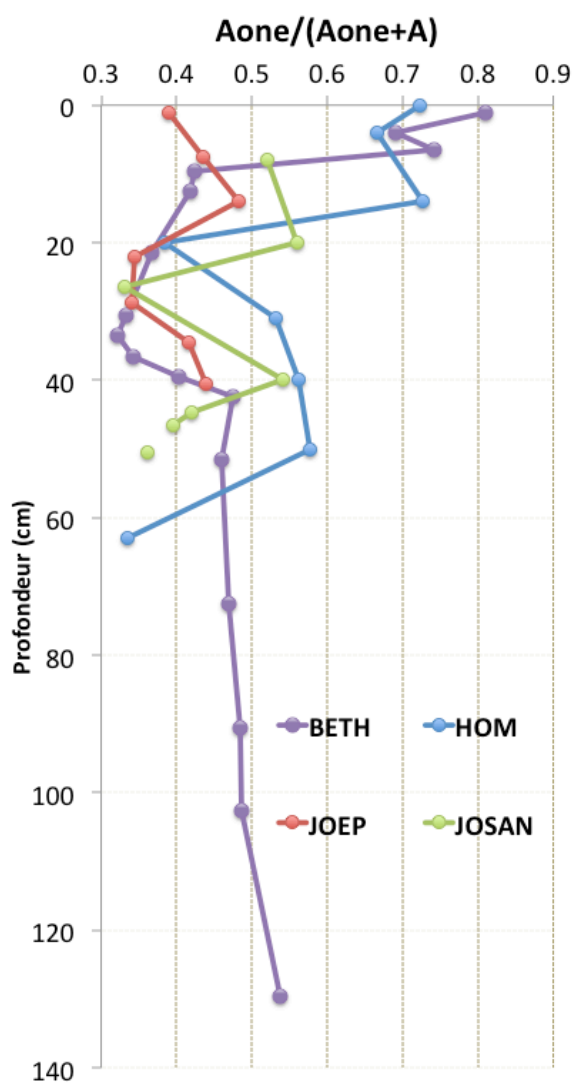


Figure 11 : Evolution du rapport  $Aone/(Aone+A)$  dans les quatre carottes prélevées dans l'Orne en fonction de la profondeur. BETH (à partir de 8 cm), HOM (à partir de 20 cm) et JOEP présentent des degrés de contamination élevés tandis que JOSAN est faiblement contaminée et correspond à des dépôts post-industriels.

L'abondance des O-CAP dans les sédiments de surface pourrait s'expliquer par les conditions plus oxydantes à l'interface eau-sédiments favorisant l'oxydation ou encore traduire la contribution d'un matériel organique plus oxydé, ayant subi une photodégradation en surface et sédimentant ensuite. Wu et al. (2010) ont mis en évidence le schéma de dégradation de l'antracène par un champignon dont un des produits réactionnels est l'antraquinone. Dans ces travaux de thèse, Coralie Biache (2010) met en évidence que l'oxydation expérimentale se traduit par une augmentation significative du rapport  $Aone/(Aone+A)$ . Ce rapport pourrait donc être un indicateur d'un matériel organique plus oxydé soit du fait de son temps de séjour dans la colonne d'eau ou de son origine (Figure 11).

### **3.4. Le statut des HAP dans les sédiments**

Coralie Biache a développé une méthode de quantification de la fraction disponible des HAP dans des sols par une technique de thermodésorption couplée à la GCMS de façon à définir la notion de disponibilité des HAP dans les matrices (C. Biache et al., 2017). Appliquée aux sédiments de la carotte de BETH (Figure 8(b)), cette technique met en évidence que le niveau le plus contaminé est aussi celui où les HAP sont les plus disponibles (40%) quand moins de 5% HAP sont disponibles dans les niveaux superficiels ou les plus profonds.

L'analyse pétrographique (Tableau 2) a révélé que le niveau le plus contaminé contenait du goudron de houille. Ce matériau se présente sous une phase huileuse, visqueuse où les HAP, en très large quantité, sont faiblement liés et donc facilement mobilisables. Dans les niveaux plus profonds, les HAP en moindre quantité, sont associés à une matrice organique contenant des particules de charbon, de coke et de char offrant des surfaces d'adsorption très efficaces (Cornelissen et al., 2005; Koelmans et al., 2006). L'analyse minéralogique de la carotte de Beth révèle aussi des différences significatives de composition entre le niveau superficiel, le niveau le plus contaminé et le niveau plus profond qui pourrait aussi expliquer ce statut des HAP (Kanbar et al., 2017).

### **3.5. Tracer l'origine des MES**

La carotte de JOSAN offre de premiers éléments de réflexion sur l'éventuel remobilisation des sédiments. Prélevée dans un méandre de l'Orne, au niveau de Joeuf (Figure S6 3), déjà sous l'influence du barrage de Beth, cette carotte de 51 cm montre des variations de granulométrie avec deux passées sableuses remarquables à 29 et 48 cm attribuables à des dépôts de crue (Figure 12 : Evolution de la concentration en CAP (à gauche), de deux rapports de CAP,  $A_{one}/(A_{one}+A)$  et le rapport de la somme des HAP de 2 à 4 cycles sur la somme des HAP de 5 à 4 cycles ( $LMW2-4/HMW5-6$ ) (au centre) et de la granulométrie (à droite) avec la profondeur dans la carotte de JOSAN.). Bien qu'elles restent faibles dans l'ensemble, les concentrations en CAP sont multipliées par deux ou trois au niveau de ces dépôts sableux où la distribution en CAP est marquée par une diminution du rapport  $A_{one}/(A_{one}+A)$  et un enrichissement en HAP à 3-4 cycles comme le montre de le rapport de HAP  $LMW2-4/HMW5-6$  (Figure 12). Il apparaît donc que les crues déposent des sédiments aux signatures moléculaires spécifiques (déplétion en O-CAP et enrichissement en HAP de bas poids moléculaire) et dont les caractéristiques sont proches de celles identifiées dans les niveaux contaminés de la carotte de Beth. La question qui vient ensuite est celle de l'identification de ces signatures dans les MES.

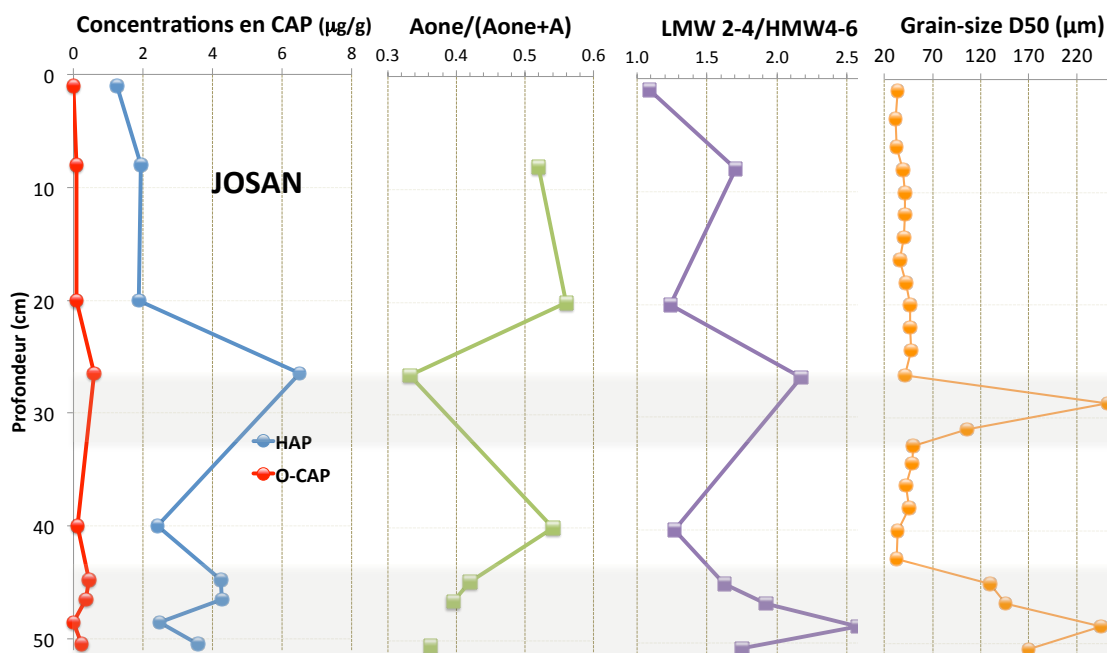


Figure 12 : Evolution de la concentration en CAP (à gauche), de deux rapports de CAP,  $Aone/(Aone+A)$  et le rapport de la somme des HAP de 2 à 4 cycles sur la somme des HAP de 5 à cycles ( $LMW2-4/HMW5-6$ ) (au centre) et de la granulométrie (à droite) avec la profondeur dans la carotte de JOSAN.

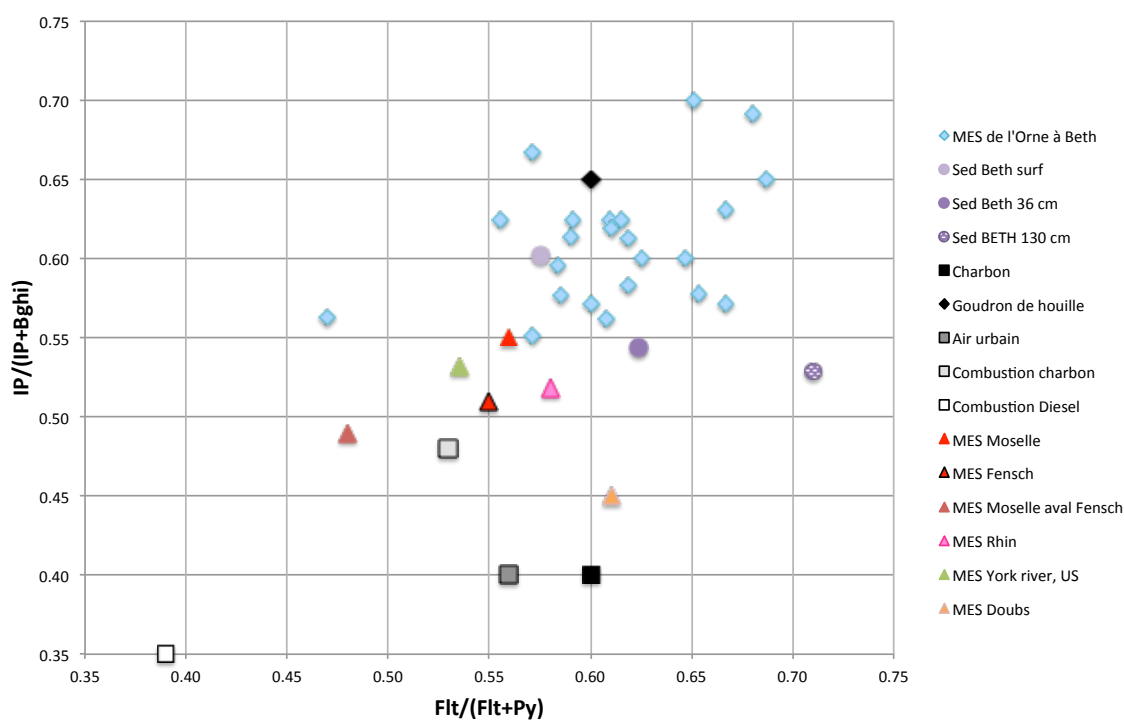


Figure 13: Rapports moléculaires  $Ft/(Ft+Py)$  et  $IP/(IP+Bghi)$  des MES collectées à Beth, dans des goudrons de houille et charbons (Biache et al., 2014), dans des MES de rivières françaises, américaines ou allemandes (Countway et al., 2003; Jeanneau et al., 2008; Wölz et al., 2010; Chiffre et al., 2015; Le Meur et al., 2017) et dans des sources atmosphériques de référence (air urbain, combustion de charbon ou de diesel ; (Yunker et al., 2002)).

Les campagnes de prélèvement d'eau de 2014 à 2017 fournissent un jeu de données d'une centaine de MES collectées en différents sites de l'Orne (Figure S6 3).

Les rapports diagnostics de HAP des MES à Beth (Figure 13) confirment la signature propre à l'Orne comparée à d'autres cours d'eau, marquée par un rapport Flt/(Flt+Py) supérieur à 0.55 voire supérieur à 0.65 pour certaines MES et un rapport IP/(IP+Bghi) supérieur à 0.55 qui semble être la signature du goudron de houille.

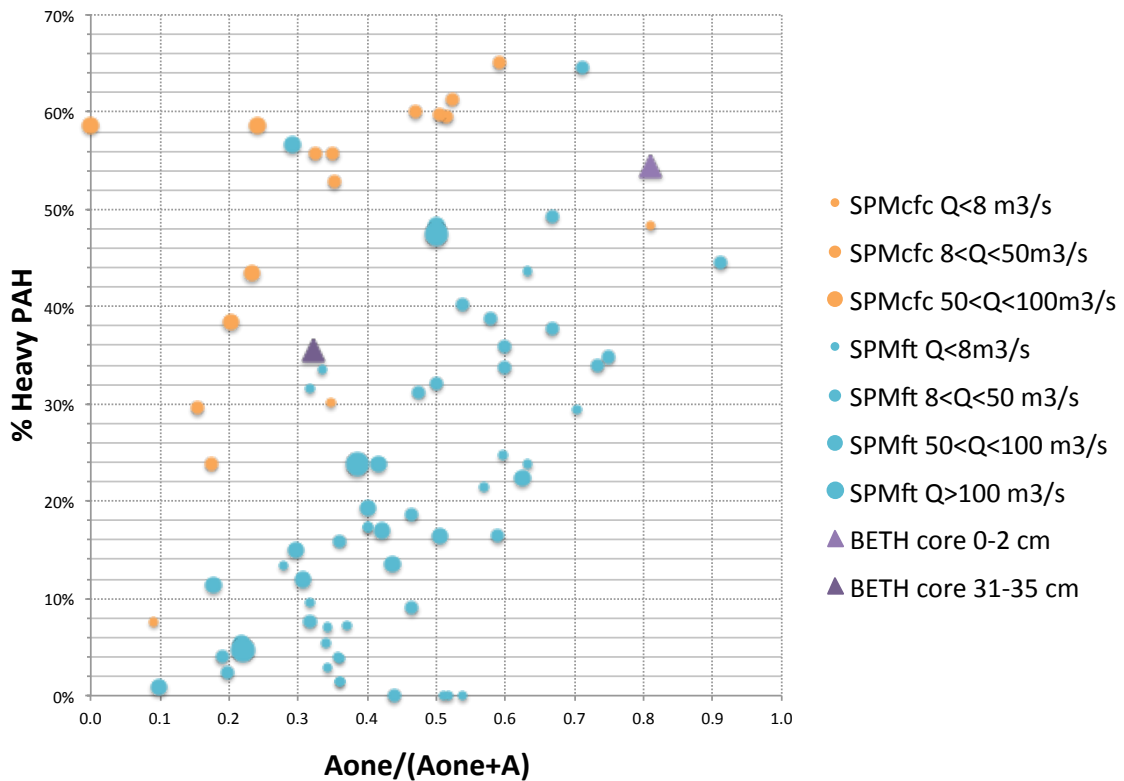


Figure 14: Corrélation entre le pourcentage de HAP lourds (somme des concentrations du benzo(a)anthracène au benzo(ghi)pérylène) et le rapport moléculaire  $Aone/(Aone+A)$  dans les MES de tous les sites de l'Orne collectés entre 2014 et 2017. La taille des figurés est proportionnelle au débit instantané  $Q$  mesuré lors du prélèvement. La corrélation positive entre les deux variables est significative pour la population de MES collectées par filtration ( $r=0,597$ ;  $p<0,0001$ ). Les valeurs caractéristiques des sédiments de surface et contaminés en profondeur dans la carotte de Beth (triangles violet) montrent que les MES évoluent entre une distribution proche des sédiments de surface et un pôle plus contaminé.

La distribution des CAP dans les MES confirme les différences observées (i) entre les sédiments de surface et les niveaux contaminés plus profonds (carotte de Beth) et (ii) entre les sédiments de dépôts de crue et les dépôts inter-crués (carotte de JOSAN). Ainsi, comme le résume la Figure 14 au travers de deux rapports calculés pour les MES de tous les sites entre 2014 et 2017 collectées par filtration ou centrifugation, la distribution des CAP évolue entre deux pôles compositionnels : (i) l'un dominé par les HAP de bas poids moléculaires (essentiellement le phénanthrène, le fluoranthène et le pyrène) et appauvri en O-CAP lourds comme observé dans les sédiments contaminés ; (ii) l'autre, plutôt caractéristique des sédiments de surface, dominé

par les HAP de haut poids moléculaire (du benzo(a)anthracène au benzo(ghi)pérylène) et la proportion d'O-CAP par rapport à l'ensemble des CAP représentée par le rapport  $Aone/(Aone+A)$ . La distribution entre ces deux pôles ne semble cependant pas corrélée aux variations de débit.

Comprendre les variations de composition en CAP des MES en fonction du débit passe par l'analyse d'événements hydrologiques particuliers en prenant en compte la chronologie d'une crue. La crue de novembre 2015 se caractérise par des débits instantanés qui n'ont pas excédé 17 m<sup>3</sup>/s mais elle fut la première crue de l'année hydrologique 2015-2016. L'analyse de cette crue permet d'isoler un événement particulier, le 21 novembre 2015, où les MES se distinguent par une augmentation significative de la concentration en HAP qui atteint 40 µg/g, une prédominance du phénanthrène (doublement du rapport LMW2-3/HMW4-6) et une chute du rapport  $Aone/(Aone+A)$  (Figure 15). Il correspond à la montée des eaux et peut être interprété par la mobilisation de MES d'origine différente. Les analyses minéralogiques réalisées par E. Montarges-Pelletier (2018) sur ce même épisode soulignent aussi la singularité des MES ce 21 novembre 2015, marquées par la forte concentration en zinc majoritairement sous forme de sulfures de zinc. Ces phases minérales sont aussi identifiées dans les sédiments contaminés de la carotte de Beth et interprétés comme l'accumulation de matériaux résiduaire de la sidérurgie (Kanbar et al., 2017).

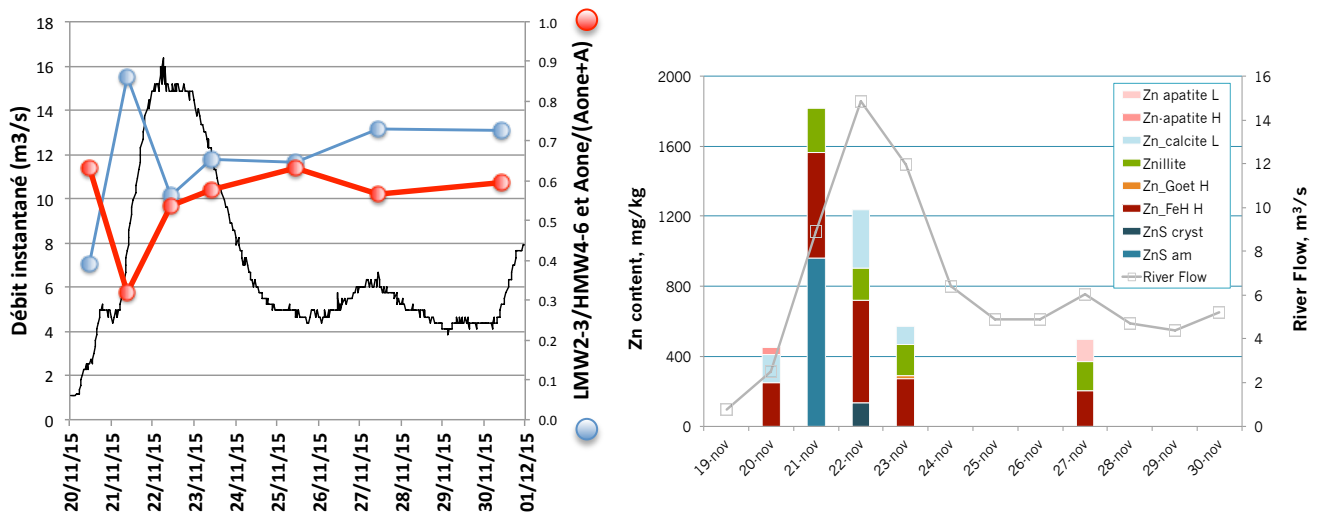


Figure 15: A gauche, hydrogramme de la crue de novembre 2015 à Beth (courbe noire), première crue de l'année hydrologique 2015-2016. Les MES ont été collectées quotidiennement du 20 au 30 novembre par filtration. La courbe rouge présente l'évolution du rapport moléculaire  $Aone/(Aone+A)$  et la courbe bleu, le rapport de concentration des HAP à 2 et 3 cycles sur les HAP de 4 à 6 cycles (LMW2-3/HMW4-6). A droite, les pourcentages des phases porteuses du zinc et variations des teneurs en zinc des MES (extrait du mémoire d'HDR d'E. Montarges-Pelletier (2018)).

Cet événement particulier permet de définir une signature de MES caractéristique de ces sédiments contaminés : de fortes concentrations en HAP, la prévalence du phénanthrène et du dibenzofurane dans la distribution des CAP, un rapport Aone/(Aone+A) très inférieur à 0,5. Parmi la centaine de MES analysées, une vingtaine montre une telle distribution. Ces occurrences correspondent soit à une campagne particulière comme celle de février 2015 (haut débit à 50 m<sup>3</sup>/s) ou à une situation hydrologique particulière le 13 février 2016 (important épisode de crue) ou le 21 novembre 2015 ou encore à une situation géographique comme la confluence avec le Conroy (Figure S6 3, MOYCO) et le site de Jamailles (JAM) en aval de l'ancienne cokerie (étiage en avril 2018).

A l'exception des sédiments de surface de la carotte de Homécourt, aucun sédiment des carottes prélevées ne répond à ces critères notamment parce le phénanthrène n'est pas le composé le plus abondant. Il existe donc bien des mobilisations ponctuelles de matériaux contaminés mais dont l'origine reste encore à déterminer : il s'agit de matériaux stockés dans des conditions anoxiques ou faiblement oxiques, permettant de préserver le zinc sous la forme de sulfures, limitant la dégradation des CAP de bas poids moléculaire comme le phénanthrène.

### 3.6. Une contribution des nappes ?

Les concentrations en HAP et O-CAP dissous varient dans un large intervalle de 2 à 286 ng/L et de 0 à 223 ng/L respectivement. Les valeurs médianes pour l'ensemble des données sont de 53 ng/L et 47 ng/L pour les HAP et O-CAP. Il est difficile de dégager des variations de concentrations avec le débit et seule une diminution de la plage de variation des concentrations en CAP apparaît avec les débits croissants (Tableau 3). Aucune variation spatiale ou de tendance amont-aval n'a pas être observée. Les composés de bas poids moléculaires à 2-3 cycles aromatiques dominent les distributions de CAP, le phénanthrène, le fluorène, le dibenzofurane et la quinoline étant généralement les composés prédominants dans la majorité des échantillons.

Tableau 3 : Minima (MIN), maxima (MAX) et médianes (MED) des concentrations des 15 HAP dissous (hors naphthalène) et des 11 O-CAP dissous en ng/L mesurées dans les échantillons d'eau prélevés lors des campagnes de 2014 à 2017, tous sites confondus. Les résultats ont été classés en fonction des débits avec les concentrations pour des débits inférieurs au module de l'Orne (<8 m<sup>3</sup>/s), pour des débits moyens à élevés (8 à 50 m<sup>3</sup>/s) et enfin pour des débits élevés.

	Q<8m <sup>3</sup> /s			8<Q<50m <sup>3</sup> /s			Q>50m <sup>3</sup> /s		
	MIN	MAX	MED	MIN	MAX	MED	MIN	MAX	MED
ΣPAH w	8	286	63	2	127	37	23	114	49
ΣO-PAC w	7	223	53	0	109	37	17	66	38

Dans 20% des échantillons, l'acénaphène a été identifié comme le composé le plus abondant de la distribution des HAP avec des concentrations qui peuvent atteindre jusqu'à 145 ng/L en septembre 2015 à BETHUP. La prédominance de l'acénaphène dans la distribution des HAP s'accompagne systématiquement par celle du dibenzofurane dans la distribution des O-CAP dont la concentration peut aller jusqu'à 174 ng/L. La Figure 16 montre que ces situations particulières correspondent dans la majorité des cas à des contextes d'étiage. Elles sont aussi localisées à la section du barrage de Beth jusqu'à Richemont, la partie la plus impactée par l'activité sidérurgique avec une tendance à l'augmentation de la concentration en acénaphène d'amont en aval sur cette section.

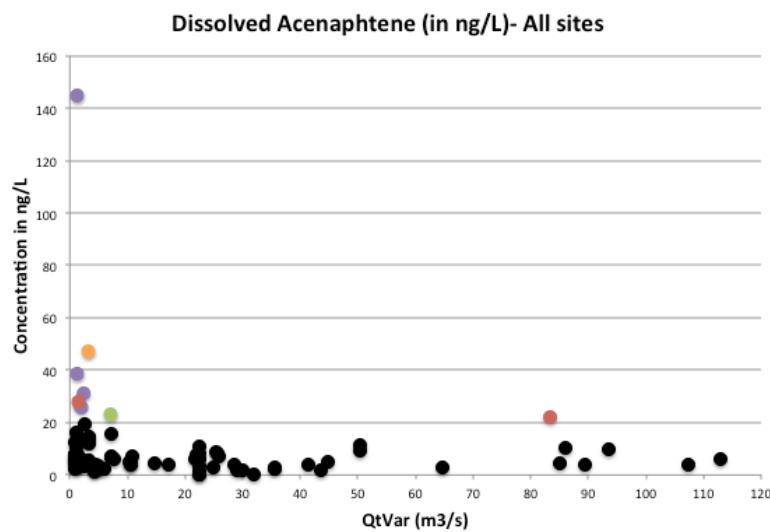


Figure 16 : Concentrations en acénaphène dissout (en ng/L) dans les eaux de l'Orne en fonction du débit instantané en m<sup>3</sup>/s. Les points violet identifient les échantillons de Beth présentant des concentrations en acénaphène supérieures à 20 ng/L, les points rouge les échantillons de RICH, en orange, un échantillon de JAM et en vert, à CONJAR.

L'acénaphène a été identifié comme un des principaux composés dissous et le plus persistant dans les eaux de nappes contaminées par du goudron de houille et dans des eaux de rivière connectées à des nappes polluées par un ancien site de cokerie (Zamfirescu and Grathwohl, 2001; Siemers et al., 2017).

La Figure 17 compare les distributions de HAP à Beth et à Richemont dans différentes situations hydrologiques à celle observée dans un piézomètre du site contaminé de l'ancienne cokerie de Moyeuve-Grande analysé par Boulangé (2017) dans son travail de thèse. Les évidentes similitudes entre la distribution des HAP dissous dans la rivière à proximité de l'ancienne cokerie et plus en aval et celle des eaux souterraines permettent d'identifier une contribution de cette nappe à la rivière en situation d'étiage. L'acquisition d'analyses complémentaires devrait permettre de quantifier cette contribution de la nappe à la rivière dans



différentes situations hydrologiques mais aussi de localiser d'autres points d'entrée de goudron de houille via les circulations de nappe. En effet, l'ancienne cokerie de Homécourt, plus éloignée du cours de l'Orne, est néanmoins connectée à ce dernier par un cours d'eau en partie canalisé dans son passage sous la ville de Homécourt. Des travaux diagnostics sur l'état de ce canal du Ramévaux ont montré que des fissures des parois maçonnées, s'écoulait du goudron de houille. Par ailleurs, les piézomètres de la friche du site d'Homécourt présentent une contamination par les goudrons de houille. Ceci pourrait expliquer la signature particulière des sédiments de surface de la carotte de Homécourt et en partie la présence d'acénaphthène en aval notamment à Beth mais aussi dans les eaux rejetées par la station d'épuration.

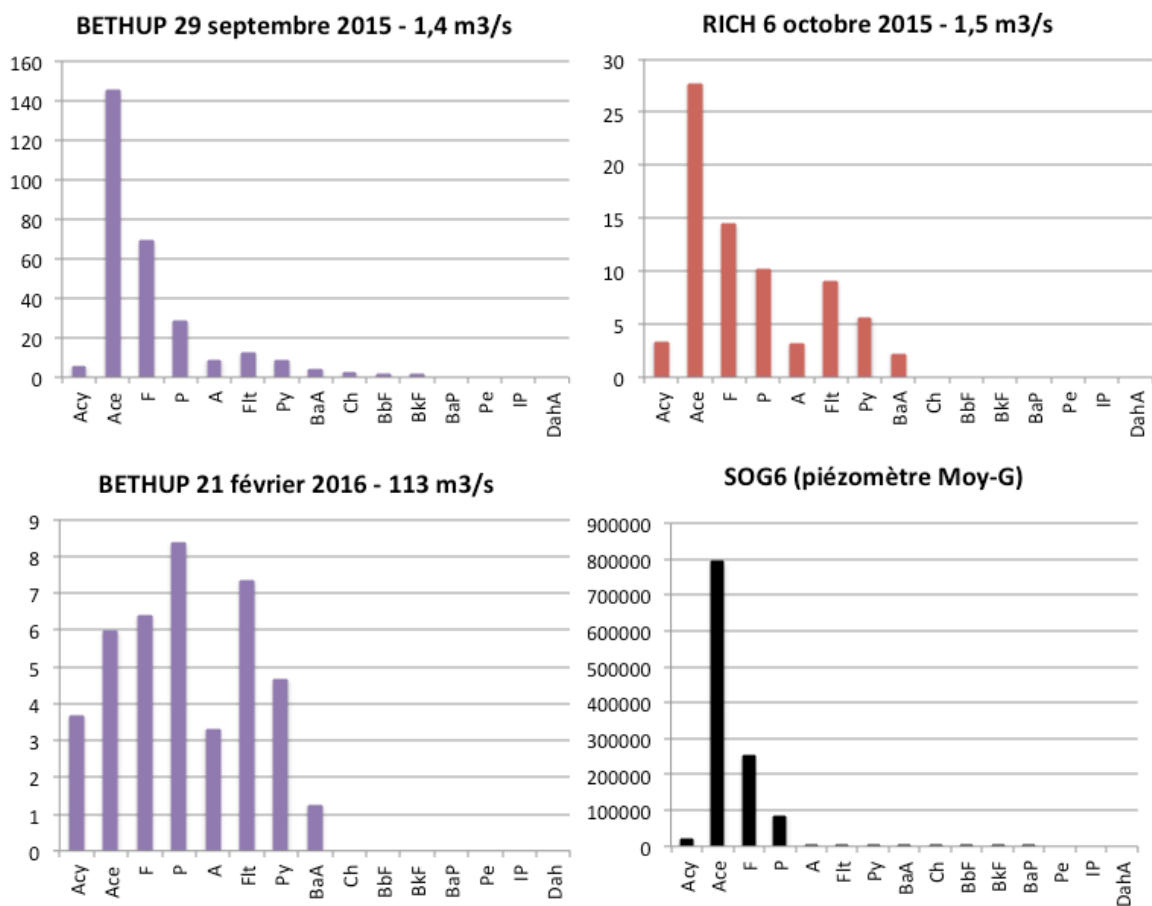


Figure 17 : Distribution des 16 HAP à BETH en situation d'étiage en septembre 2015 (en haut à gauche), montrant la forte concentration en acénaphthène et sa prédominance et en situation de crue en février 2016 (en bas à gauche). L'abondance de l'acénaphthène est observée généralement en situation d'étiage et plus particulièrement entre Beth et Richemont comme c'est le cas en octobre 2015 (en haut à droite). Les travaux de thèse de Marine Boulangé l'ont amenée à quantifier les CAP dans les piézomètres de la friche industrielle de l'ancienne cokerie de Moyeuvre-Grande qui borde l'Orne. Dans ces piézomètres, l'acénaphthène est très largement prédominant avec des concentrations de l'ordre de 80000 ng/L (en bas à droite).

### **3.7. L'Orne entre pression historique et résilience ?**

Grâce au dispositif que nous avons mis en place dans l'ANR MOBISED et le projet QUALI-ORNE avec l'agence de l'Eau Rhin-Meuse depuis 5 ans, nous disposons d'un observatoire de long terme sur les processus de transfert de contaminants en rivière permettant d'étudier le continuum sédiments-matières en suspension-fraction dissoute en intégrant des données pluridisciplinaires.

Nous mettons en évidence dans tous les compartiments de la rivière une signature caractéristique de l'Orne que nous relierons à son passé industriel. La confrontation avec les données sur la Fensch, autre rivière sidérurgique, permet de généraliser cette signature à l'ensemble des vallées sidérurgiques en particulier impactées par des sites de cokeries. Cette signature moléculaire a pu être définie de manière plus précise grâce à la quantification d'un nouveau groupe de molécules aromatiques, les CAP polaires. En effet, ce groupe de composés et en particulier les CAP oxygénés apporte une dimension supplémentaire à la caractérisation en faisant un lien avec l'état oxydé ou réduit du matériau étudié qui peut être ensuite corrélé au temps de séjours du composé dans la colonne d'eau, le sédiment ou le sol lessivé.

Dans le compartiment sédimentaire, nous montrons que des sédiments très contaminés sont présents dans le lit de la rivière, répartis de manière très hétérogène dans les zones d'influence des barrages. Toutefois, leur profondeur et leur état de consolidation laissent supposer qu'ils ne peuvent pas être remobilisés sauf dans des conditions extrêmes telles que l'effacement des barrages. Les sédiments de surface, s'ils gardent la signature de l'activité industrielle, sont cependant moins contaminés du fait de la dilution par des apports sédimentaires naturels jusqu'à présenter des concentrations en-dessous des seuils de toxicité comme c'est le cas à JOSAN. Il existe cependant quelques points noirs comme les sédiments de surface de Homécourt qui portent clairement la trace d'une contribution actuelle par du goudron de houille ou encore le site de JOEP, banc consolidé de matériaux sidérurgiques.

Les bilans de la charge en HAP dans la colonne d'eau (particulaire et dissous) montrent une dégradation de la qualité chimique des eaux au regard de la réglementation définie par la directive cadre sur l'eau (directive 2013/39/UE du 12 août 2013) en situation de hautes eaux et de crue. L'abondance des MES et leur contamination en HAP en sont à l'origine et les données moléculaires couplées à la minéralogie suggèrent que seuls quelques épisodes hydrologiques lors des crues mobilisent des stocks de matériaux résiduels de la sidérurgie dont la localisation reste encore à préciser. Enfin, nous mettons en évidence la contribution localisée d'eaux souterraines contaminées par du goudron de houille.

Ainsi, il est donc possible de conclure que l'héritage industriel de la vallée de l'Orne pèse encore sur la qualité chimique de ce cours d'eau, 30 ans après la fermeture des hauts-fourneaux et des aciéries d'Auboué, Homécourt, Joeuf et Moyeuve-Grande.

ABUHELOU A , MANSUY-HUAULT L., LORGEUX C., CATTELOIN D., COLLIN V., BAUER A., KANBAR, K., GLEY R., MANCEAU L., THOMAS F., MONTARGES-PELLETIER E. (2017) Suspended Particulate Matter Collection Methods influence the Quantification of Polycyclic Aromatic Compounds in the River System, *Environmental Science and Pollution Research*, 24, 22717–22729.

BERTRAND O., MANSUY-HUAULT L., MONTARGÈS-PELLETIER E., LOSSON B., ARGANT J., RUFFALDI P., ETIENNE D., GARNIER E., DEZILEAU L., FAURE P., MICHELS R. (2012) Molecular evidences for recent land use change: from swampy environment to a pond (Lorraine, France), *Organic Geochemistry*, 50, 1-10.

BERTRAND O., MONTARGÈS-PELLETIER E., MANSUY-HUAULT L., LOSSON B., FAURE P., MICHELS R., PERNOT A., ARNAUD F. (2013) A possible terrestrial origin for perylene based on a sedimentary record of a pond (Lorraine, France), *Organic Geochemistry*, 58, 69-77.

BERTRAND O., MANSUY-HUAULT L., MONTARGÈS-PELLETIER E., FAURE P., LOSSON B., MICHELS R., ARGANT J., RUFFALDI P. (2013) Recent vegetation history from a swampy environment to a pond (Lorraine, France): lignin, fatty acids and pollen sedimentary records, *Organic Geochemistry*, 64, 47–57.

KANBAR, K., MONTARGES-PELLETIER E., LOSSON B., BIHANNIC I., GLEY R., BAUER; A., VILLIERAS F., MANCEAUL., EL SAMRANI A.G., KAZPARD V., MANSUY-HUAULT L. (2017) Highly Impacted Sediments by Steel-Making Activities in the Orne River, Northeastern France. Part I: Origin and Transformation of Iron Minerals, *Science of the Total Environment*, 599-560, 540-553.

La zone atelier Moselle (ZAM), le Groupement d'Intérêt Scientifique sur les Friches Industrielles (GISFI) et l'Observatoire Hommes-Milieus du Pays de Bitche offrent différents sites instrumentés, documentés permettant de poursuivre le travail engagé sur l'Orne dans le cadre des projets MOBISED et QUALI-ORNE en définissant trois axes principaux.

### **1. Transfert de CAP dans un bassin versant anthropisé**

Parce qu'ils constituent une famille de contaminants organiques très ubiquistes, émis dans l'atmosphère en large quantité (500 à 1000 t.an<sup>-1</sup> en ex-Allemagne de l'Ouest ou en Grande Bretagne, Wilcke (2000) et réf. associées) par des processus de combustion d'origine naturelle (feux de forêt) ou anthropique (trafic routier, chauffage, production d'énergie), présents dans les sols de friches industrielles (cokeries) ou introduits par des pollutions pétrolières, les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) sont largement étudiés en tant que contaminants ou traceurs de source et de transfert de contaminants et plus largement de matières organiques (Yunker et al., 2002, 2011). Cependant, les rapports moléculaires de HAP classiquement utilisés pour identifier les sources de ces composés livrent souvent des diagnostics ambigus ou assez attendus pour plusieurs raisons :

- la source prédominante de HAP est la combustion qui est une source diffuse,
- la multiplicité des sources de HAP à l'échelle d'un bassin versant qui donne une signature « moyenne » assez uniforme,
- l'évolution des rapports moléculaires par les processus d'altération qui peuvent altérer la signification des rapports moléculaires des HAP de plus bas poids moléculaires (Mansuy-Huault et al., 2009; Biache et al., 2014).

Depuis une dizaine d'années, les investigations s'étendent à la caractérisation des composés aromatiques polycycliques (CAP) polaires qui sont des co-contaminants des HAP et des produits de dégradation des HAP (Lundstedt et al., 2007). A ce jour, il existe très peu d'études de référence sur l'occurrence de ces composés dans les milieux aquatiques continentaux alors que ces composés sont plus solubles et plus toxiques que les HAP (Qiao et al., 2014; Siemers et al., 2015). Tout comme les HAP, les CAP polaires pourraient être des traceurs de source mais aussi des marqueurs de l'état de dégradation des CAP qui peut être lié à l'âge de la contamination, au temps de séjour du composé dans un milieu aérobie et d'une manière générale à des processus de biodégradation ou d'oxydation. Mes premiers travaux sur l'occurrence de ces composés dans les matières en suspension et les sédiments de deux cours d'eau anthropisés, la Moselle et

l'Orne, montrent que leur concentration varie spatialement et temporellement dans les matières en suspension et les sédiments suggérant différentes sources de CAP dans ces deux bassins versants (Le Meur et al., 2017 ; Abuhelou et al, 2017).

A l'échelle du bassin versant de la Moselle, la multiplicité des sources et des processus impliqués ne permet pas de proposer des voies de transfert des CAP (Le Meur et al., 2017). En revanche, à l'échelle du bassin versant de l'Orne, sur son tronçon aval très industrialisé, il devient possible de comprendre les voies de transfert à l'aide de marqueurs pertinents spécifiques des pollutions historiques et actuelles.

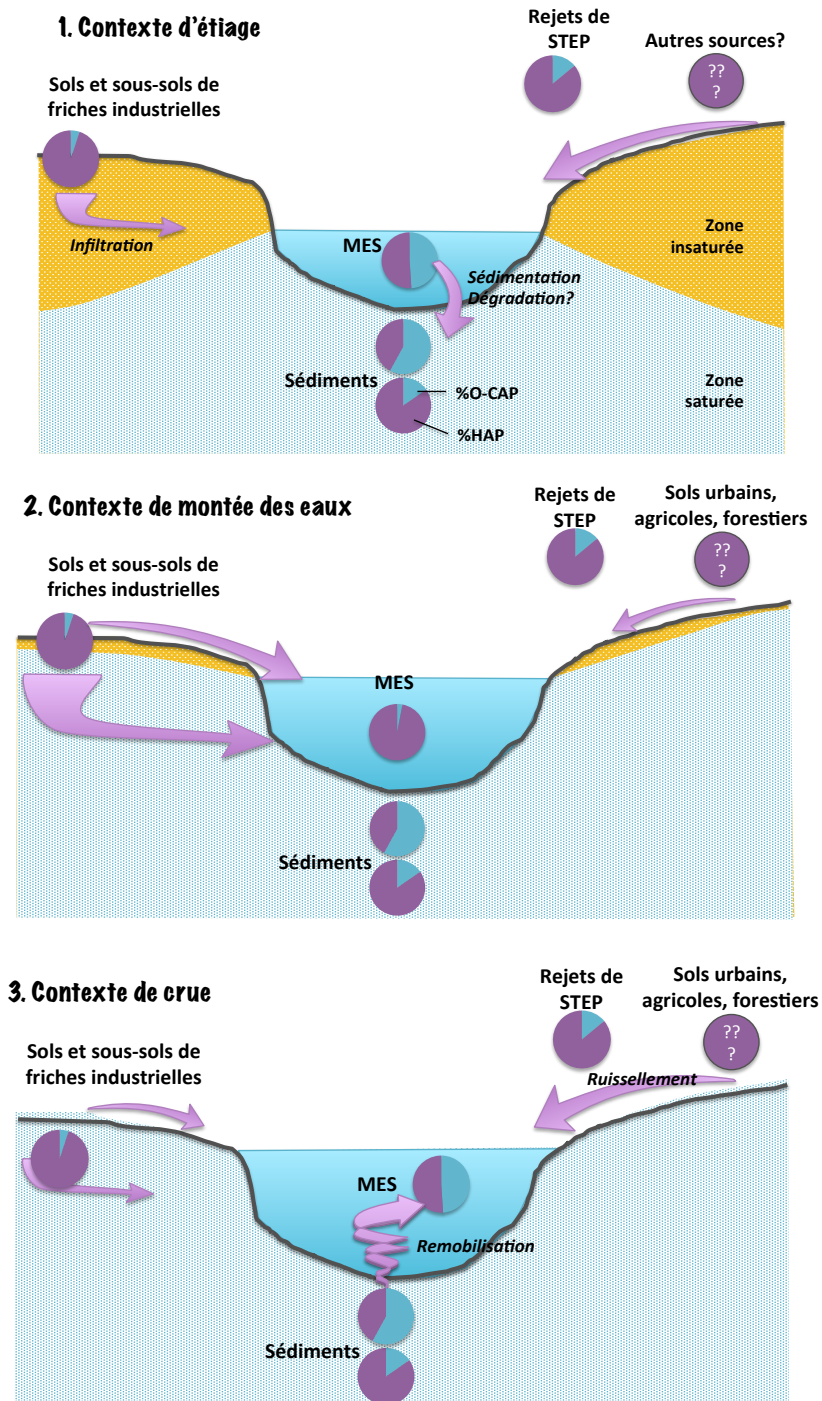


Figure 18 : Différentes voies de transfert des CAP dans l'Orne selon les contextes hydrologiques.

Plusieurs hypothèses sont proposées à partir du suivi des CAP et le support des données de géochimie minérale et isotopique (Figure 18) :

- en contexte d'étiage, des MES riches en CAP oxygénés, qui pourraient être caractéristiques de MES ayant un temps de séjour assez long dans le cours d'eau et/ou qui proviendraient de rejets urbains (STEP), des entrées d'eaux de nappe contaminée par des goudrons de houille identifiée par l'abondance de l'acénaphthène et du dibenzofurane dans la fraction dissoute.
- en contexte de montée des eaux, une signature de CAP proche de celle observée dans les sols pollués et les nappes connectées à l'Orne laissant supposer une contribution des écoulements souterrains ou des réseaux urbains
- en contexte de crue exceptionnelle, l'érosion du bassin versant et/ou une remobilisation des sédiments superficiels du lit de la rivière deviennent prépondérantes.

A ce stade, ces hypothèses restent fragiles. Pour les étayer, la poursuite des travaux engagés avec MOBISED et Quali-Orne dans les 2 à 3 années à venir permettront de:

**1. Compléter le jeu de données déjà acquis** grâce aux 3 à 4 campagnes d'échantillonnage d'eau et de MES réalisées annuellement depuis 4 ans dans des contextes hydrologiques variables. De nouvelles carottes sédimentaires sont prélevées régulièrement et conservées. Ce suivi de long terme doit permettre d'acquérir un jeu de données de qualité, dont la représentativité statistique s'accroît d'année en année, permettant de dégager des tendances à long terme.

**2. Etendre l'étude à d'autres marqueurs biogéochimiques** : si le couplage de CAP oxygénés et de HAP semble permettre de définir des rapports moléculaires diagnostics plus pertinents, c'est en partie en offrant une autre dimension à la signification de ces rapports, à savoir, l'estimation d'un degré d'oxydation lié au temps de séjour des CAP dans le milieu aquatique ou dans le réservoir source (contamination historique ou processus de dégradation en STEP...). Les marqueurs moléculaires de la fraction lipidique (acides et alcools gras, stérols) et de la fraction macromoléculaire (acides gras, dérivés ligneux et polysaccharides) des MES pourraient permettre d'asseoir ces diagnostics de sources comme les marqueurs fécaux (coprostanol, épiscoprostanol...) ou d'état de dégradation de la matière organique (rapports Ad/Al des dérivés ligneux, C16 :1/C16 :0 des AG).

**3. Confronter les données de géochimie organique et minérale** : c'est l'un des objectifs du projet MOBISED. La priorité de ce projet a été de collecter des échantillons communs partagés entre plusieurs laboratoires de façon à garantir que les résultats acquis soient comparables. Les bénéfices de l'approche pluridisciplinaire sont tangibles mais encore insuffisamment exploités. Ainsi, les premiers résultats de nos approches conjointes permettent de mieux comprendre l'origine des matières en suspension et des sédiments (Kanbar et al., 2017) et des flux de

contaminants dissous. Par ailleurs, la caractérisation minérale détaillée des sédiments de certaines carottes prélevées dans l'Orne devrait permettre d'appréhender la notion de disponibilité des contaminants dans les sédiments. Des résultats préliminaires ont montré que la disponibilité des HAP dans les sédiments de l'Orne déterminée par thermodésorption (Biache et al., 2015) varie de moins de 1% à 40% ce qui doit pouvoir être relié à la composition minéralogique des sédiments. Ce croisement des données reste un challenge et, d'après un rapide tour d'horizon de la bibliographie, peu publié.

**4. Développer des approches statistiques.** Nous avons prélevé des échantillons sources (sols de cokerie, boues sidérurgiques, sols de crassier, eaux de piézomètres contaminés, eaux de station d'épuration). Nous disposons des analyses des échantillons d'eau, de sédiments et de MES. Croiser ces données pluridisciplinaires sur plus d'une centaine d'échantillons passe par l'utilisation d'outils statistiques pour faire émerger des corrélations. L'analyse de type End-Member Mixing Analysis (EMMA) serait un outil utile pour faire la part des différentes contributions dans la rivière, une fois la typologie des sources bien établie.

## **2. Devenir des sédiments contaminés : faut-il effacer les barrages ?**

Les barrages construits dans les années 60 sur les cours d'eau industriels du nord de la Lorraine avaient pour vocation d'assurer une prise d'eau pour les besoins des aciéries. Les activités sidérurgiques ayant cessé dans les années 80, la plupart de ces barrages de faible envergure n'ont plus d'utilité et sont maintenant amenés à être effacés du fait de leur vétusté, de l'impact écologique qu'ils représentent en limitant la continuité écologique des cours d'eau, en réduisant la diversité des organismes aquatiques et benthiques, en interrompant le transport des sédiments et favorisant leur accumulation. Ainsi, l'effacement des barrages est une des actions mises en œuvre par les gestionnaires pour restaurer la qualité des cours d'eau (loi cadre sur l'eau). L'impact des effacements de barrage est très dépendant des caractéristiques des ouvrages et du bassin versant : modifications de l'écosystème, de l'hydrologie, du transport sédimentaire et particulièrement remobilisation de sédiments contaminés. Si ces impacts sont bien documentés pour les grands ouvrages, peu d'études ciblent les petits ouvrages en contexte urbain ou industriel (Bednarek, 2001; Cantwell et al., 2014).

C'est une préoccupation de l'agence de l'Eau Rhin-Meuse avec laquelle nous avons engagé un dialogue depuis 2013 qui a débouché sur le projet de suivi à long terme de l'évolution de la qualité d'un cours d'eau après effacement d'un barrage (QUALI-Orne). Nous avons donc mis en œuvre une stratégie d'analyse visant à définir un état de référence « pré-effacement » le plus exhaustif possible incluant les différents compartiments physico-chimiques de la rivière, des aspects microbiologiques et biologiques. Notre travail de terrain a permis de mettre en évidence

des accumulations sédimentaires très fortement contaminées en CAP et éléments traces métalliques en différents points du lit de la rivière et particulièrement au droit des deux barrages de Homécourt et Beth.

Ainsi, dès 10 cm de profondeur, les teneurs en contaminants sont aussi élevées que celles rencontrées dans des sols de cokerie ou de sites sidérurgiques. Comme cela a été évoqué dans les paragraphes précédents, nous avons pu mettre en évidence que la probabilité de remobilisation de ces sédiments est très faible même en contexte de crue. En revanche, la question reste ouverte si le barrage est effacé puisque le niveau d'eau de la rivière va singulièrement diminuer, laissant à l'affleurement les sédiments (Figure 19).

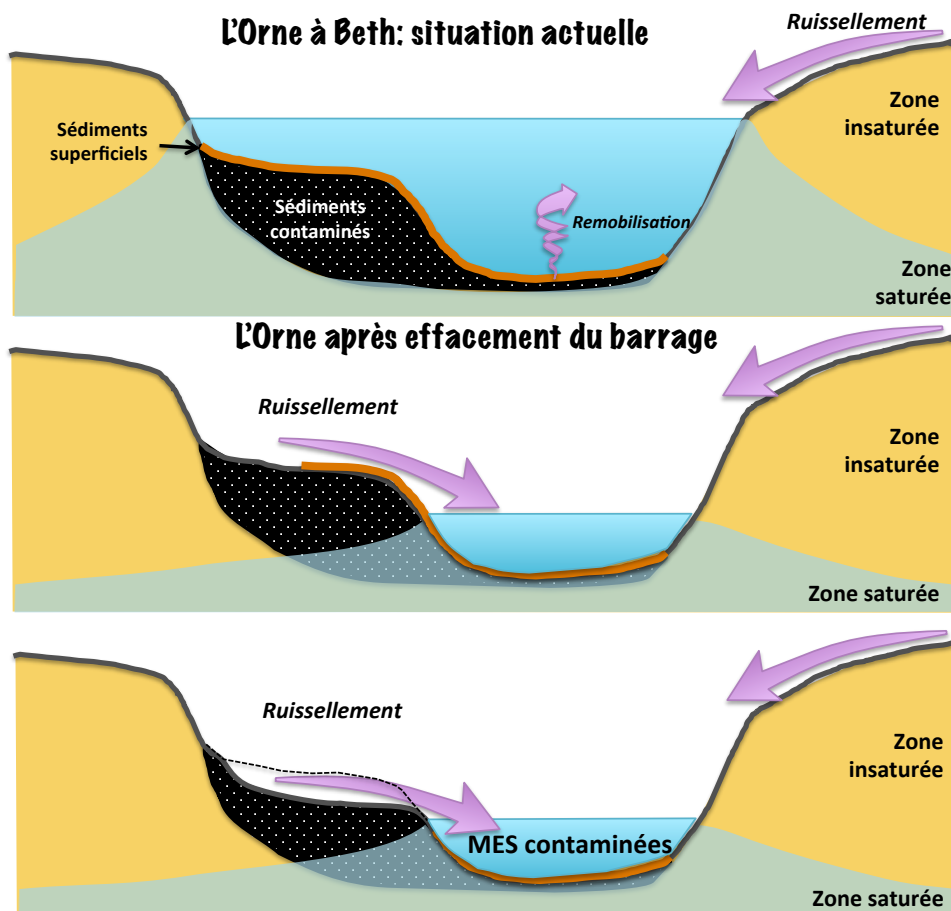


Figure 19 : Modifications de l'hydrologie suite à l'effacement du barrage et conséquences sur l'évolution des accumulations de sédiments contaminés et la qualité des eaux de rivière.

Deux questions se posent alors :

- quel sera l'impact, s'il y en a un, de l'érosion liée au ruissellement sur l'exportation de sédiments contaminés vers la rivière ?
- comment la colonne sédimentaire va évoluer au cours du temps ? Ces sédiments sont actuellement en permanence en zone saturée donc en conditions anoxiques. L'effacement du barrage va diminuer le niveau d'eau de la rivière et le niveau de la nappe alluviale, plaçant les sédiments en conditions aérobies en permanence pour la partie superficielle et



sous l'influence du battement de la nappe pour les niveaux plus profonds. Les conditions oxydantes vont favoriser la dégradation de la matière organique et modifier la nature et le statut physico-chimique des contaminants.

Répondre à ces questions passe par des études de terrain qui sont en grande partie conditionnées par l'effacement effectif d'un ouvrage sur le site atelier de l'Orne et des développements expérimentaux en laboratoire.

### ***2.1. Suivi post-effacement de la qualité des eaux de l'Orne***

Ce volet de l'étude est contraint par les opérations d'effacement qui, à l'initiation du projet avec l'agence de l'eau Rhin-Meuse, étaient possibles à échéance de un ou deux ans, mais dont l'échéance est sans cesse reportée du fait d'un contexte de politique local difficile. Le travail effectué au cours des quatre dernières années nous permet d'avoir une méthode et une stratégie d'échantillonnage bien rôdée, une connaissance du terrain toujours plus affinée et une compréhension du fonctionnement de l'Orne en constante progression que nous pourrions mettre à profit en cas de travaux de réaménagement du cours d'eau.

### ***2.2. Suivi in situ des bancs sédimentaires***

Certaines accumulations sédimentaires sont d'ores et déjà soumises au battement de la nappe. Elles sont localisées plus en amont de la zone d'influence du barrage et sont faiblement contaminées. Le prélèvement à plusieurs années d'intervalle de carottes dans ces bancs peut permettre d'estimer l'évolution des sédiments au cours du temps à condition d'avoir de bons descripteurs des différents niveaux repères nécessaires au calage chronologique de ces carottes. La caractérisation de ces niveaux repères à plusieurs années d'intervalle pourrait permettre d'estimer la dégradation de la matière organique, l'évolution des marqueurs organiques et de la contamination en PAC.

### ***2.3. Caractérisation de sédiments contaminés stockés sur les berges de l'Orne***

Les textes d'historiens locaux documentent des opérations de curage de l'Orne au plus fort de l'activité sidérurgique. Les sédiments contaminés de curage auraient été stockés sur les berges d'une des boucles de l'Orne. La localisation de ces sédiments, leur prélèvement et leur caractérisation permettraient d'avoir un analogue naturel d'une évolution de plus de 40 ans des

sédiments qui pourraient être comparé aux niveaux les plus contaminés identifiés dans nos carottes représentant le terme initial de cette évolution.

#### ***2.4. Expériences en laboratoire de dégradation et de lixiviation des sédiments contaminés de l'Orne***

Maîtriser les paramètres qui régissent l'évolution des sédiments, quantifier les produits de dégradation sont des étapes indispensables à la bonne compréhension de mécanismes d'évolution des sédiments contaminés exondés ou partiellement exondés. Des études se sont intéressées à l'évolution de sédiments de rivière en conditions aérobies ou anaérobies mais souvent pour définir le taux d'abattement de la contamination en HAP (i.e. Quantin et al., 2005; Vermeulen et al., 2007; Smith et al., 2008). Cependant, aucun bilan n'a été réalisé sur les composés éventuellement exportés dans la phase dissoute ou particulaire et aucune étude ne s'intéresse aux CAP polaires produits par la dégradation alors que ce sont des composés facilement exportés vers le milieu aquatique. Par ailleurs, les travaux menés par C. Biache et P. Faure au LIEC ont montré que l'âge de la contamination dans les sols contaminés était déterminant dans la dégradation des contaminants en gouvernant leur disponibilité (Biache et al., 2013, 2015).

Comprendre et quantifier l'évolution de sédiments en zone non saturée passent par le couplage d'expériences de biodégradation et d'oxydation en batch et d'expériences de lixiviation en colonnes. Nous avons développé des protocoles de biodégradation et d'oxydation de boues d'épuration et de sols de friches industrielles dans le cadre du post-doc d'Annette Regier (2004) et de la thèse de Coralie Biache (2010). Par ailleurs, dans le cadre de la thèse de Marine Boulangé (2017) dirigée par Pierre Faure, des expériences de lixiviation sur colonne de sols pollués ont été mises en œuvre, permettant de contrôler le débit et les caractéristiques de la solution lixiviante et de collecter à différents pas de temps les eaux percolées. Nous disposons donc des méthodes et des dispositifs pour étudier l'évolution et le vieillissement de différentes strates sédimentaires prélevées à Beth : les niveaux très fortement contaminés dont les CAP sont identifiés comme disponibles à près de 40% par la méthode de thermodésorption développée par Coralie Biache et des niveaux de contamination plus modérée où seulement 1% des CAP sont disponibles à l'instar des valeurs obtenues dans les sols de friches industrielles marqués par des pollutions anciennes.

La confrontation des données de terrain et des résultats des dispositifs expérimentaux doit permettre de proposer un modèle robuste d'évolution des sédiments liés à l'érosion, au vieillissement (biodégradation, oxydation) et de quantifier les CAP exportés sous forme dissoute et particulaire. La synthèse de ces travaux proposerait alors des éléments de réponse quant à

l'impact des effacements de barrage et à l'éventuelle nécessité de réaliser des opérations de curage des sédiments contaminés avant de telles opérations.

### **3. Impact d'une pollution (paléo)historique sur la qualité des cours d'eau : l'exemple des charbonnières**

Les archives sédimentaires (paléo)historiques permettent d'étudier la dynamique temporelle de contaminants sur le long terme. Cependant, étudier l'impact d'une pression anthropique dans sa dimension historique dans un bassin versant tel que celui de l'Orne ou de la Moselle reste une tâche complexe du fait de :

- la superficie de ces bassins (1200 km<sup>2</sup> et 11 500 km<sup>2</sup> respectivement),
- de la multiplicité des pressions anthropiques,
- du profond remaniement des cours d'eau industriels rendant difficile la mise en place d'accumulations sédimentaires non perturbées.

Les travaux menés au LIEC par Vincent Robin et François Guérold dans l'Observatoire Homme-Milieu du Pays de Bitche sur l'exploitation passée des écosystèmes forestiers de Vosges du nord et son impact sur les écosystèmes actuels offriraient un contexte de recherche tout à fait adapté pour prolonger mes travaux sur le transfert de CAP dans un bassin versant et l'évolution des contaminants dans les sols et les sédiments sur le long terme.

Les petits bassins versants forestiers du Pays de Bitche ont été faiblement impactés par l'industrie et l'agriculture mais ont fait l'objet d'une exploitation forestière alimentant la production de charbon de bois utilisé comme combustible dans les forges. Les premiers travaux de terrain (thèse de D. Gocel-Chalte, 2016-2019) ont permis de cartographier des charbonnières dans ces bassins versants (140 charbonnières identifiées sur deux bassins versants de moins de 1 km<sup>2</sup>) et de caractériser cette activité par l'analyse des charbons de bois fossiles des sols et des sédiments aquatiques (intensité de l'activité, datation, nature des bois utilisés...).

Ces bassins versants de faible superficie, affectés par une pollution mono-spécifique offrent ainsi l'opportunité de développer les axes de recherche suivants :

### ***3.1. Caractérisation géochimique des charbons de bois et des (paléo)sites de production du charbon de bois : les CAP sont-ils des marqueurs moléculaires pertinents des charbonnières ?***

Les charbons de bois fossiles sont très résistants à la dégradation et constituent d'excellents proxys des feux d'origine naturelle ou humaine et de l'usage des ressources forestières (Robin et al., 2015). Leur analyse repose essentiellement leurs caractéristiques macro- et microscopiques. L'analyse géochimique des charbons de bois et l'identification de marqueurs moléculaires ne se sont développées que dans les deux dernières décennies. Certaines familles de molécules ont été identifiées comme des marqueurs de feux de forêt récents (levoglucosane, dérivés ligneux, résines, HAP...) mais il semble que le vieillissement altère certains assemblages moléculaires (Conedera et al., 2009). Marynowski et al. (2014) ont cependant identifié des HAP en quantités détectables (4 µg/g COT) dans des charbons de bois fossiles du Trias et ont déterminé des signatures moléculaires caractéristiques des feux de forêt. De nombreux travaux étudient les biochars utilisés comme amendements des sols agricoles et puits à carbone mais peu s'intéressent aux concentrations en HAP dans ces matériaux (HAP et composés volatils) et à leur devenir dans le sol (Dutta et al., 2017). Keiluweit et al. (2012) ont montré que les concentrations en HAP des charbons de bois variaient de 0,1 à 27 µg/g COT selon la température de pyrolyse. Cette bibliographie non exhaustive montre donc que les HAP sont présents en concentrations détectables dans les charbons de bois actuels et fossiles et qu'ils peuvent donc être utilisés comme traceurs d'une pollution par l'activité des charbonnières. Cette hypothèse de départ doit être vérifiée en analysant la concentration et la distribution des CAP des charbons de bois actuels produits par des charbonnières de type meule et des charbons de bois collectés dans les bassins versants du pays de Bitche. La caractérisation des sols sous charbonnières et la comparaison avec des sols non impactés par cette activité dans des bassins versants proches permettront de valider si la quantité de CAP dans un sol et leur distribution sont un bon proxy de l'activité des charbonnières.

### ***3.2. Vieillissement des charbons de bois dans les sols : pérennité des signatures moléculaires dans les sols?***

Dans sa revue sur l'analyse des paléo-feux, Conedera et al. (2009) soulignent le manque de connaissance sur la stabilité, la pérennité et les mécanismes de dégradation des marqueurs moléculaires. Le travail réalisé par Vincent Robin et ses collègues doit permettre de dater et de caractériser les activités des charbonnières (intensité, types de ressource exploitée). Nous disposerions donc de bassins versants présentant une activité de production de charbon de bois

sur des sites qui ont vieilli pendant plus d'un siècle. Ce cadre historique établi permettra alors d'étudier les conséquences du vieillissement sur la composition moléculaire des charbons de bois. Nous pourrions évaluer la pertinence des rapports moléculaires de HAP classiquement utilisés pour identifier leur origine dans des matrices vieilles, mais aussi de valider l'utilisation de marqueurs moléculaires couplant HAP et O-CAP comme marqueurs de processus d'oxydation.

### ***3.3. Transferts verticaux et latéraux de CAP : impact sur la qualité des cours d'eau.***

Les résultats des deux volets de recherche décrits précédemment doivent permettre de valider une méthodologie de traçage des charbons de bois et des contaminations induites par cette activité. Elle sera alors appliquée à l'étude des transferts de contaminants à l'échelle du bassin versant. Le travail sur les profils de sol de charbonnières caractérisera le transfert vertical. L'analyse de sédiments accumulés dans le cours d'eau ou les étangs connectés à ces bassins versants permettra de se questionner sur les transferts latéraux. L'analyse géochimique ciblant les CAP mais aussi l'ensemble du cortège organique moléculaire et macromoléculaire sera confrontée aux données de quantification et de caractérisation des charbons de bois par des techniques micro- et macroscopiques pour caler et étayer les processus de transfert observés. En particulier, nous tenterons de différencier le transfert associé aux charbons de bois de celui associé à d'autres particules ou du transfert soluble.

Cette approche pourrait être renforcée par l'utilisation du dispositif expérimental récemment mis en place par l'INRA, site atelier de la ZAM dans l'axe Eaux forestières, pour étudier l'impact des pratiques sylvicoles sur l'érosion des sols. Ce dispositif permet de collecter en continu les eaux de ruissellement de parcelles forestières dans le massif vosgien. La comparaison des quantités et des distributions des CAP et d'autres marqueurs moléculaires dans les sols, les particules collectées dans les eaux de ruissellement et dans les sédiments du cours d'eau connecté à ces parcelles pourrait permettre de fournir un mode de transfert des CAP dans un contexte où la source de CAP est principalement la pollution diffuse.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

---

- Abuhelou, F., Mansuy-Huault, L., Lorgeoux, C., Catteloin, D., Collin, V., Bauer, A., Kanbar, H.J., Gley, R., Manceau, L., Thomas, F., Montargès-Pelletier, E., 2017. Suspended particulate matter collection methods influence the quantification of polycyclic aromatic compounds in the river system. *Environmental Science and Pollution Research* 24, 22717–22729.
- Astier, J., 2009. Grandes usines sidérurgiques intégrées classiques. Techniques de l'ingénieur Sidérurgie des métaux ferreux base documentaire : TIB368DUO.
- Bednarek, A.T., 2001. Undamming Rivers: A Review of the Ecological Impacts of Dam Removal. *Environmental Management* 27, 803–814.
- Bence, A.E., Kvenvolden, K.A., Kennicutt, I., 1996. Organic geochemistry applied to environmental assessments of Prince William Sound, Alaska, after the Exxon Valdez oil spill—a review. *Organic Geochemistry* 24, 7–42.
- Bertrand, O., Mansuy-Huault, L., Montargès-Pelletier, E., Losson, B., Argant, J., Ruffaldi, P., Etienne, D., Garnier, E., Dezileau, L., Faure, P., Michels, R., 2012. Molecular evidence for recent land use change from a swampy environment to a pond (Lorraine, France). *Organic Geochemistry* 50, 1–10.
- Bertrand, O., Mondamert, L., Grosbois, C., Dhivert, E., Bourrain, X., Labanowski, J., Desmet, M., 2015. Storage and source of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments downstream of a major coal district in France. *Environmental Pollution* 207, 329 – 340.
- Bertrand, O., Montargès-Pelletier, E., Mansuy-Huault, L., Losson, B., Faure, P., Michels, R., Pernot, A., Arnaud, F., 2013. A possible terrigenous origin for perylene based on a sedimentary record of a pond (Lorraine, France). *ORGANIC GEOCHEMISTRY* 58, 69–77.
- Biache, C., 2010. Evaluation des composants organiques d'un sol de cokerie en contexte d'atténuation naturelle (PhD Thesis).
- Biache, C., Faure, P., Mansuy-Huault, L., Cebon, A., Beguiristain, T., Leyval, C., 2013. Biodegradation of the organic matter in a coking plant soil and its main constituents. *ORGANIC GEOCHEMISTRY* 56, 10–18.
- Biache, C., Lorgeoux, C., Saada, A., Colombano, S., Faure, P., 2017. Fast method to quantify PAHs in contaminated soils by direct thermodesorption using analytical pyrolysis. *TALANTA* 166, 241–248.
- Biache, C., Lorgeoux, C., Saada, A., Faure, P., 2015. Behavior of PAH/mineral associations during thermodesorption: impact for the determination of mineral retention properties towards PAHs. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 407, 3509–3516.
- Biache, C., Mansuy-Huault, L., Faure, P., 2014. Impact of oxidation and biodegradation on the most commonly used polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) diagnostic ratios: Implications for the source identifications. *JOURNAL OF HAZARDOUS MATERIALS* 267, 31–39.
- Biache, C., Ouali, S., Cébron, A., Lorgeoux, C., Colombano, S., Faure, P., 2017. Bioremediation of PAH-contaminated soils: Consequences on formation and degradation of polar-polycyclic aromatic compounds and microbial community abundance. *Journal of Hazardous Materials* 329, 1 – 10.
- Boëchat, I.G., Krüger, A., Chaves, R.C., Graeber, D., Gücker, B., 2014. Land-use impacts on fatty acid profiles of suspended particulate organic matter along a larger tropical river. *Science of The Total Environment* 482–483, 62 – 70.
- Bol, R., Poirier, N., Balesdent, J., Gleixner, G., 2009. Molecular turnover time of soil organic matter in particle-size fractions of an arable soil. *Rapid Communications in Mass Spectrometry* 23, 2551–2558.

- Boulangé, M., 2017. Polycyclic aromatic compound (PAH and Polar PAC) mobilization and transfer in historically coal tar contaminated soils : Laboratory and in situ experiments. Université de Lorraine.
- Budzinski, H., Jones, I., Bellocq, J., Piérard, C., Garrigues, P., 1997. Evaluation of sediment contamination by polycyclic aromatic hydrocarbons in the Gironde estuary. *Marine Chemistry* 58, 85 – 97.
- Cantwell, M., Perron, M., Sullivan, J., Katz, D., Burgess, R., King, J., 2014. Assessing organic contaminant fluxes from contaminated sediments following dam removal in an urbanized river. *Environmental Monitoring and Assessment* 186, 4841–4855.
- Chaaban, A.A., Lartiges, B., Kazpard, V., Plisson-Chastang, C., Michot, L., Bihannic, I., Caillet, C., Prelot, B., 2016. Probing the organization of fulvic acid using a cationic surfactant. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 504, 252 – 259.
- Challinor, J.M., 1989. A pyrolysis-derivatisation-gas chromatography technique for the structural elucidation of some synthetic polymers. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 16, 323–333.
- Chiffre, A., Degiorgi, F., Morin-Crini, N., Bolard, A., Chanez, E., Badot, P.-M., 2015. PAH occurrence in chalk river systems from the Jura region (France). Pertinence of suspended particulate matter and sediment as matrices for river quality monitoring. *Environmental Science and Pollution Research* 22, 17486–17498.
- Clesse, M., 2018. Etude des charbons de bois et sols de charbonnières dans les Vosges du Nord (Pays de Bitche) (Rapport de master1). Université de Lorraine.
- Conedera, M., Tinner, W., Neff, C., Meurer, M., Dickens, A.F., Krebs, P., 2009. Reconstructing past fire regimes: methods, applications, and relevance to fire management and conservation. *Quaternary Science Reviews* 28, 555 – 576.
- Cornelissen, G., Gustafsson, O., Bucheli, T.D., Jonker, M.T.O., Koelmans, A.A., van Noort, P.C.M., 2005. Extensive Sorption of Organic Compounds to Black Carbon, Coal, and Kerogen in Sediments and Soils: Mechanisms and Consequences for Distribution, Bioaccumulation, and Biodegradation. *Environmental Science & Technology* 39, 6881–6895.
- Countway, R.E., Dickhut, R.M., Canuel, E.A., 2003. Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) distributions and associations with organic matter in surface waters of the York River, {VA} Estuary. *Organic Geochemistry* 34, 209 – 224.
- del Rio, J.C., McKinney, D.E., Knicker, H., Nanny, M.A., Minard, R.D., Hatcher, P.G., 1998. Structural characterization of bio- and geo-macromolecules by off-line thermochemolysis with tetramethylammonium hydroxide. *Journal of Chromatography A* 823, 433–448.
- Dickhut, R.M., Canuel, E.A., Gustafson, K.E., Liu, K., Arzayus, K.M., Walker, S.E., Edgecombe, G., Gaylor, M.O., MacDonald, E.H., 2000. Automotive Sources of Carcinogenic Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Associated with Particulate Matter in the Chesapeake Bay Region. *Environmental Science & Technology* 34, 4635 – 4640.
- Dignac, M.-F., Bahri, H., Rumpel, C., Rasse, D.P., Bardoux, G., Balesdent, J., Girardin, C., Chenu, C., Mariotti, A., 2005. Carbon-13 natural abundance as a tool to study the dynamics of lignin monomers in soil: an appraisal at the Closeaux experimental field (France). *Geoderma* 128, 3 – 17.
- Doumergue, Y., 1962. La cokéfaction du charbon lorrain. *L'Information Géographique* 20–22.
- Durant, J.L., Lafleur, A.L., Plummer, E.F., Taghizadeh, K., Busby, W.F., Thilly, W.G., 1998. Human Lymphoblast Mutagens in Urban Airborne Particles. *Environmental Science & Technology* 32, 1894–1906.
- Dutta, T., Kwon, E., Bhattacharya, S.S., Jeon, B.H., Deep, A., Uchimiya, M., Kim, K.-H., 2017. Polycyclic aromatic hydrocarbons and volatile organic compounds in biochar and biochar-amended soil: a review. *GCB Bioenergy* 9, 990–1004.

- Eganhouse, R.P., 1997. *Molecular Markers in Environmental Geochemistry*. American Chemical Society, Orlando.
- Faure, P., Schlepp, L., Mansuy-Huault, L., Elie, M., Jarde, E., Pelletier, M., 2006. Aromatization of organic matter induced by the presence of clays during flash pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry (PyGC-MS): A major analytical artifact. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 75, 1–10.
- Filella, M., 2009. Freshwaters: which NOM matters? *Environmental Chemistry Letters* 7, 21–35.
- Gateuille, D., Evrard, O., Lefevre, I., Moreau-Guigon, E., Alliot, F., Chevreuil, M., Mouchel, J.-M., 2014. Mass balance and decontamination times of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in rural nested catchments of an early industrialized region (Seine River basin, France). *Science of The Total Environment* 470, 608 – 617.
- Gregg, T., Prah, F.G., Simoneit, B.R.T., 2015. Suspended particulate matter transport of polycyclic aromatic hydrocarbons in the lower Columbia River and its estuary. *Limnology and Oceanography* 60, 1935–1949.
- Hatcher, P.G., Clifford, D.J., 1994. Flash pyrolysis and in situ methylation of humic acids from soils. *Organic Geochemistry* 21substances humiques; THM-GC-MS, 1081–1092.
- Hedges, J.I., Eglinton, G., Hatcher, P.G., Kirchman, D.L., Arnosti, C., Derenne, S., Evershed, R.P., Kögel-Knabner, I., de Leeuw, J.W., Littke, R., Michaelis, W., Rullkötter, J., 2000. The molecularly-uncharacterized component of nonliving organic matter in natural environments. *Organic Geochemistry* 31, 945–958.
- Hedges, J.I., Keil, R.G., 1995. Sedimentary organic matter preservation: an assessment and speculative synthesis. *Marine Chemistry* 49, 81–115.
- Itoh, N., Naya, T., Kanai, Y., Kumon, F., Amano, K., 2017. Historical changes in the aquatic environment and input of polycyclic aromatic hydrocarbons over 1000 years in Lake Kitaura, Japan. *Limnology* 18, 51–62.
- Jardé, E., Gruau, G., Mansuy-Huault, L., 2007. Detection of manure-derived organic compounds in rivers draining agricultural areas of intensive manure spreading. *Applied Geochemistry* Metal interactions with natural organic matter and Watershed-scale geochemistry - 15th Annual V.M. Goldschmidt Conference, Selected papers of the 15th Annual V.M. Goldschmidt Conference held in Moscow, Idaho (USA), in May 2005. 22, 1814–1824.
- Jardé, E., Mansuy, L., Faure, P., 2005. Organic markers in the lipidic fraction of sewage sludges. *Water Research* 39, 1215–1232.
- Jeanneau, L., Faure, P., Montarges-Pelletier, E., 2008. Quantitative multimolecular marker approach to investigate the spatial variability of the transfer of pollution from the Fensch River to the Moselle River (France). *Science of The Total Environment* 389, 503–513.
- Kanbar, H.J., Montarges-Pelletier, E., Losson, B., Bihannic, I., Gley, R., Bauer, A., Villieras, F., Manceau, L., El Samrani, A.G., Kazpard, V., Mansuy-Huault, L., 2017a. Iron mineralogy as a fingerprint of former steelmaking activities in river sediments. *SCIENCE OF THE TOTAL ENVIRONMENT* 599, 540–553.
- Kanbar, H.J., Montargès-Pelletier, E., Losson, B., Bihannic, I., Gley, R., Bauer, A., Villieras, F., Manceau, L., Samrani, A.G.E., Kazpard, V., Mansuy-Huault, L., 2017b. Iron mineralogy as a fingerprint of former steelmaking activities in river sediments. *Science of The Total Environment* 599, 540 – 553.
- Kanzari, F., Syakti, A.D., Asia, L., Malleret, L., Piram, A., Mille, G., Doumenq, P., 2014. Distributions and sources of persistent organic pollutants (aliphatic hydrocarbons, PAHs, {PCBs} and pesticides) in surface sediments of an industrialized urban river (Huveaune), France. *Science of The Total Environment* 478, 141 – 151.
- Katsoyiannis, A., Terzi, E., Cai, Q.-Y., 2007. On the use of PAH molecular diagnostic ratios in sewage sludge for the understanding of the PAH sources. Is this use appropriate?



Chemosphere 69, 1337–1339.

- Keiluweit, M., Kleber, M., Sparrow, M.A., Simoneit, B.R.T., Prah, F.G., 2012. Solvent-Extractable Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Biochar: Influence of Pyrolysis Temperature and Feedstock. *Environmental Science & Technology* 46, 9333–9341.
- Kleber, M., Johnson, M.G., 2010. Chapter 3 - Advances in Understanding the Molecular Structure of Soil Organic Matter: Implications for Interactions in the Environment, in: Sparks, D.L. (Ed.), *Advances in Agronomy* v106, *Advances in Agronomy*. Academic Press, pp. 77 – 142.
- Knicker, H., Hatcher, P.G., 1997. Survival of protein in an organic-rich sediment: possible protection by encapsulation in organic matter. *Naturwissenschaften* 84c. azotés; sédiments, 231–234.
- Koelmans, A.A., Jonker, M.T.O., Cornelissen, G., Bucheli, T.D., Van Noort, P.C.M., Gustafsson, Ö., 2006. Black carbon: The reverse of its dark side. *Chemosphere* 63, 365–377.
- Lambert, T., Bouillon, S., Darchambeau, F., Morana, C., Roland, F.A.E., Descy, J.-P., Borges, A.V., 2017. Effects of human land use on the terrestrial and aquatic sources of fluvial organic matter in a temperate river basin (The Meuse River, Belgium). *Biogeochemistry* 136, 191–211.
- Lehmann, J., Kleber, M., 2015. The contentious nature of soil organic matter. *Nature* 528, 60.
- Le Meur, M., Mansuy-Huault, L., Lorgeoux, C., Bauer, A., Gley, R., Vantelon, D., Montargès-Pelletier, E., 2017. Spatial and temporal variations of particulate organic matter from Moselle River and tributaries: A multimolecular investigation. *Organic Geochemistry* 110, 45 – 56.
- Lorgeoux, C., Moilleron, R., Gasperi, J., Ayrault, S., Bonté, P., Lefèvre, I., Tassin, B., 2016. Temporal trends of persistent organic pollutants in dated sediment cores: Chemical fingerprinting of the anthropogenic impacts in the Seine River basin, Paris. *Science of The Total Environment* 541, 1355 – 1363.
- Lundstedt, S., White, P.A., Lemieux, C.L., Lynes, K.D., Lambert, L.B., Öberg, G., Haglund, P., Tysklind, M., 2007. Sources, Fate, and Toxic Hazards of Oxygenated Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) at PAH- contaminated Sites. *AMBIO: A Journal of the Human Environment* 36, 475–485.
- MacDonald, D., Ingersoll, C., Berger, T., 2000. Development and evaluation of consensus-based sediment quality guidelines for freshwater ecosystems. *ARCHIVES OF ENVIRONMENTAL CONTAMINATION AND TOXICOLOGY* 39, 20–31.
- Mansuy-Huault, L., Regier, A., Faure, P., 2009. Analyzing hydrocarbons in sewer to help in PAH source apportionment in sewage sludges. *Chemosphere* 75, 995–1002.
- Mansuy, L., Bourezgui, Y., Garnier-Zarli, E., Jardé, E., Réveillé, V., 2001. Characterization of humic substances in highly polluted river sediments by pyrolysis methylation - gas chromatography - mass spectrometry. *Organic Geochemistry* 32, 223–231.
- Mansuy, L., Philp, R.P., Allen, J., 1997. Source identification of oil spills based on the isotopic composition of individual components in weathered oil samples. *Environmental Science & Technology* 31, 3417–3425.
- Marín-Spiotta, E., Gruley, K.E., Crawford, J., Atkinson, E.E., Miesel, J.R., Greene, S., Cardona-Correa, C., Spencer, R.G.M., 2014. Paradigm shifts in soil organic matter research affect interpretations of aquatic carbon cycling: transcending disciplinary and ecosystem boundaries. *Biogeochemistry* 117, 279–297.
- Martinois, R., 2014. Histoire d'Orne [WWW Document]. URL <http://cphj.free.fr/> (accessed 10.10.18).
- Marynowski, L., Kubik, R., Uhl, D., Simoneit, B.R.T., 2014. Molecular composition of fossil charcoal and relationship with incomplete combustion of wood. *Organic Geochemistry* 77, 22 – 31.

- Montarges-Pelletier, 2018. De la réactivité des particules naturelles au transfert de contaminants dans les enveloppes superficielles (Mémoire d'HDR). Université de Lorraine, Nancy.
- Motelay-Massei, A., Ollivon, D., Garban, B., Tiphagne-Larcher, K., Zimmerlin, I., Chevreuil, M., 2007. PAHs in the bulk atmospheric deposition of the Seine river basin: Source identification and apportionment by ratios, multivariate statistical techniques and scanning electron microscopy. *Chemosphere* 67, 312–321.
- Muri, G., Wakeham, S.G., 2009. Effect of depositional regimes on polycyclic aromatic hydrocarbons in Lake Bled (NW Slovenia) sediments. *Chemosphere* 77, 74 – 79.
- Net, S., El-Osmani, R., Prygiel, E., Rabodonirina, S., Dumoulin, D., Ouddane, B., 2015. Overview of persistent organic pollution (PAHs, Me-PAHs and PCBs) in freshwater sediments from Northern France. *Journal of Geochemical Exploration* 148, 181 – 188.
- Peddinghaus, S., Brinkmann, M., Bluhm, K., Sagner, A., Hinger, G., Braunbeck, T., Eisenträger, A., Tiehm, A., Hollert, H., Keiter, S.H., 2012. Quantitative assessment of the embryotoxic potential of NSO-heterocyclic compounds using zebrafish (*Danio rerio*). *Reproductive Toxicology* 33, 224 – 232.
- Peters, K.E., Moldowan, J.M., 1993. *The biomarker guide, interpreting molecular fossils in petroleum and ancient sediments.*, Prentice Hall. ed.
- Picon, M., 2014. *Autour de l'Orne industrielle : paysages industriels hérités* (Master's Thesis). Université de Lorraine, 34 cours Léopold, 54000 Nancy.
- Pies, C., Yang, Y., Hofmann, T., 2007. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in floodplain soils of the Mosel and Saar River. *Journal of Soils and Sediments* 7, 216–222.
- Qiao, M., Qi, W., Liu, H., Qu, J., 2013. Simultaneous determination of typical substituted and parent polycyclic aromatic hydrocarbons in water and solid matrix by gas chromatography–mass spectrometry. *Journal of Chromatography A* 1291, 129 – 136.
- Qiao, M., Qi, W., Liu, H., Qu, J., 2014. Oxygenated, nitrated, methyl and parent polycyclic aromatic hydrocarbons in rivers of Haihe River System, China: Occurrence, possible formation, and source and fate in a water-shortage area. *Science of The Total Environment* 481, 178 – 185.
- Quantin, C., Joner, E., Portal, J., Berthelin, J., 2005. PAH dissipation in a contaminated river sediment under oxic and anoxic conditions. *ENVIRONMENTAL POLLUTION* 134, 315–322.
- Raguin, J., 1992. *Ensembles sidérurgiques Protection de l'environnement. Stratégie. Techniques de l'ingénieur Sidérurgie des métaux ferreux base documentaire : TIB368DUO.*
- Regier, A., Mansuy-Huault, L., Faure, P., 2005a. Détermination des sources d'hydrocarbures polyaromatiques (HAP) dans les boues de stations d'épuration lorraines. Agence de l'eau Rhin-Meuse.
- Regier, A., Mansuy-Huault, L., Faure, P., 2005b. Détermination des sources d'hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) dans les boues de stations d'épuration lorraines.
- Réveillé, V., Mansuy, L., Jardé, E., Garnier-Sillam, E., 2003. Characterisation of sewage sludge-derived organic matter: lipids and humic acids. *Organic Geochemistry* 34, 615–627.
- Ringuet, J., Albinet, A., Leoz-Garziandia, E., Budzinski, H., Villenave, E., 2012. Diurnal/nocturnal concentrations and sources of particulate-bound PAHs, OPAHs and NPAHs at traffic and suburban sites in the region of Paris (France). *Science of the Total Environment* 437, 297–305.
- Robin, V., Talon, B., Nelle, O., 2015. Charcoal: Resource and ubiquitous proxy. *Quaternary International* 366, 1 – 2.
- Siemers, A.-K., Mänz, J.S., Palm, W.-U., Ruck, W.K.L., 2015. Development and application of a simultaneous SPE-method for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), alkylated PAHs, heterocyclic {PAHs} (NSO-HET) and phenols in aqueous samples from German Rivers and

the North Sea. *Chemosphere* 122, 105 – 114.

- Siemers, A.-K., Palm, W.-U., Faubel, C., Mänz, J.S., Steffen, D., Ruck, W., 2017. Sources of nitrogen heterocyclic PAHs (N-HETs) along a riverine course. *Science of The Total Environment* 590, 69 – 79.
- Simpson, A., Kingery, W., Hayes, M., Spraul, M., Humpfer, E., Dvortsak, P., Kerssebaum, R., Godejohann, M., Hofmann, M., 2002. Molecular structures and associations of humic substances in the terrestrial environment. *Naturwissenschaften* 89, 84–88.
- Smith, K.E., Schwab, A.P., Banks, M.K., 2008. Dissipation of PAHs in saturated, dredged sediments: A field trial. *Chemosphere* 72, 1614 – 1619.
- Stout, S.A., Magar, V.S., Uhler, R.M., Ickes, J., Abbott, J., Brenner, R., 2001. Characterization of Naturally-occurring and Anthropogenic PAHs in Urban Sediments - Wycoff/Eagle Harbor Superfund Site. *Environmental Forensics* 2, 287–300.
- Sylvestre, A., Mizzi, A., Mathiot, S., Masson, F., Jaffrezo, J.L., Dron, J., Mesbah, B., Wortham, H., Marchand, N., 2017. Comprehensive chemical characterization of industrial PM2.5 from steel industry activities. *Atmospheric Environment* 152, 180 – 190.
- Tegelaar, E.W., Largeau, C., Derenne, S., De Leeuw, J.W., 1989. A reappraisal of kerogen formation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 53, 3103–3137.
- Thouvenin, M., 1981. De WENDEL-SIDÉLOR à SACILOR-SOLLAC : 1968-1980. 13 années de mutations difficiles en Lorraine. *Revue Géographique de l'Est* 21, 37–63.
- Tissot, B.P., Welte, D.H., 1978. *Petroleum Formation and Occurrence.*, Springer-Verlag. ed. New York.
- Tobiszewski, M., Namiesnik, J., 2012. PAH diagnostic ratios for the identification of pollution emission sources. *Environmental Pollution* 162, 110–119.
- Treibs, A., 1936. Chlorophyll- und Hämin-derivate in organischen Mineralstoffen. *Angewandte Chemie* 510, 42–62.
- Tsapakis, M., Stephanou, E.G., 2005. Occurrence of gaseous and particulate polycyclic aromatic hydrocarbons in the urban atmosphere: study of sources and ambient temperature effect on the gas/particle concentration and distribution. *Environmental Pollution* 133, 147 – 156.
- Vermeulen, J., van Gool, M.P.M., Mentink, G.H., Joziassse, J., Bruning, H., Rulkens, W.H., Grotenhuis, J.T. (Tim), 2007. Biochemical ripening of dredged sediments. Part 2. Degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons and total petroleum hydrocarbons in slurried and consolidated sediments. *ENVIRONMENTAL TOXICOLOGY AND CHEMISTRY* 26, 2540–2549.
- Wilcke, W., 2000. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in soil - A review. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science* 163, 229–248.
- Witter, A.E., Nguyen, M.H., 2016. Determination of oxygen, nitrogen, and sulfur-containing polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in urban stream sediments. *Environmental Pollution* 209, 186–196.
- Wolska, L., Rawa-Adkonis, M., Namiesnik, J., 2005. Determining PAHs and PCBs in aqueous samples: finding and evaluating sources of error. *ANALYTICAL AND BIOANALYTICAL CHEMISTRY* 382, 1389–1397.
- Wölz, J., Fleig, M., Schulze, T., Maletz, S., Lübcke-von Varel, U., Reifferscheid, G., Kühlers, D., Braunbeck, T., Brack, W., Hollert, H., 2010. Impact of contaminants bound to suspended particulate matter in the context of flood events. *Journal of Soils and Sediments* 10, 1174–1185.
- Wu, Y.-R., Luo, Z.-H., Vrijmoed, L.L.P., 2010. Biodegradation of anthracene and benz[a]anthracene by two *Fusarium solani* strains isolated from mangrove sediments. *Bioresource Technology* 101, 9666 – 9672.

- Yunker, M.B., Macdonald, R.W., Brewer, R., Mitchell, R.H., Goyette, D., Sylvestre, S., 2002. PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition. *Organic Geochemistry* 33, 489–515.
- Yunker, M.B., Macdonald, R.W., Snowdon, L.R., Fowler, B.R., 2011. Alkane and PAH biomarkers as tracers of terrigenous organic carbon in Arctic Ocean sediments. *Organic Geochemistry* 42, 1109–1146.
- Zamfirescu, D., Grathwohl, P., 2001. Occurrence and attenuation of specific organic compounds in the groundwater plume at a former gasworks site. *Journal of Contaminant Hydrology* 53, 407 – 427.

## Thèses codirigées

1) JARDE E., Composition organique de boues résiduelles de stations d'épuration lorraines : caractérisation moléculaire et effets de la biodégradation, Université Henri Poincaré. Bourse MRT. Thèse débutée le 1er octobre 1999 et soutenue le 20 décembre 2002. Encadrants: P. Landais (20%) - L. Mansuy-Huault (80%).

5 publications écrites en cours de thèse ou découlant de ce travail de thèse: Mansuy et al (2001), Réveillé et al (2003), Jardé et al (2003), Jardé et al (2004), Jardé et al (2005)

Devenir de la doctorante: Mme Jardé est Chargée de Recherche-CNRS depuis 2007 à Géosciences Rennes.

2) BIACHE C., Evolution des composants organiques d'un sol de cokerie en contexte d'atténuation naturelle, Université Henri Poincaré. Bourse MRT. Thèse débutée le 1er octobre 2006 et soutenue le 1er juillet 2010. Encadrants: P. Faure (60%) - L. Mansuy-Huault (40%).

5 publications écrites en cours de thèse ou découlant de ce travail de thèse: Biache et al (2008), Ghislain et al (2010), Biache et al (2011), Biache et al (2013), Biache et al (2014).

Devenir de la doctorante: Mme Biache est Chargée de Recherche-CNRS depuis 2015 au LIEC.

3) BERTRAND O., Enregistrement moléculaire de changements d'usage des sols et de pressions anthropiques : l'exemple d'un étang piscicole (Lansquenet, Lorraine), Université de Lorraine. Bourse MRT. Thèse débutée le 1er novembre 2008 et soutenue le 12 octobre 2012. Encadrants: R. Michels (10%) - L. Mansuy-Huault (60%) - E. Montargès-Pelletier (30%).

3 publications écrites en cours de thèse ou découlant de ce travail de thèse: Bertrand et al (2012), Bertrand et al (2013a), Bertrand et al (2013b).

Devenir de la doctorante: Mme Bertrand a réalisé deux contrats post-doctorats à l'Université de Tours (GEHCO) puis à l'Université d'Orléans (ISTO).

Devenir de la doctorante: Mme Bertrand est Chef de projet dans le bureau d'étude en environnement, spécialisé en pollution des milieux naturels depuis septembre 2018.

4) ABUHELOU F., Les variations spatiales et temporelles de l'occurrence et de la distribution de composés aromatiques polycycliques dans un système fluvial affecté par des activités industrielles passées, Université de Lorraine. Bourse ERASMUS MUNDUS. Thèse débutée le 1er août 2013 et soutenue le 15 décembre 2016.

Encadrants: F. Thomas (10%) - L. Mansuy-Huault (60%) - C. Lorgeoux (30%).

1 publication: Abuhelou et al (2017)

Devenir du doctorant: M. Abuhelou est retourné en Palestine fin février 2017 où il a obtenu un poste de conseiller scientifique dans une entreprise de consulting international.

## **Masters encadrés**

- 1) GROSJEAN A., Caractérisation spectroscopique et moléculaire de substances humiques. Application à l'étude de sédiments d'une rivière polluée, DEA, Juin 1999.
- 2) JARDE E., Caractérisation moléculaire de la fraction organique des boues résiduaire de stations d'épuration lorraines, DEA, Juin 1999.
- 3) NADRI I., Caractérisation de la matière organique le long du transect de Kerolland (Naizin, France) : étude de la variabilité latérale et verticale, DEA, Juin 2001.
- 4) CASTILLO C. Historique de la qualité des eaux en région Lorraine, Mémoire de Master, mai 2008.
- 5) RAVALET Q. Étude des marqueurs organiques de l'activité anthropique dans les sédiments de l'Orne, Mémoire de diplôme d'ingénieur chimiste de l'ENSCMu, Juin 2015.

J'encadre chaque année un à deux étudiants de première année de master ou de licence. En leur proposant des sujets simples mais leur permettant d'aborder l'ensemble des techniques analytiques et surtout un premier travail d'interprétation, c'est là l'opportunité de les amener vers les métiers de la recherche.

## **Encadrements de post-doc / CDD Ingénieur**

- 1) Annette Regier, Détermination des sources d'hydrocarbures polycycliques dans les boues d'épuration lorraines, financement Agence de l'Eau Rhin-Meuse, post-doc 12 mois, 2003-2004.
- 2) Valéry Collin, Quantification des composés aromatiques polycycliques dans les sédiments, les matières en suspension et dans l'eau (dissous total et dissous disponibles) dans l'Orne (54-57), financement ANR MOBISED, CDD IE 27 mois, 2015-2017.

## **Implications dans des projets de recherche**

- 1) Caractérisation moléculaire de la fraction organique des boues résiduaire de stations d'épuration lorraines, Financement Agence de l'Eau Rhin-Meuse (150 kF) et Région Lorraine (100kF), Responsable : L. Mansuy-Huault (100% UMR G2R ), 2000-2002, thèse E. Jardé.
- 2) Approche géochimique et microbiologique du devenir des polluants organiques dans la rhizosphère des plantes, financement BQR-Région Lorraine, 79k€ (UMR G2R 20%), Responsable F. Fons (LIMOS), 2003-2004.
- 3) Détermination des sources d'hydrocarbures polycycliques dans les boues d'épuration lorraines, Financement Agence de l'Eau Rhin-Meuse, 83 k€, Responsable : L. Mansuy-Huault (UMR G2R 100%), 2004-2005, post-doc A. Regier.
- 4) Matières organiques dans les eaux brutes superficielles destinées à l'alimentation humaine, Financement Région Bretagne, 63 k€ (UMR G2R 10%), Responsable G. Gruau (CAREN-Géosciences Rennes), 2006-2007, post-doc E. Jardé.
- 5) Epuration des eaux usées urbaines: du diagnostic de fonctionnement de la STEP à l'impact des

rejets sur le milieu naturel. Financement CNRS, Projet EC2CO, 120 k€ (UMR G2R 10%), Responsable B. Lartiges (LEM), 2006-2007.

6) Historique de la qualité des eaux du bassin versant de la Moselle : impacts du climat et des activités humaines. Financement CNRS-EC2CO, 80k€ (UMR G2R 40%), Responsable: E. Montargès-Pelletier (LEM), 2008-2009, thèse O. Bertrand.

7) Identification de l'origine de la matière organique dans des sites forestiers utilisés dans le passé par les amérindiens. Financement FR EST, 7k€ (UMR G2R 60%), Responsable : E. Dambrine (INRA BEF) et L. Mansuy-Huault, 2009, thèse O. Bertrand.

8) Caractérisation des archives sédimentaires du paléochenal de Magny, Financement FR EST, 10 k€ (UMR G2R 50%), Responsables : E. Montargès-Pelletier (LEM) et L. Mansuy-Huault, 2011, thèse O. Bertrand.

9) Contribution des sols à la contamination en métaux et HAP des rivières : approche multi-traceurs, Projet EC2CO, 31,5k€, (LIEC 10%), Responsable : C. Quantin (UMR GEOPS), 2014-2015.

10) Projet O<sup>2</sup> Orne observation, Projet Observation OTELO, Responsables : L. Mansuy-Huault et E. Montargès-Pelletier, 5 k€, 2014-2015.

11) MOBISED : MOdelling of the remobilization of SEDiments and the release of associated contaminants, Projet ANR 497 142€ (UMR LIEC 248 000€), Responsable : E. Montargès-Pelletier (UMR LIEC), 2015-2018, contrat d'un an et demi d'un ingénieur d'étude.

12) Influence des ouvrages et des modifications du cours d'eau sur la Qualité et le Fonctionnement Biologique de l'Orne. Financement Agence de l'Eau Rhin-Meuse, 111 122€, (UMR LIEC, 25%), Responsable: E. Montargès-Pelletier (UMR LIEC), 2015.

13) Projet O<sup>2</sup> Orne observation, Projet Observation OTELO, Responsables : L. Mansuy-Huault et E. Montargès-Pelletier, 8 k€, 2016-2017.

14) QUALI-ORNE Influence de l'occupation des sols, des ouvrages et des modifications du cours d'eau sur la qualité et le fonctionnement hydrologique et biologique de l'Orne. Financement Agence de l'Eau Rhin-Meuse, 218 000€, (UMR LIEC, 25%), Responsable: E. Montargès-Pelletier (UMR LIEC), 2017-2019.

15) Les charbonnières sont-elles des sources de contaminations et/ou des réservoirs de nutriments ? Impact d'une activité humaine historique sur la qualité actuelle des milieux. Financement Labex DRIIHM, 8400€, Responsables : A. Poszwa et L. Mansuy-Huault, 2018.

16) Impact des activités historiques de charbonnage sur la qualité actuelle des sols forestiers : effet du vieillissement des charbons sur les propriétés des sols. Projet interdisciplinaire OTELO, 8000€, Responsables : L. Mansuy-Huault et A. Poszwa, 2018.

17) Projet O<sup>2</sup> Orne observation, Projet Observation OTELO, Responsables : L. Mansuy-Huault et E. Montargès-Pelletier, 8 k€, 2018-2019.

## **Implications dans des réseaux de recherche**

J'ai intégré le réseau de recherche de la Zone Atelier Moselle (réseau de ZA-LTER) depuis sa création. En 2010, j'ai pris la responsabilité de l'axe de recherche « Archives sédimentaires » puis la co-responsabilité partagée avec E. Montargès-Pelletier de l'axe « Territoires urbains et industriels en mutation ». Cet axe regroupe une trentaine de chercheurs, doctorants, techniciens et ingénieurs (6 laboratoires de recherche lorrains) et poursuit les objectifs suivants: (i) suivre au long terme les modifications de fonctionnement, physique, chimique et (micro)biologique du cours d'eau (ii) mieux comprendre les mécanismes de transport des contaminants dans le cours

d'eau, et plus particulièrement les phénomènes de remobilisation des sédiments et de libération des contaminants associés, et (iii) observer in situ les phénomènes de recolonisation biologique (iv) décrire et suivre l'état écologique de la végétation à l'échelle du bassin versant. Le budget de la ZAM permet d'apporter un soutien financier à l'encadrement de thèses et à l'achat d'équipement.

## Organisation de congrès



Membre du comité d'organisation des 16<sup>ème</sup> Journées Françaises de Spectrométrie de Masse, Nancy, Palais des Congrès, 6-9 Septembre 1999.

### **Co-organisatrice du congrès international de géochimie organique IMOG 2001 à Nancy en Septembre 2001 :**

Rendez-vous bisannuel incontournable de la communauté des géochimistes organiciens, ce congrès international a rassemblé à Nancy du 9 au 14 septembre 2001 près de 450 géochimistes réunis en 18 sessions. En tant que membre du comité d'organisation comptant une dizaine de personnes, j'ai eu l'opportunité unique de mettre en œuvre et de suivre toutes les étapes de l'élaboration d'un congrès international de grande envergure depuis la réunion du comité scientifique jusqu'à l'organisation des excursions pré- et post-congrès en passant par toute la logistique nécessaire au bon déroulement d'un tel événement.

Le travail de coédition des proceedings du congrès IMOG 2001 dans la revue internationale Organic Geochemistry fut également très formateur et enrichissant.

MICHELS R., MANSUY L., ELIE M., FAURE P., HUAULT V., MARTINEZ L. AND PIRONON J., 2002, Advances in Organic Geochemistry 2001, Proceedings of the 20th International Meeting on Organic Geochemistry, Nancy, France. Organic Geochemistry, 33, Issue 12, 1273-1769.

Membre du comité d'organisation du congrès international SUITMA à Nancy en Juillet 2003.

## Jurys, comités de sélection et comités de thèse

• Examinatrice des thèses de :

- 1) V. Réveillé, Caractérisation de mélanges sol/boues : complexe d'échange, matière organique et répartition des métaux, Université de Paris-Val de Marne, 2001.



- 2) M. Le Meur, Matières en suspension de la Moselle (Lorraine, France) : caractérisation minérale et organique et réactivité vis à vis des contaminants métalliques, Université de Lorraine, 2016.
- 3) H. Kanbar, What the Orne River tells about the former steelmaking activities: chemical and mineralogical investigations on sediments, Université de Lorraine, 2017

- Membre des comités de thèse de :

- 1) Blandine Fauvel, Étude du transport et du devenir des bactériophages ARN F-spécifiques dans les eaux de la rivière de l'Alzette : influence des caractéristiques virales et hydro-climatologiques, soutenue en 2016, Université de Lorraine.
- 2) David Gocel-Chalte, Déterminants spatio-temporels de la qualité des cours d'eau dans un contexte de déprise des activités et d'évolution des paysages : rôle des facteurs du passé et enjeux de la restauration, 2016-2019, Université de Lorraine.

- Membre de la commission de spécialistes 35-36 du département des Sciences de la Terre de l'UHP de 2004 à 2008.

- Membre de comités de sélection :

- en 35-36<sup>ème</sup> sections en 2010 : poste de maître de conférences à l'Université de Chambéry
  - 64<sup>ème</sup> et 32<sup>ème</sup> en 2011 : postes de maître de conférences à l'Université Henri Poincaré.
- C'est en tant que membre du CEVU que j'ai été désignée dans ces deux comités de sélection afin d'être l'observateur candide de leur bon déroulement. Ces deux expériences m'ont permis de découvrir le fonctionnement d'autres sections avec des critères d'évaluation des dossiers très différents des sections 35 et 36.

## **Divers**

Bénéficiaire d'une PEDR de 2002 à 2006 et de 2008 à 2012.

Relectrice d'articles soumis aux revues scientifiques Organic Geochemistry, Environmental Science and Pollution Research, Toxicological & Environmental Chemistry, Environmental Pollution, Chemosphere.

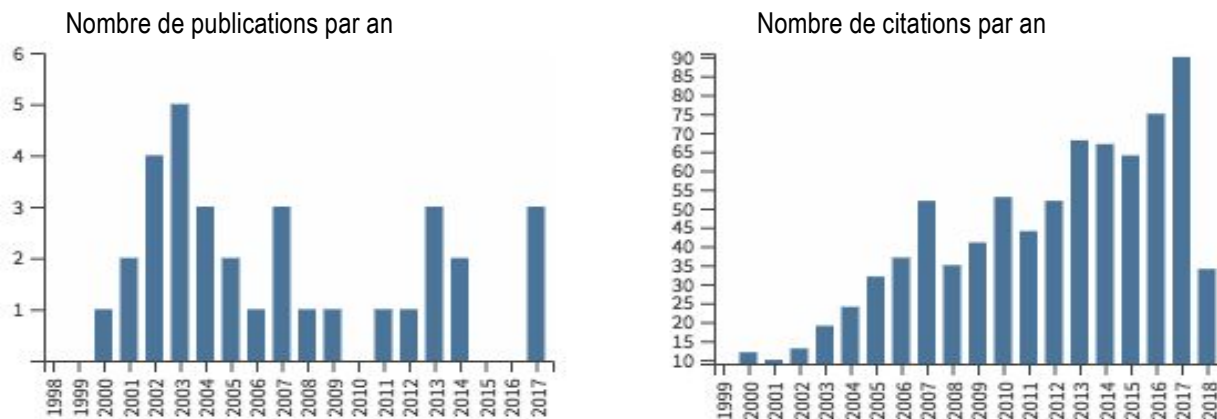
# PUBLICATIONS ET COMMUNICATIONS

## Indicateurs

35 publications

H<sub>index</sub> 19

837 citations dont 785 sans autocitation



## Articles dans des revues à comité de lecture

- 1) RUAU O., MANSUY L., LANDAIS P. (1995), A new technique of organic matter analysis by transmission infrared microspectroscopy, *C.R. Acad. Sci. Paris*, t.321, série II a, 201-208.
- 2) MANSUY L., LANDAIS P., RUAU O. (1995), Importance of the reacting medium in artificial maturation of a coal by confined pyrolysis -I: Hydrocarbons and polar compounds, *Energy&Fuels*, 9, 691-703.
- 3) MANSUY L., LANDAIS P. (1995), Importance of the reacting medium in artificial maturation of a coal by confined pyrolysis -II: Water and polar compounds, *Energy&Fuels*, 9, 809-821.
- 4) MICHELS R., LANGLOIS E., RUAU O., MANSUY L., ELIE M., LANDAIS P. (1996), Evolution of asphaltenes during artificial maturation : a record of the chemical processes, *Energy&Fuels*, 10, 39-48.
- 5) PHILP R.P., MANSUY L. (1997), Petroleum geochemistry : concepts, applications and results, *Energy&Fuels*, 11, 749-760.
- 6) MANSUY L., PHILP R.P., ALLEN J.(1997), Source identification of oil spills based on the isotopic composition of individual components in weathered oil samples, *Environmental Science & Technology*, 31, 3417-3425.
- 7) MICHELS R., BURKLE V., MANSUY L., LANGLOIS E., RUAU O., LANDAIS P., 2000, Role of polar compounds as source of hydrocarbons and reactive medium during the artificial maturation of Mahakam coal, *Energy&Fuels*, 14-1059-1071.
- 8) MANSUY L., BOUREZGUI Y., GARNIER-ZARLI E., JARDE E., REVEILLE V., 2001, Characterization of humic substances in highly polluted river sediments by pyrolysis methylation – gas chromatography – mass spectrometry, *Organic Geochemistry*, 32,223-231.
- 9) FAURE P., VILMIN F., MICHELS R., JARDE E., MANSUY L., ELIE M., LANDAIS P., 2002, Application of thermodesorption and pyrolysis-GC-AED to the analysis of river sediments and sewage sludges for environmental purpose, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Volume 62, p. 297-318.
- 10) LI Y., MICHELS R., MANSUY L., ELIE M., FAURE P., 2002, Comparison of pressurized liquid extraction (PLE) with classical solvent extraction (SE) and microwave assisted extraction (MAE)-Application to the investigation of the artificial maturation of Mahakam coal, *Fuel*, 81, p. 747-755.

- 11) MICHELS R., ENJELVIN-RAOULT N., ELIE, M., MANSUY L., FAURE P., OUDIN J-L., 2002, Understanding of reservoir gas compositions in a natural case using stepwise semi-open artificial maturation, *Marine and Petroleum Geology*, 19, 5, p. 589-599.
- 12) MICHELS R., MANSUY L., ELIE M., FAURE P., HUAULT V., MARTINEZ L. AND PIRONON J., 2002, Advances in Organic Geochemistry 2001, Proceedings of the 20th International Meeting on Organic Geochemistry, Nancy, France. *Organic Geochemistry*, 33, Issue 12, 1273-1769.
- 13) RÉVEILLÉ, V., MANSUY, L., JARDÉ, E., GARNIER-SILLAM, E., (2003) Characterisation of sewage sludge-derived organic matter: lipids and humic acids. *Organic Geochemistry*, 34(4), 615-627.
- 14) CONRAD A., KONTRO M., KEINANEN M., FAURE P., CADORET A., MANSUY-HUAULT L. and BLOCK J.C., 2003, Fatty acid profiles of lipid fractions in extracellular polymeric substances of activated sludge flocs, *Lipids*, 38, 1093-1105.
- 15) JARDE E., MANSUY L., FAURE P., 2003, Characterization of the macromolecular organic content of sewage sludges by THM-GC-MS, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 68-69, Pages 331-350.
- 16) FAURE P., ELIE M., MANSUY L., MICHELS R., LANDAIS P., BABUT M., 2004, Molecular studies of insoluble organic matter in river sediments from Alsace-Lorraine (France), *Organic Geochemistry*, 35, Pages 109-122.
- 17) JARDE E., VILMIN F., MANSUY L., FAURE P., 2004, Py-GC/AED and chemometric correlation to characterize sewage sludges of different origins, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 71, 553-567.
- 18) ELIE, M., FAURE, P., MICHELS, R., LANDAIS, P., GRIFFAULT, L., MANSUY, L., MARTINEZ, L., (2004) Effects of water-cement solutions on the composition of organic compounds leached from oxidized Callovo-Oxfordian argillaceous sediment. *Applied Clay Science Clays in Natural and Engineered Barriers for Radioactive Waste Confinement*, 26(1-4), 309-323.
- 19) JARDE E., MANSUY L., FAURE P., 2005, Organic markers in the lipidic fraction of sewage sludge, *Water Research*, 39, 1215-1232.
- 20) FAURE P., SCHLEPP, L., MANSUY-HUAULT, L., ELIE, M., JARDÉ, E., PELLETIER, M., (2006), Aromatization of organic matter induced by the presence of clay minerals during flash pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry (Py-GC-MS). A major artifact, *JAAP*, 75, 1-10.
- 21) FAURE, P., MANSUY-HUAULT, L., SU, S., (2007) Alkanes and hopanes for source identification in coking plant soils. *Environmental Chemistry Letters*, 5, 41-46.
- 22) JARDÉ, E , GRUAU, G., MANSUY-HUAULT, L., PEU, P., MARTINEZ, J. 2007, Using sterols to detect pig slurry contribution to soil organic matter, *Water, Air, and Soil Pollution*, 178(1-4), 169-178.
- 23) JARDÉ, E., GRUAU, G., MANSUY-HUAULT, L., (2007) Detection of manure-derived organic compounds in rivers draining agricultural areas of intensive manure spreading. *Applied Geochemistry*, 22(8), 1814-1824.
- 24) BIACHE C., MANSUY-HUAULT, L., FAURE, P., MUNIER-LAMY, C., LEYVAL C. (2008) Effects of thermal and biological remediations on the composition of two coking plant soils: impact on solvent extractable organic compounds and metal bioavailability, *Environmental Pollution*, 156, 671-677.
- 25) MANSUY-HUAULT, L., REGIER, A., FAURE, P., (2009) Analyzing hydrocarbons in sewer to help in PAH source apportionment in sewage sludges. *Chemosphere*, 75(8): 995-1002.
- 26) BIACHE C., GHISLAIN T., FAURE, P., MANSUY-HUAULT, L. (2011) Low temperature oxidation of a coking plant soil organic matter and its major constituents: An experimental approach to simulate a long term evolution, *Journal of Hazardous Materials* 188 (2011) 221–230.
- 27) BERTRAND O., MANSUY-HUAULT L., MONTARGÈS-PELLETIER E., LOSSON B., ARGANT J., RUFFALDI P., ETIENNE D., GARNIER E., DEZILEAU L., FAURE P., MICHELS R. (2012) Molecular evidences for recent land use change: from swampy environment to a pond (Lorraine, France), *Organic Geochemistry*, 50, 1-10.
- 28) BIACHE C., FAURE, P., MANSUY-HUAULT L., CEBRON A., BEGUERISTAIN T., LEYVAL C., 2013, Biodegradation of organic constituents from coking plant soil, *Organic Geochemistry*, 56, 10-18.
- 29) BERTRAND O., MONTARGÈS-PELLETIER E., MANSUY-HUAULT L., LOSSON B., FAURE P., MICHELS R., PERNOT A., ARNAUD F. (2013) A possible terrestrial origin for perylene based on a sedimentary record of a pond (Lorraine, France), *Organic Geochemistry*, 58, 69-77.

- 30) BERTRAND O., MANSUY-HUAULT L., MONTARGÈS-PELLETIER E., FAURE P., LOSSON B., MICHELS R., ARGANT J., RUFFALDI P. (2013) Recent vegetation history from a swampy environment to a pond (Lorraine, France): lignin, fatty acids and pollen sedimentary records, *Organic Geochemistry*, 64, 47–57.
- 31) BIACHE C., MANSUY-HUAULT L., FAURE, P. (2014) Impact of oxidation and biodegradation on the most commonly used PAH diagnostic ratios: Implications for the source identifications, *Journal of Hazardous Materials*, 267, 31-39.
- 32) PERNOT A., OUVRARD S., LEGLIZE P., WATTEAU F., DERRIEN D., LORGEUX C., MANSUY-HUAULT L., FAURE P., (2014), Impact of fresh organic matter incorporation on PAH fate in a contaminated industrial soil, *Science of the Total Environment*, 497–498, 345–352.
- 33) LE MEUR M., MANSUY-HUAULT L., LORGEUX C., BAUER A., GLEY R., VANTELON D., MONTARGES-PELLETIER E., (2017), Spatial and temporal variations of Particulate Organic Matter from Moselle River and tributaries: A multimolecular investigation, *Organic Geochemistry*, 110, 45-56.
- 34) KANBAR, K., MONTARGES-PELLETIER E., LOSSON B., BIHANNIC I., GLEY R., BAUER; A., VILLIERAS F., MANCEAUL., EL SAMRANI A.G., KAZPARD V., MANSUY-HUAULT L. (2017) Highly Impacted Sediments by Steel-Making Activities in the Orne River, Northeastern France. Part I: Origin and Transformation of Iron Minerals, *Science of the Total Environment*, 599-600, 540-553.
- 35) ABUHELOU A , MANSUY-HUAULT L., LORGEUX C., CATTELOIN D., COLLIN V., BAUER A., KANBAR, K., GLEY R., MANCEAU L., THOMAS F., MONTARGES-PELLETIER E. (2017) Suspended Particulate Matter Collection Methods influence the Quantification of Polycyclic Aromatic Compounds in the River System, *Environmental Science and Pollution Research*, 24, 22717–22729.

### **Articles dans des revues sans comité de lecture**

- 1) PIRONON J., MEUNIER J.D., ALEXANDRE A., MATHIEU R., MANSUY L., GROSJEAN A., JARDE E., 1999, Individual characterization of phytoliths : experimental approach and consequence on paleoenvironment understanding, In " The phytoliths : applications in Earth Science and Human History " Meunier et al. edit. Gordon & Breach pub.

### **Communications dans des congrès**

- 1) LANDAIS P., MANSUY L., GERARD L., MICHELS R., ZAUGG P., Pressure recording of effluent sampling during artificial maturation of organic matter in a confined-pyrolysis system, at *15th Meeting of the European Association of Organic Geochemists at Manchester, September 1991, Poster*.
- 2) LANDAIS P., GERARD L., MANSUY L.\*, The off-line and on-line analysis of effluents generated during confined pyrolysis of organic matter, *20th A.C.S Meeting, Washington D.C., august 1992*, vol. 37, No. 4, pp. 1608-1613, Communication orale.
- 3) LANDAIS P., MICHELS R., MANSUY L., Artificial maturation of organic matter in confined pyrolysis systems: What's cooking, hot out of the oven, *29th International Geological Congress, Kyoto, 24 Aout 1992-3 septembre 1992*, Abstr. p.819.
- 4) MICHELS R.\*, LANDAIS P., ELIE M., GERARD L., MANSUY L., Evaluations of factors influencing the thermal maturation of organic matter during confined pyrolysis experiments, *A.C.S Meeting, Washington D.C., august 1992*, pp. 23-28.
- 5) MICHELS R.\*, LANDAIS P., ELIE M., GERARD L., MANSUY L., Simulation of natural coalification : effects of experimental conditions, *7th International Conference on Coal Science, Banff, Canada, 12-17 Septembre 1993*.
- 6) MICHELS R.\*, ELIE M., MANSUY L., GERARD L., BENKHEDDA Z., LANDAIS P., Limits and constraints of artificial maturation of organic matter. *4th International Symposium on Hydrothermal Reactions (ISHR'93), Nancy 31 Aout-3 Septembre 1993*.
- 7) MANSUY L.\*, RUAU O., LANDAIS P., Interactions between the hydrocarbons, polars and solid residues during artificial maturation processes, *ACS Spring National Meeting, April 2-7 1995, Anaheim. Communication orale*.
- 8) MICHELS R.\*, MANSUY L., ELIE M., LANDAIS P., The reactivity of water during kerogen maturation. Importance and constrains, *ACS Spring National Meeting, April 2-7 1995, Anaheim, Communication orale*.

- 9) LANGLOIS E., MANSUY L., RUAU O., MICHELS R., ELIE M., LANDAIS P., Evolution of asphaltenes during artificial maturation : a record of the chemical processes, *ACS Spring National Meeting, April 2-7 1995, Anaheim*, Abstr. 033.
- 10) MICHELS R.\*, LANDAIS P., CHARPENAY S., TORKELESON B., MANSUY L., Nature of the pressurized medium and evolution of the transformation ratio of kerogen : consequences on kinetic parameters, *ACS Spring National Meeting, April 2-7 1995, Anaheim*, Abstr. 046.
- 11) MICHELS R.\*, MANSUY L., ELIE M., GERARD-ZAUGG L., MONTHIOUX M., LANDAIS P., Evidences for the implications of water in maturation process of organic matter, *17th International Meeting on Organic Geochemistry, San Sebastian, 4-8 September 1995*.
- 12) LANDAIS P.\*, PERMANYER A., SCHLEGEL M., MANSUY L., 1995, Artificial maturation of a sulfur-rich source rock from the Lorca basin, Spain, *17th International Meeting on Organic Geochemistry, San Sebastian, 4-8 September 1995*.
- 13) MANSUY L., LANDAIS P., MICHELS R., Interactions between waters, tars and coke during coal pyrolysis, *8th International Conference on Coal Science, 10-15 September 1995*.
- 14) RUAU O., LANDAIS P., KRUGE M., MICHELS R., MANSUY L., GARDETTE J.L., Caractérisation de la matière organique sédimentaire par pyrolyse-GC-MS et microspectroscopie infrarouge, *16ième Réunion des Sciences de la Terre, Orléans, 10-12 Avril 1996*.
- 14) MANSUY L.\*, PHILIP R.P., Source identification of oil spills based on the isotopic composition of individual components in weathered oil samples, *Coast Guard Meeting, Boston, August 1996, Communication orale*.
- 15) L. MANSUY\*, P. LANDAIS, Importance of the reacting medium in artificial maturation of a coal by confined pyrolysis, *13th Annual Meeting of The Society of Organic Petrology, September 15-19, 1996, Carbondale, IL. Communication orale*.
- 16) L. MANSUY, R.P. PHILIP, J.ALLEN, M. KOMBRINK, GC-IRMS as a potential tool for the determination of the source of hydrocarbons in contaminated soils and waters, *13th Annual Meeting of The Society of Organic Petrology, September 15-19, 1996, Carbondale, IL, Poster*.
- 17) L. MANSUY, R.P. PHILIP, J.ALLEN, GC-IRMS as a potential tool for the determination of the source of hydrocarbons in contaminated soils and waters, *Oklahoma Academy of Science meeting, Novembre 1996, Oklahoma City, Poster*.
- 18) R. MICHELS, V. BURKLE, L. MANSUY, E. LANGLOIS, P. LANDAIS and O. BREVART Competitive Chemistry Between The Hydrocarbons And Water In The Hydrogen Transfer Reactions During Artificial Maturation. *American Chemical Society Meeting, Anaheim, Ca., USA. 21-25 March 1999*.
- 19) L. MANSUY, E. GARNIER-ZARLI, Y. BOUREZGUI, A. GROSJEAN, Caractérisation moléculaire du compartiment organique de sédiments de rivières anthropisés, *3<sup>e</sup> Colloque du groupe français de l'International Humic Substances Society, Versailles-France, 2-3 juin 1999. Poster*.
- 20) L. MANSUY\*, A. GROSJEAN, E. GARNIER-ZARLI, Y. BOUREZGUI, Caractérisation de la matière organique de sédiments de rivières anthropisées par couplage pyrolyse flash-chromatographie en phase gazeuse-spectrométrie de masse, *16emes Journées Françaises de Spectrométrie de Masse, Nancy, 6-10 septembre 1999. Communication orale*.
- 21) V. REVEILLE, L. MANSUY, E. JARDE, E. GARNIER-ZARLI Pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry and infra-red spectrometry of humic substances from two sewage sludges. Comparison of two extraction procedures. *10<sup>th</sup> International Meeting of the International Humic Substances Society, Toulouse (France), 24-28 July 2000, Poster*.
- 22) F. VILMIN, E. JARDE, L. MANSUY, P. FAURE, R. MICHELS and P. LANDAIS Application of pyrolysis-gc/aed to rapid screening of recent organic matters. *10<sup>th</sup> International Meeting of the International Humic Substances Society, Toulouse (France), 24-28 July 2000, Poster*.
- 23) JARDÉ E., MANSUY L., VILMIN F. & LANDAIS P. (2000)- Importance of the characterisation of the whole organic contents of sewage sludges. *1<sup>st</sup> French Meeting on Environmental Chemistry, 13-15 décembre-Nancy (France)*.
- 24) E. JARDE, L. MANSUY, C. LEYVAL, P. LANDAIS Evolution of the organic content of sewage sludges during biodegradation experiments: neoformation, mobilisation and release of organic micropollutants. *20<sup>th</sup> International Meeting on Organic Geochemistry, Nancy 10-14 September 2001, Poster*.
- 25) L. MANSUY, G. GRUAU, P. FAURE, P. PETITJEAN, I. NADRI, E. JARDÉ, Spatial variability of organic matter in groundwater : importance for the transfer of trace elements in a small catchment. *20<sup>th</sup> International Meeting on Organic Geochemistry, Nancy 10-14 September 2001, Poster*.
- 26) JARDÉ E., MANSUY L. & FAURE P. (2002) Thermally assisted hydrolysis and methylation-GC-MS to characterise sewage sludge. *15<sup>th</sup> International Symposium on Analytical and Applied Pyrolysis- 17-20 septembre 2002- Leoben (Autriche)*.
- 27) P. FAURE, L. MANSUY-HUAULT, X. SU, 2003, Molecular characterisation of soil organic matter from an ancient coking plant site and correlation with potential sources, *225th ACS National Meeting, New Orleans, LA, March 23-27, 2003 in New Orleans*.

- 28) E. JARDE, L. MANSUY-HUAULT, P. FAURE Molecular analysis of the biodegradation effects on the organic content of four samples of sewage sludges, 225th ACS National Meeting, New Orleans, LA, March 23-27, 2003 in New Orleans.
- 29) FAURE P., MANSUY L., JARDE E., ELIE M. & MICHELS R. (2003) Apport de la caractérisation moléculaire exhaustive du cortège organique des sédiments de rivière. Le fil de l'Eau 10-12 mars 2003 – Nancy (France).
- 30) JARDÉ E., MANSUY L., FAURE P., LEYVAL C. & LANDAIS P. – Modification of the organic content of four samples of sewage sludges during biodegradation. 21<sup>st</sup> International Meeting on Organic Geochemistry, 8-12 septembre 2003- Krakow (Pologne).
- 31) FAURE P., MANSUY-HUAULT L. & SU X. (2004) Caractérisation moléculaire de la matière organique issue de sols d'une ancienne cokerie (Homécourt, Meurthe et Moselle, France). Corrélation avec les sources potentielles. « *Pollution des sols par des substances organiques d'origine industrielle* » Nancy, 6-7 Mai 2004.
- 32) JARDÉ E., GRUAU G, MANSUY-HUAULT L. (2005) – The coprostanol/sterol ratio as indicator of organic matter provenance in soils and rivers. *Watershed scale geochemistry at the 15<sup>th</sup> Annual Goldschmidt Conference*, 20-25 May 2005, Moscow (Idaho, Etats-Unis).
- 33) BIACHE B., FAURE P., MANSUY-HUAULT L., MICHELS R. (2009) Impact of experimental oxidation on a coking plant soil and its constituents, *International Meeting on Organic Geochemistry*, 6-11 septembre 2009, Bremen (Germany).
- 34) O.BERTRAND, E.MONTARGES-PELLETIER, L.MANSUY-HUAULT, B.LOSSON, E.GARNIER, C.KRAEMER, L. DEZILEAU, J.ARGANT, P. FAURE, B. LARTIGES, Historique de la qualité des eaux du bassin versant de la Moselle : impacts du climat et des activités humaines, Colloque de restitution du programme EC2CO 2010, Toulouse, 23 - 25 novembre 2010.
- 35) BERTRAND O., LOSSON B., MONTARGES-PELLETIER E., MANSUY-HUAULT L., GARNIER E., KRAEMER C., DEZILEAU L., CASTILLO C., FERFOGLIA M., FAURE P., LARTIGES B., GILLE E., MANCEAU L., 2010, L'enregistrement sédimentaire de l'étang de Lachaussée (Woëvre, Lorraine) : approche géochimique des variations environnementales et historique de la qualité des eaux depuis le Moyen Age, Colloque Q7 Besançon Février 2010.
- 36) BERTRAND O.\*, MONTARGÈS-PELLETIER E., MANSUY-HUAULT L., LOSSON B., PERNOT A., ARGANT J., FAURE P., GARNIER E., KRAEMER C., MICHELS R., 2011, Geochemical and Historical study of a 700 year old pond, Lansquenet -Lorraine, France- A multidisciplinary approach, European Geosciences Union, Vienna.
- 37) BERTRAND O., MANSUY-HUAULT L., MONTARGÈS-PELLETIER E., LOSSON B., ARGANT J., MICHELS R., FAURE P., GARNIER E., KRAEMER C., 2011, Impact of human activities over the last 700 years: A multidisciplinary approach on a sediment core from a pond, Lorraine, France, 25<sup>th</sup> International Meeting Organic Geochemistry, 18-23 September 2011, Interlaken, Switzerland.
- 38) KANBAR H., MONTARGES-PELLETIER E., MANSUY-HUAULT L., BAUER A., LOSSON B., MANCEAU L., KAZPARD V., EL SAMRANI A., KOMEISSI A., VILLIERAS F. Evolution of Zn and Fe in contaminated river sediments: geochemical variation along river linear and vertical profile. Lebanese Association for the Advancement of Sciences, Beyrouth, Liban, 15-17 avril 2015.
- 39) KANBAR H., MONTARGES-PELLETIER E., MANSUY-HUAULT L., BAUER A., LOSSON B., MANCEAU L., KAZPARD V., EL SAMRANI A., KOMEISSI A., VILLIERAS F. Evolution of Zn and Fe in contaminated river sediments: geochemical variation along river linear and vertical profile. EGU Vienna 14-17 Avril 2015
- 40) LE MEUR M., MONTARGES-PELLETIER E., GLEY R., BAUER A., MIGOT S., MANSUY-HUAULT L., LORGEUX C., RAZAFITIANAMAHARAVO, VILLIERAS F. Suspended particulate composition: evolution along a river linear and influence of regime flow EGU Vienna 14-17 Avril 2015.
- 41) RAVALET Q., LORGEUX C., MANSUY-HUAULT L., MONTARGES-PELLETIER E., BAUER A, KANBAR H., CATTELOIN D., LOSSON B., BILLARD P. Occurrence and distribution of polycyclic aromatic compounds in the river: a heritage of steel industry. ISPAC Bordeaux, France, 13-17 septembre 2015.
- 42) ABUHELOU F., LORGEUX C., MANSUY-HUAULT L., MONTARGES-PELLETIER E., THOMAS F. Occurrence and distribution of polycyclic aromatic compounds in the river of a past industrial valley: from sediments to availability in water. ISPAC Bordeaux, France, 13-17 septembre 2015.
- 43) MONTARGÈS-PELLETIER E., KANBAR H., LORGEUX C., RAVALET Q., MERLIN C., BILLARD P., CÉBRON A., LOSSON B., MANCEAU L., BAUER A., MANSUY-HUAULT L., Les sédiments de l'Orne, pollution héritée, 3ème Colloque des Zones Ateliers, Octobre 2015, Paris, Poster.
- 44) LOSSON B., MONTARGÈS-PELLETIER E., KANBAR H., MANCEAU L., DELUS C., BAUER A., MANSUY-HUAULT L., Dépôts sédimentaires dans la partie industrielle de l'Orne, 3ème Colloque des Zones Ateliers, Octobre 2015, Paris, Poster.
- 45) MANSUY-HUAULT L., LOSSON B., DELUS C., LORGEUX C., MERLIN C., MATHIEU L., GANTZER C., ARNOULD P.-Y., BILLARD P., CÉBRON A., CLOQUET C., CHESNOT T., MONTARGES-PELLETIER E. Site Atelier de l'Orne, ancienne rivière sidérurgique en Lorraine, 3ème Colloque des Zones Ateliers, Octobre 2015, Paris, Poster.
- 46) L. MANSUY-HUAULT\*, E. MONTARGES-PELLETIER, C. CLOQUET, S. DONG, C. LORGEUX, V. COLLIN, B. LOSSON, C. DELUS, L. MANCEAU, Remobilisation des sédiments et libération des contaminants associés,

Journées Dialogues Recherche-Gestion, EP Loire, Juin 2016, Orléans.

47) DONG S, CLOQUET C, MONTARGES-PELLETIER E, KANBAR H & MANSUY- HUAULT L., Identifying the Anthropogenic Sources in River Sediments with Zn and Pb Isotope Signatures: A Case Study in Northeast France, GOLDSCHMIDT 2016, Yokohama, Japan, juillet 2016.

48) MANSUY-HUAULT L., LORGEUX C., COLLIN V., MONTARGÈS-PELLETIER E., ABUHELOU F., CATTELOIN D., GLEY R., BAUER A., LOSSON B., MANCEAU L., RAVALET Q., KANBAR H., BILLARD P., Oxygenated Polycyclic Aromatic Compounds To Discriminate The Origin Of Suspended Matter In The River Of A Past Industrial Valley, AQUACONSOIL, Lyon, 26-30 Juin 2017, Poster.

49) MANSUY-HUAULT L., LORGEUX C., MONTARGÈS-PELLETIER E., ABUHELOU F., CATTELOIN D., COLLIN V., BAUER A., KANBAR H., GLEY R., THOMAS F., Suspended Particulate Matter Collection Methods affect the Quantification of Polycyclic Aromatic Compounds in the River System, AQUACONSOIL, Lyon, 26-30 Juin 2017, Poster.

50) POSZWA A., MANSUY-HUAULT L., GEBHARDT A., GOCEL-CHALTE D., ROBIN V., GUEROLD F., Les charbonnières influencent-elles la qualité actuelle des sols forestiers des Vosges du Nord ? Séminaire Labex DRIHM, Marseille, Oct 2018, poster.

51) GEBHARDT A., POSZWA A., MANSUY-HUAULT L., GOCEL-CHALTE D., ROBIN V., TEGEL W., Soil as indicator of past ecosystem dynamic in Lorraine, Sfécologie-2018, International Conference of Ecological Sciences, Freiburg, Oct 2018.