

Analyse spectroscopique des porteurs du phosphore dans les sédiments de la Seine

Nicolas Martin¹, Jessica Brest¹, Alexandre Gélabert², Eric Viollier², Delphine Vantelon³,
Mélanie Raimonet⁴, Guillaume Morin^{1,*}

¹Institut de Minéralogie, de Physique des Matériaux et de Cosmochimie, IMPMC, UMR 7590 CNRS – UPMC – IRD – MNHN, 4 place Jussieu, 75252 Paris Cedex 05.

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

³Synchrotron SOLEIL, L'Orme des Merisiers Saint-Aubin, BP 48 91192 Gif-sur-Yvette Cedex

⁴Milieux environnementaux, transferts et interactions dans les hydrosystèmes et les sols (METIS), UMR 7619 CNRS – UPMC – EPHE, 4 place Jussieu, 75252 Paris Cedex 05.

* personnes à contacter, guillaume.morin@impmc.upmc.fr

Résumé

Des études récentes ont mis en évidence l'importance des transferts aux interfaces eau-sédiment pour expliquer les concentrations de phosphore dissous dans la colonne d'eau. Cependant, la spéciation du phosphore dans les sédiments est encore peu prise en compte dans la modélisation des flux de nutriments dans le bassin de la Seine, surtout parce que ce paramètre complexe est encore peu documenté sauf dans la zone côtière. C'est pourquoi, après avoir identifié des porteurs de phosphore par MEB-EDX, notamment l'apatite et la vivianite, nous avons mis en œuvre les outils de (micro-)fluorescence X sur rayonnement synchrotron pour cartographier à micro-échelle les formes diluées du phosphore et tenter d'en identifier l'environnement moléculaire par (micro-)spectroscopie d'absorption des rayons X.

Nos premiers résultats de (micro-)spectroscopie XANES au seuil K de P sur les sédiments de Seine en amont et en aval de la station Seine Aval suggèrent que les formes adsorbées et organiques du phosphore dominent largement la spéciation de P, les phases minérales porteuses étant par ailleurs principalement représentées par les phosphates de calcium, plus ou moins bien cristallisés. La vivianite apparaît comme un marqueur de la diagenèse précoce mais représenterait un stock minoritaire de P. Nos données suggèrent qu'une large part du phosphore est adsorbé sur des minéraux alumineux dont la nature reste à préciser. Enfin, la nature de la fraction organique du phosphore, vraisemblablement associée à la biomasse microbienne, reste à élucider. Il sera particulièrement nécessaire de mieux caractériser ces deux formes du phosphore pour mieux évaluer la mobilité potentielle du phosphore vers la colonne d'eau,

Introduction

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

Dans ce contexte, nous avons débuté en 2016 l'analyse des formes chimiques du phosphore dans les sédiments de la Seine en amont et en aval de la station d'épuration Seine-Aval (Morin et al., 2016). Au-delà

des effets des rejets, nous nous sommes particulièrement intéressé à la distribution des minéraux porteurs de phosphore dans la colonne sédimentaire afin d'évaluer les effets de la diagenèse précoce du sédiment sur les changements de spéciation du phosphore et sur sa mobilité vers les eaux porales du sédiment.

Les informations minéralogiques obtenues par Diffraction des Rayons X et Microscopie Electronique à Balayage ont permis d'identifier des phases porteuses du phosphore dans des sédiments de la Seine, en amont et en aval de la station d'épuration d'Achères (Seine-Aval). L'apatite est présente partout tandis que la vivianite précipite lorsque les oxydes de Fe(III) sont réduits en Fe(II) soluble et libèrent le phosphate adsorbé dans les eaux porales (Morin et al. 2016). Ces conditions sont rencontrées en profondeur dans le sédiment à l'amont de la station, tandis qu'elles sont observées juste sous l'interface eau-sédiment, à l'aval de la station. En outre, à l'aval de la STEP, la sulfato-réduction est observée en profondeur dans le sédiment et favorise la formation de sulfures de fer, notamment la pyrite, aux dépens de la vivianite.

En outre, d'autres formes chimiques du phosphore sont probablement présentes dans le sédiment, notamment des formes adsorbées et des formes organiques diluées, impossibles à détecter par le MEB-EDX qui ne donne accès qu'aux particules localement concentrées en P. Les extractions chimiques séquentielles permettent de quantifier le P particulaire inorganique et organique dans les sédiments, mais restent souvent insuffisamment sélectives et peuvent modifier la spéciation de P au cours de l'extraction (Brandes et al., 2007). La RMN du ^{31}P en phase solide permet d'identifier certaines formes minérales et organiques de P mais elle nécessite une concentration élevée en P et l'acquisition des données peut être perturbée par des composés contenant des ions paramagnétiques (Fe^{3+} , Mn^{2+}) (Brandes et al., 2007).

La spectroscopie d'absorption des rayons X peut, quant à elle, fournir une information sur le degré d'oxydation et l'environnement moléculaire de P dans des matériaux naturels complexes aux concentrations du fond géochimique (Myneni, 2002). C'est pourquoi, au cours de l'année 2017 nous avons mis en œuvre les outils de (micro-)fluorescence X sur rayonnement synchrotron pour cartographier à micro-échelle les formes diluées du phosphore et tenter d'en identifier l'environnement moléculaire par (micro-)spectroscopie d'absorption des rayons X. Un projet d'expérience déposé dans ce sens en septembre 2016 auprès de Soleil pour la ligne LUCIA a permis de débiter ces mesures en 2017.

1. Matériels et Méthodes

1.1. Prélèvement des sédiments

Deux carottes de sédiments de fond ont été prélevées par l'IPGP en collaboration avec l'UMR METIS à la Frette-sur-Seine et à Herblay en octobre 2013, soit respectivement en amont et en aval de la station d'épuration Seine-Aval situé à Achères (Figure 1).

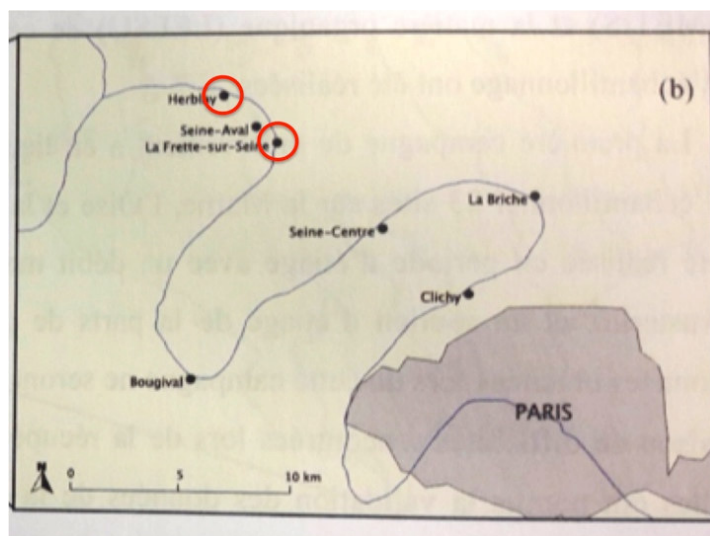


Figure 1 : Localisation des prélèvements des deux carottes de sédiments.

Ces carottes ont chacune été découpées en 4 échantillons en fonction de la profondeur. Les échantillons

ont été indexés de la façon suivante. A la Frette-sur-Seine (amont), H1 : 0-0,3 cm ; H2 : 1-2 cm ; H3 : 5 cm ; H4 : 10cm. A Herblay (aval), B1 : 0-0,3 cm ; B2 : 1cm ; B3 : 5cm ; B4 : 15 cm.

1.2. Préparation et caractérisation des échantillons

Les échantillons ont été séchés sous vide en anoxie et ont été conservés en anoxie, en boîte à gant au laboratoire de l'IPGP, afin de conserver les conditions de formation de certains minéraux. Une partie de ces échantillons a ensuite été transférée, sous flacon hermétique, en boîte à gant au laboratoire de l'IMPMC. L'analyse minéralogique de ces échantillons est décrite par Morin et al. (2016). Les analyses MEB-EDX ont été réalisées avec un microscope Zeiss Gemini équipé d'un détecteur EDX Bruker à l'IMPMC.

Pour la présente étude, des échantillon de sédiment ont été inclus dans une résine Mecaprex® et préparés sous forme de sections polies pour les observations par microscopie électronique à balayage couplé à une analyse X par dispersion d'énergie (MEB-EDX) et pour l'analyse par micro-fluorescence X et micro-spectroscopie d'absorption X sur rayonnement synchrotron.

Les échantillons de sédiments en poudre, ainsi que les échantillons de composés de référence ont été préparés sous forme de pastilles pressées pour l'analyse par spectroscopie d'absorption X en « bulk ».

1.3. Spectroscopie d'absorption X au seuil K du phosphore

L'analyse par spectroscopie d'absorption X de la spéciation du phosphore est généralement effectuée au seuil K, dans la région proche du seuil, i.e. spectroscopie XANES (X-ray Absorption Near-Edge Structure). Les mesures ont été réalisées sur la ligne LUCIA de SOLEIL en utilisant la 5^e harmonique de l'onduleur. Pour les analyses par micro-FluoX et micro-XANES le microfaisceau (5µm) était focalisé à l'aide de 4 miroirs à réflexion totale en géométrie Kirkpatrick-Baez. L'énergie a été calibrée à 2153 eV pour P(+V) dans échantillon d'apatite de référence. Toutes les mesures ont été effectuées sous vide dans un cryostat à azote liquide (80 K). Les données (micro-)XANES ont été sommées et normalisées avec le code Athena®. Les décompositions linéaires des spectres ont été ajustées avec le même logiciel.

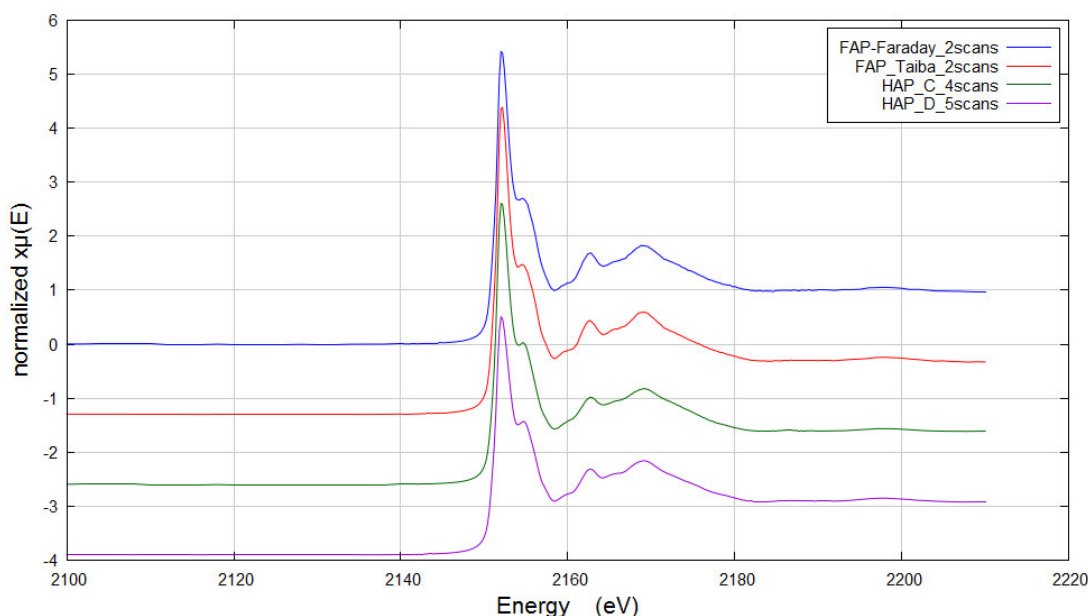


Figure 2 : Spectres XANES au seuil K de P de deux fluorapatites naturelles et de deux hydroxyapatites synthétiques. Noter l'épaule sur la raie principale, caractéristiques des phosphates de Ca^{2+} et les pics secondaires après seuil, caractéristiques de l'apatite.

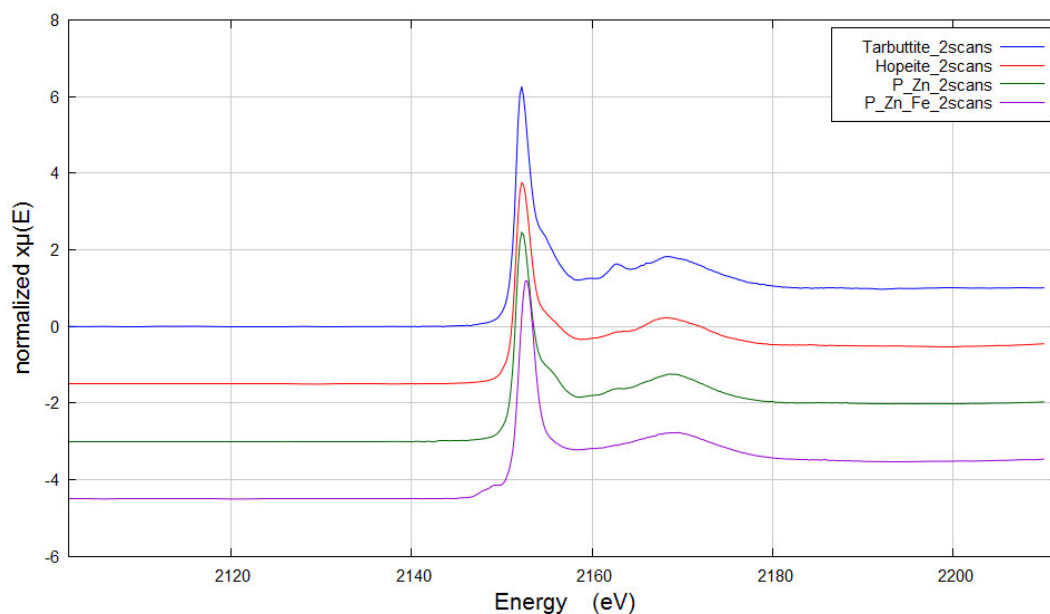


Figure 3: Spectres XANES au seuil K de P de phosphates de zinc cristallisés (tarbutite et hopeite) et de phosphates de zinc et de zinc/fer(III) amorphes. Noter l'épaule sur la raie principale lié à la présence de Zn^{2+} . Noter le prépic avant seuil dans le composé contenant le Fe^{3+} .

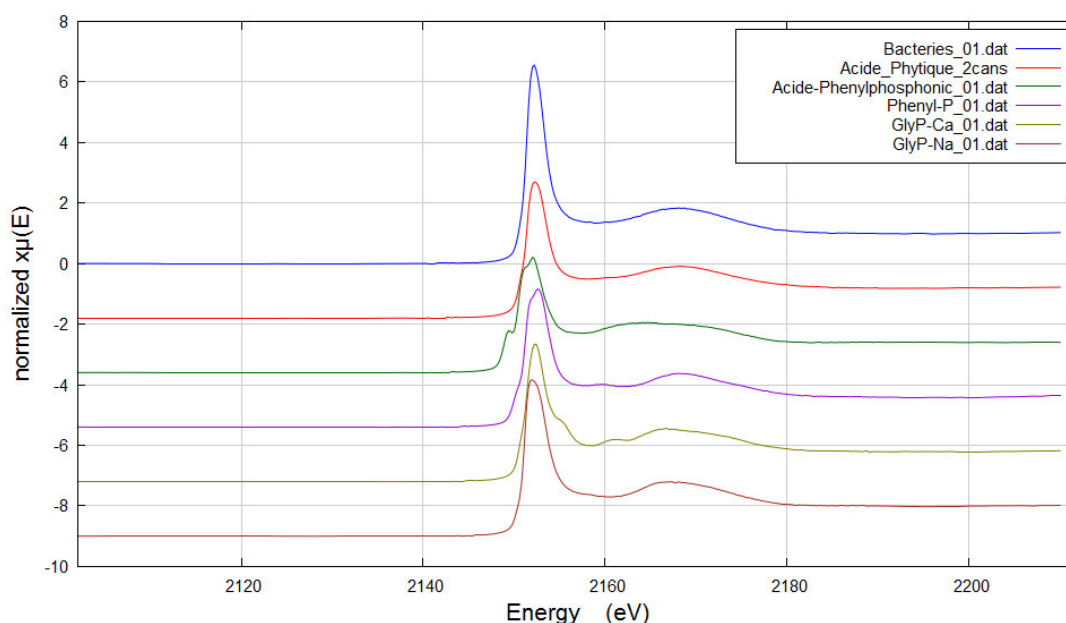


Figure 4: Spectres XANES au seuil K de P de composés de référence de phosphore organique. Noter l'épaule à basse énergie lorsque le phosphore est lié à un carbone dans le composé phosphonique.

De façon générale, le spectre XANES au seuil K de P du groupement PO_4 tétraédrique présente une raie intense au seuil, qui lorsqu'elle est accompagnée par la présence d'épaulements, de pics secondaires et éventuellement d'un pré-pic, permettent de distinguer certains environnements du phosphate et ainsi d'identifier des phases inorganiques et organiques (Hesterberg et al., 1999 ; Engemman et al., 1999 ; Myneni, 2002 ; Brandes et al., 2007 ; Kruse et al., 2008 ; Ingall et al., 2010). Ces différences sont illustrées dans les Figures 2, 3 et 4.

Nous avons analysé une large gamme de composés de référence de phosphore inorganique et organique afin d'interpréter les données des échantillons de sédiment. Cette liste inclut notamment une série de fluorapatites naturelles $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$, une série d'hydroxyapatites synthétiques $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ (Figure 2), une vivianite synthétique $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, une anapaite $\text{Ca}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, des phosphates de zinc cristallisés et

amorphe, un phosphates de fer/zinc amorphes synthétique, des phosphates de terres rares, un phosphate de plomb ainsi que des échantillons de phosphate adsorbé sur des hydroxydes d'aluminium amorphe et sur une ferrihydrite. Nos références de phosphate organique incluent en particulier l'acide phytique $C_6H_{18}O_{24}P_6 \cdot yNa \cdot xH_2O$, un phosphonate, des glycerol-phosphates, un phenyl-phosphates et un culot bactérien de *Shewanella* sp. (Figure 4).

2. Micro-spectroscopie XANES au seuil K de P des sédiments de la Seine

La Figure 5 présente un exemple de résultat obtenu sur le sédiment à 10 cm de profondeur dans la carotte prélevée à la Frette sur Seine, en amont de la station Seine Aval. Les phases porteuses de P identifiées par MEB-EDX présentent des composition de vivianites, phosphate de terre rare et apatite. Les spectres micro-XANES obtenus sur les mêmes grains sont cohérents avec les analyses EDX, avec des spectres caractéristiques d'une vivianite oxydée et amorphisée, d'un phosphate de terres rares proche de la monazite et d'une apatite bien cristallisée.

L'apatite et le phosphate de terres rares bien cristallisés apparaissent comme des porteurs détritiques du phosphore, issus de l'érosion du bassin versant de la Seine. La vivianite est au contraire authigène, puisqu'elle se forme à partir du $Fe(II)_{aq}$ libéré par la dissolution réductrice des oxyhydroxydes de fer lors de la diagenèse précoce du sédiment. Le caractère oxydé et amorphe observé sur le spectre micro-XANES du grain de vivianite, s'explique par les dégâts d'irradiation produits par le microfaisceau qui présentait une très forte densité de photons. Nous avons en effet vérifié que l'irradiation de la vivianite de référence par le micro-faisceau focalisé à 5 μm la transforme localement en phosphate de fer ferrique amorphe en quelques dizaines de secondes, ce qui n'était pas le cas lorsque le même échantillon était analysé en mode « bulk » par un faisceau non focalisé.

La Figure 6 présente un exemple de résultat obtenu sur le sédiment à 1 cm de profondeur dans la carotte prélevée à Herblay, en aval de la station Seine Aval. La spectres micro-XANES indiquent plusieurs phases porteuses de P : une apatite mal cristallisée probablement de type hydroxyapatite, une vivianite oxydée par le microfaisceau, un composé de type phosphate de fer et de calcium amorphe, dont la morphologie est difficile à interpréter.

Contrairement aux grains riches en phosphore, les zones dans lesquelles le phosphore est plus dilué montrent des spectres micro-XANES peu structurés (Figure 6 en haut à droite) qui s'apparentent à ceux des espèces amorphes (Figure 3), adsorbées sur des phases minérales ou complexées à des ligands organiques (Figure 4). L'importance de ces phases est difficile à évaluer sur la base des données obtenues à micro-échelle, c'est pourquoi nous avons également analysé les échantillons « bulk » au seuil K de P.

3. Spectroscopie XANES au seuil K de P des sédiments de la Seine

L'ensemble des échantillons de sédiment a été analysé en mode « bulk » avec un faisceau non focalisé afin d'évaluer les proportions relatives des différentes phases porteuse de P. Cette analyse est effectuée en ajustant aux moindres carrés les spectres XANES des sédiments par des combinaisons linéaires des spectres de composés de référence. Ce travail est en cours et les résultats présentés ici sont préliminaires.

La Figure 7 montre un exemple de résultat de décomposition linéaire, pour l'échantillon à 1 cm dans la carotte prélevée à Herblay en aval de la station Seine Aval. Un bon ajustement est obtenu avec les composantes suivantes exprimées en pourcentage du phosphore total: 40% phosphate adsorbé sur des minéraux alumineux, 30% phosphate bactérien, 30% hydroxyapatite.

L'ajout de la vivianite comme composante n'améliore pas la qualité de l'ajustement et donne une proportion inférieure à 5%. L'oxydation de la vivianite lors de l'analyse en mode macro-faisceau est peu probable dans la mesure où elle n'a pas été observée sur l'échantillon synthétique de référence. Néanmoins, afin d'écarter cette hypothèse, nous avons également testé la composante de type vivianite oxydée comme composante de la combinaison linéaire. Cette composante n'améliore pas le fit et apparaît systématiquement en proportion inférieure à 5% du P total.

L'ajout de phosphate de Ca et Fe amorphe améliore légèrement l'ajustement mais indique une proportion peu significative autour de 10% du phosphore total.

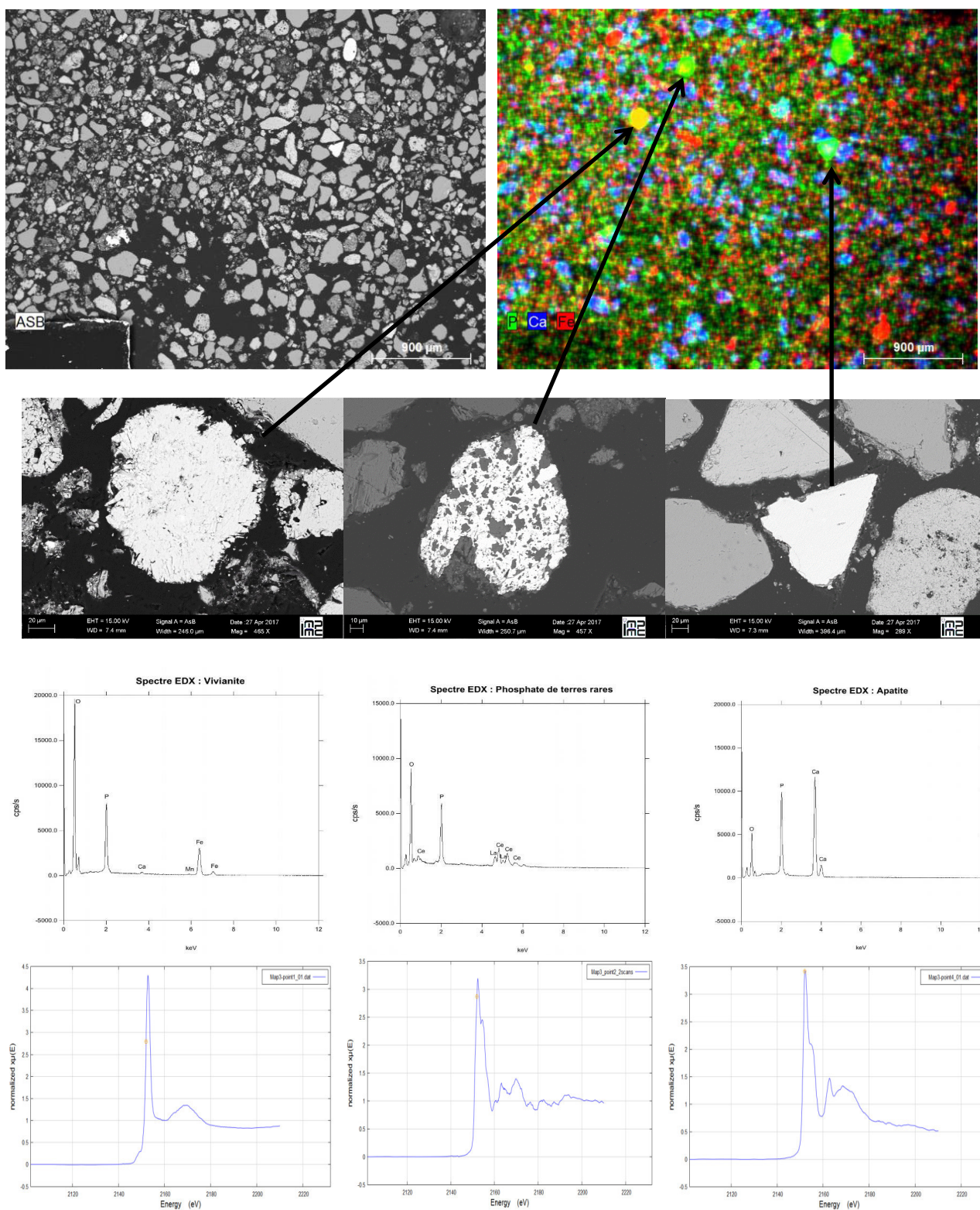


Figure 5 : Micro-analyse d'une section polie de l'échantillon 10 cm de la carotte prélevée en amont de la station Seine Aval (La Frette sur Seine). Image MEB en électron rétrodiffusés en haut à droite ; cartographie élémentaire correspondante obtenue par EDX en haut à gauche ; Images en électrons rétrodiffusés des grains porteurs de P identifiés sur la cartographie ; spectres EDX des grains identifiés ; spectres micro-XANES des grains identifiés, de gauche à droite : vivianite oxydée par le microfaisceau, phosphate de terres rares, apatite.

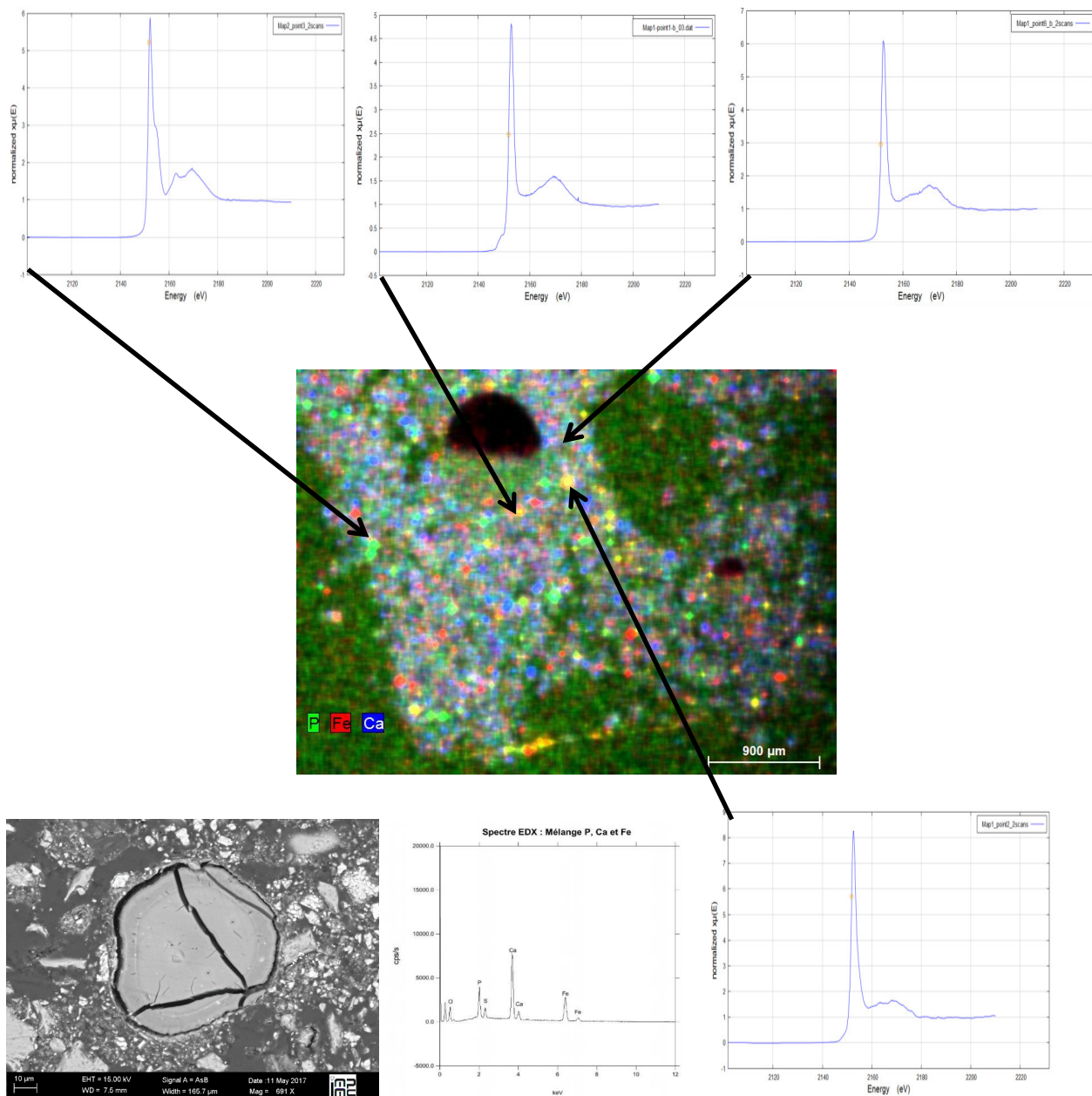


Figure 6 : Micro-analyse d'une section polie de l'échantillon 1 cm de la carotte prélevée à Herblay en aval de la station Seine Aval. La cartographie élémentaire est obtenue par MEB-EDX ; Les spectres micro-XANES indiquent, en haut de gauche à droite : une apatite mal cristallisée, une vivianite oxydée par le microfaisceau, une espèce amorphe/sorbée/complexée, en bas, un phosphate amorphe de Fe et Ca dont l'image et le spectre MEB-EDX sont reportés en bas à gauche.

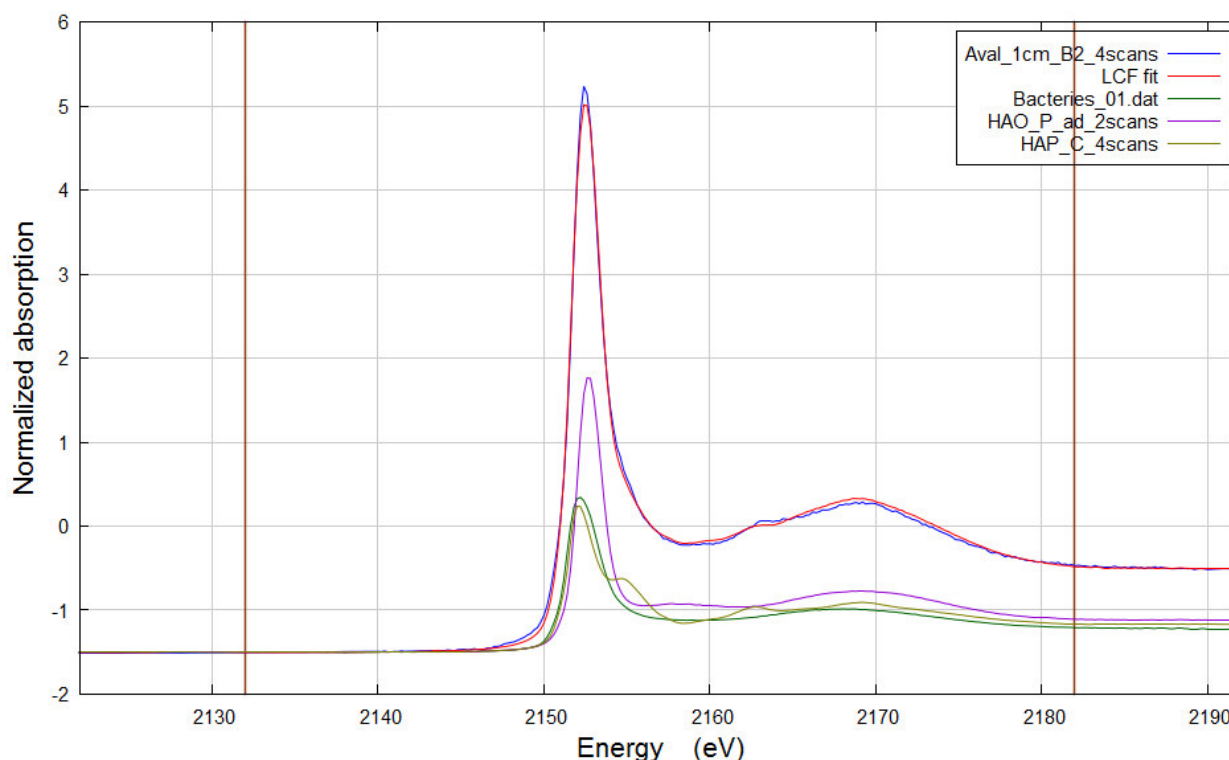


Figure 7 : Décomposition linéaire du spectre XANES au seuil K de P du l'échantillon 1 cm de la carotte prélevée à Herblay en aval de la station Seine Aval. Les composantes de l'ajustement (en rouge) sont : Phosphate adsorbé sur hydroxyde d'aluminium amorphe (HAO_P_ad), P associé à un culot bactérien (Bactéries_01), hydroxyapatite synthétique (HAP_C).

Les données obtenues sur les autres échantillons suggèrent des évolutions modérées mais significatives de la spéciation du phosphore en fonction de la profondeur et de l'amont à l'aval. Par exemple, dans les échantillons de sédiment surface (0-0.3 cm) en aval de la station Seine Aval, les spectres XANES suggèrent la présence minoritaire de phosphate adsorbé sur ferrihydrite (< 10%).

L'analyse complète de la spéciation du phosphore nécessite de poursuivre la procédure d'ajustements par décomposition en utilisant éventuellement de nouveaux composés de références, en particuliers liés à la biomasse microbienne.

4. Conclusion et perspectives

Nos premiers résultats de spectroscopie XANES suggèrent que les formes adsorbées et organiques du phosphore dominant largement la spéciation de P, les phases minérales porteuses étant par ailleurs principalement représentées par les phosphates de calcium, plus ou moins bien cristallisés. Ces résultats sont à rapprocher de ceux d'Andrieux et Aminot (1997) sur les sédiments de la baie de la Seine, donc beaucoup plus en aval. Lors de leur étude basée sur des extractions séquentielles, les principales phases porteuses de P identifiées étaient le phosphate lié au calcium, le phosphate lié au fer ou à l'aluminium et le phosphore organique.

La vivianite, bien qu'étant un marqueur de la diagenèse précoce facilement identifiable dans nos échantillons, apparaît minoritaire en terme de stock de phosphore dans le sédiment. Ce résultat demande à être confirmé dans la mesure où il diffère de celui d'autres études dans lesquelles cette phase a été proposée comme un porteur majeur du phosphore dans des sédiments de fond fluviaux contaminés (Taylor 2003), lacustres amendés en fer (Rothe et al. 2014) et côtiers (Egger et al., 2015). La vivianite a également été reconnue comme un porteur important du phosphore dans les sédiments du lac Pavin dont les eaux sont

ferrugineuses (Cosmidis et al., 2014). Dans le cas de la Seine, il est envisageable que les concentrations en fer ne soient pas suffisantes pour piéger la majorité du phosphore sous forme de vivianite.

En revanche les concentrations en calcium dissous sont élevées dans les eaux porales (50 - 500 mg/L)(Morin et al., 2016), ce qui est susceptible de favoriser la néoformation d'apatite dans les sédiments lorsque le phosphate inorganique est libéré dans les eaux porales lors de la diagenèse précoce. Ainsi, les apatites peuvent être d'origine détritiques, biogéniques, et également authigène (Andrieux et Aminot, 1997), c'est-à-dire qu'elles peuvent précipiter à partir des eaux porales si les concentrations en P et Ca permettent d'atteindre la saturation pour précipiter l'apatite (Filippelli, 1997 ; Egger, 2015). Cela pourrait être le cas dans les eaux porales des sédiments étudiés, qui apparaissent, en première approximation, sursaturées par rapport à l'apatite sur la base des concentrations totales en phosphate et calcium dissous (Morin et al. 2016). Le phosphate dissous peut provenir de la minéralisation des phosphates organiques par les microorganismes mais également de la dissolution réductive des oxyhydroxydes de fer sur lesquels des phosphates étaient adsorbés. Le phosphate libéré dans les eaux porales pourrait également coprécipiter avec Ca et Fe(II) pour former des phosphates de Ca ou de Ca/Fe amorphes, en relation avec l'activité microbienne ou non.

Par ailleurs, nos données suggèrent qu'une large part du phosphate est adsorbé sur des minéraux alumineux dont la nature reste à préciser, e.g. hydroxydes d'aluminium ou argiles. Enfin, la nature de la fraction organique du phosphore, vraisemblablement associée à la biomasse microbienne, reste à élucider. Il sera particulièrement nécessaire de mieux caractériser ces deux formes du phosphore pour mieux évaluer la mobilité potentielle du phosphore vers la colonne d'eau, au cours de la minéralisation de la matière organique lors de diagenèse précoce des sédiments et lors de la resuspension des sédiments de fond.

Bibliographie

- Andrieux F., Aminot A. (1997). A two-year survey of phosphorus speciation in the sediments of the Bay of Seine (France). *Continental Shelf Research*, 17(10), 1229-1245.
- Billen G., Garnier J., Ficht A., Cun C (2001) Modeling the response of water quality in the Seine river estuary to human activity in its watershed over the last 50 years. *Estuaries* 24, 977-993.
- Bonnot C. (2015). L'origine des métaux et la dynamique du zinc dans le bassin de la Seine. Thèse de doctorat, Institut de Physique du Globe de Paris.
- Brandes J.A., Ingall E. Paterson D. (2007) Characterization of minerals and organic phosphorus species in marine sediments using soft X-ray fluorescence spectromicroscopy. *Marine Chemistry* 103, 250-265
- Cosmidis J., Benzerara K., Morin G., Busigny V., Lebeau O., Jezequel D., Noël V., Dublet G., Othmane G. (2014). Biomineralization of iron-phosphates in the water column of Lake Pavin (Massif Central, France). *Geochimica et Cosmochimica Acta* 126, 78-96.
- Egger M., Jilbert T., Behrends T., Rivard C., Slomp C. P. (2015) Vivianite is a major sink for phosphorus in methanogenic coastal surface sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 169, 217-235
- Engemman C., Franke R., Horne J., Lauterbach C., Hartmann E., Clade J., Jansen M. (1999) X-ray absorption near-edge spectroscopy (XANES) at the phosphorus K-edge of triorganophosphinechalcogenides. *Chemical Physics* 243, 61-75
- Filippelli G. (1997). Controls on phosphorus concentration and accumulation in oceanic sediments. *Marine Geology*, 139, 231-240
- Hesterberg D., Zhou W., Hutchison K. J., Beauchemin S., Sayers D. E. (1999) XAFS study of adsorbed and mineral forms of phosphate. *Journal of Synchrotron Radiation* 6, 636-638.
- Ingall E. D., Brandes J.A., Diaz J.M., de Jonge M. D., Paterson D., McNulty I., Elliott W. C., Northrup P. (2010) Phosphorus K-edge XANES spectroscopy of mineral standards. *Journal of Synchrotron Radiation* 18, 189-197.
- Kruse J., Leinweber. (2008) Phosphorus in sequentially extracted fen peat soils: A K-edge X-ray absorption near-edge structure (XANES) spectroscopy study. *Journal Plant Nutrition Soil Science* 171, 613-620.
- Morin G., Martin N., Gélabert A., Viollier E., Raimonet M., Brest J. (2016) Minéralogie du phosphore dans

les sédiments de la Seine. PIREN-Seine – phase VII – rapport 2016

- Myneni S. C. B. (2002) Soft X-ray Spectroscopy and Spectromicroscopy Studies of Organic Molecules in the Environment. The Mineralogical Society Of America
- Némery J., Garnier J. (2007). Origin and fate of phosphorus in the Seine watershed (France): Agricultural and hydrographic P budgets. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*, 112(G3).
- Rothe M., Frederichs T., Eder M., Kleeberg A., & Hupfer M. (2014). Evidence for vivianite formation and its contribution to long-term phosphorus retention in a recent lake sediment: a novel analytical approach. *Biogeosciences*, 11(18), 5169- 5180.
- Taylor K. G., Hudson-Edwards K. A., Bennett A. J., & Vishnyakov V. (2008). Early diagenetic vivianite $[\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}]$ in a contaminated freshwater sediment and insights into zinc uptake: A μ -EXAFS, μ -XANES and Raman study. *Applied Geochemistry*, 23(6), 1623-1633.
- Thouvenot, M ; Billen, G ; Garnier, J (2007) Modelling nutrient exchange at the sediment-water interface of river systems. *Journal of Hydrology* 341, 55-78.
- Vilmin L., Aissa-Grouz N., Garnier J., Billen G., Mouchel J-M, Poulin M., Flipo N. (2015) Impact of hydro-sedimentary processes on the dynamics of soluble reactive phosphorus in the Seine River. *Biogeochemistry* 122, 229-25.