

Provenance et devenir des polluants métalliques dans le bassin versant de la Seine : Apport de la minéralogie magnétique

Christine Franke¹, Catherine Kissel¹, Eric Robin^{1,*}, Philippe Bonté¹, France Lagroix²

¹ Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement (LSCE), IPSL, CEA-CNRS-UVSQ, Campus du CNRS, Bâtiment 12, Avenue de la Terrasse, 91198 Gif-sur-Yvette Cedex, France

² Institut de Physique du Globe de Paris (IPGP), CNRS et Université Paris-Diderot, Equipe de Paléomagnétisme, 4 place Jussieu, 75252 Paris Cedex 05, France

* contact : erobin@cea.fr

1 Introduction

Le présent projet a pour objectif de caractériser de façon très détaillée le complexe minéralogique magnétique des matières en suspension des sédiments de rivière afin de déterminer la provenance, d'assurer le suivi et d'établir le devenir des polluants métalliques en milieu fortement anthropisé. En effet, l'impact des activités humaines sur notre environnement quotidien est au cœur des préoccupations sociétales actuelles. En particulier, le rejet de polluants métalliques (Mg, Cr, Mn, Ni, Cu, Zn, Sn, Sb, Cd, Hg et Pb) aux fleuves et rivières en milieu urbain est étroitement lié à cette action anthropique. Cependant, l'apport et le transfert de ces polluants dans les différentes régions du bassin versant de la Seine sont complexes, typiquement discontinus, sous la dépendance de plusieurs facteurs tels que les conditions climatiques (pluviométrie, température, état d'oxydation du milieu...), l'aménagement des bassins et l'utilisation des cours d'eau (agriculture, retenues, urbanisation). Ces différents facteurs influent à la fois sur la formation, l'altération et l'érosion des différentes phases minérales en présence renfermant les polluants. Il est donc important d'assurer pour chaque bassin versant un suivi temporel quasi continu permettant d'établir la part des activités naturelles (altération et érosion naturelle des bassins) et anthropiques (altération et érosion liées à l'aménagement et l'urbanisme, pollution industrielle) sur le bilan global des polluants métalliques en Seine. En ce sens, le magnétisme environnemental offre une méthode simple, rapide et peu coûteuse pour assurer un suivi temporel quasi continu et établir ainsi le devenir des polluants métalliques dans les rivières. La méthodologie est basée sur des analyses des paramètres d'hystérésis magnétiques, des mesures magnétiques basses températures par MPMS, des caractérisations minéralogiques et chimiques par MEB/SDE, ICP-MS et spectroscopie Mössbauer. Décrypter le signal magnétique constitue une approche très innovatrice dans l'étude de la pollution fluviale, outil indispensable aux gestionnaires et usagers de l'eau, qui s'inscrit pleinement dans les objectifs du PIREN.

2 Approche méthodologique

La caractérisation de la minéralogie magnétique comporte deux étapes majeures :

Etape 1. Analyse d'hystérésis magnétique sur sédiment entier et à température ambiante. Ces analyses ont l'avantage d'être non-destructrices, très sensibles et nécessitent quelques milligrammes de sédiment seulement. Elles peuvent donc être réalisées sur des échantillons provenant de pièges à sédiments même si ceux-ci ont récolté peu de matériel. Par ailleurs, un grand nombre de mesures peut être réalisé, permettant un premier « tri » des échantillons. Les mesures d'hystérésis magnétiques sont basées sur le comportement spécifique des minéraux magnétiques soumis à des champs progressivement augmentant et diminuant, formant ainsi un cycle. Elles fournissent des informations sur la concentration totale en minéraux magnétiques, sur le type de minéral présent (ou dominant) et sur sa taille moyenne (état des domaines magnétiques). Ces analyses donnent accès bien entendu à des valeurs moyennes à l'échelle de l'échantillon. Pour obtenir des informations plus détaillées sur les différentes phases minérales en présence, des mesures de rémanence à basses températures sont réalisées avec le Magnetic Properties Measurement System (MPMS, collaboration IPGP). Cette méthode très spécifique permet de travailler sur le comportement thermomagnétique à basses températures des différentes phases minérales et cristallographiques. Ainsi la

magnétite (principalement d'origine anthropique) peut être facilement individualisée, par exemple de l'hémoilménite ou de la goethite (d'origine naturelle).

Etape 2. Pour des analyses plus poussées, deux méthodes d'extraction ont été mises au point. La première est une extraction magnétique en utilisant un aimant permanent aux parois duquel les grains ferromagnétiques vont être retenus (Robin et Molina, 2006). La seconde méthode est une séparation par liqueurs denses basée sur la forte densité spécifique des minéraux magnétiques (Franke et al., 2007). Chacune de ces extractions a ses avantages et ses inconvénients et les coupler permet de s'affranchir des biais liés à l'une ou l'autre et ainsi construire une interprétation robuste. Une petite fraction représentative des extractions est ensuite analysée à l'aide du Microscope Electronique à Balayage (MEB) qui est équipé d'un Spectromètre à Dispersion d'Énergie (SDE) offrant l'opportunité de directement visualiser des particules et réaliser une évaluation quantitative de la composition des phases en présence. Le système Automatisé de Classification Chimique (ACC) des particules mis au point au LSCE (Robin et al., 1991), permet d'obtenir des informations statistiques et quantitatives tout à fait critiques pour l'étude de l'abondance et de la nature des phases en présence et des polluants métalliques qu'ils renferment (voir exemple ci-dessous de Sb sur les grains d'oxyde de fer). Les mêmes extractions sont également utilisées pour l'analyse en spectroscopie Mössbauer (collaboration CEA/DRECAM/SPEC) pour obtenir en complément des informations quantitatives sur les phases très petites, nanoparticulaires, phases qui sont trop petite pour être appréhendées par les analyses au MEB. Des analyses ICP-MS sur roche totale et fraction magnétique permettent d'obtenir la contribution des minéraux magnétiques à la pollution des sédiments de rivière.

3 Résultats principaux (article Franke et al., soumis à EPSL)

Nos analyses ont porté sur une série d'échantillons de pièges à sédiments collectés en juillet 2001 (Tessier, 2003) et provenant de 24 sites répartis sur l'ensemble du réseau fluvial du bassin de la Seine (Figure 1).

Les résultats montrent que chaque rivière ou section de rivière possède ses propres caractéristiques en ce qui concerne la concentration, la taille et la nature des grains magnétiques en suspension. Ceci est observé le long de plusieurs profils choisis depuis les zones rurales jusqu'aux zones urbanisées et industrialisées en été. La concentration du matériel magnétique augmente significativement et relativement régulièrement de l'amont vers l'aval et au sein de ce matériel la quantité relative d'hématite diminue pour disparaître dans la région de Poses (Figure 2A). En parallèle, hormis l'hématite, la nature du complexe minéralogique et la taille des grains semblent être beaucoup plus dépendants de la source au sein du bassin versant. D'une façon générale, les complexes minéralogiques du nord du bassin semblent plus riches en phases magnétiques riches en titane que le sud du bassin. Ces grandes tendances dégagées grâce à une première série d'analyses sur matériel total en suspension sont confirmées par les mesures basses températures et les analyses au microscope électronique à balayage. On observe notamment une évolution depuis un matériel assez complexe composé d'hématite, titanohématite, magnétite vers une minéralogie progressivement de plus en plus dominée par les magnétites (Figure 2B). Des points régionaux « exotiques » comme l'exutoire de la station d'épuration d'Achères sont également reconnus par des apports locaux très particuliers en particules magnétiques (pic d'hématite). Le résultat le plus intéressant est probablement la mise en évidence d'une nette corrélation ($r^2 = 0,91$) entre la signature magnétique des matières en suspension et la concentration en Sb (Figure 2C), un polluant caractéristique des zones fortement anthropisées. Les analyses au microscope électronique à balayage révèlent que le Sb est porté principalement par des phases d'oxyde de fer plus ou moins riches en S et renfermant également d'autres polluants métalliques tels que Ni, Cr et Zn (Figure 2D). D'autres polluants magnétiques, tels que des particules de magnésioferrite issues des activités industrielles, ont également été mis en évidence.

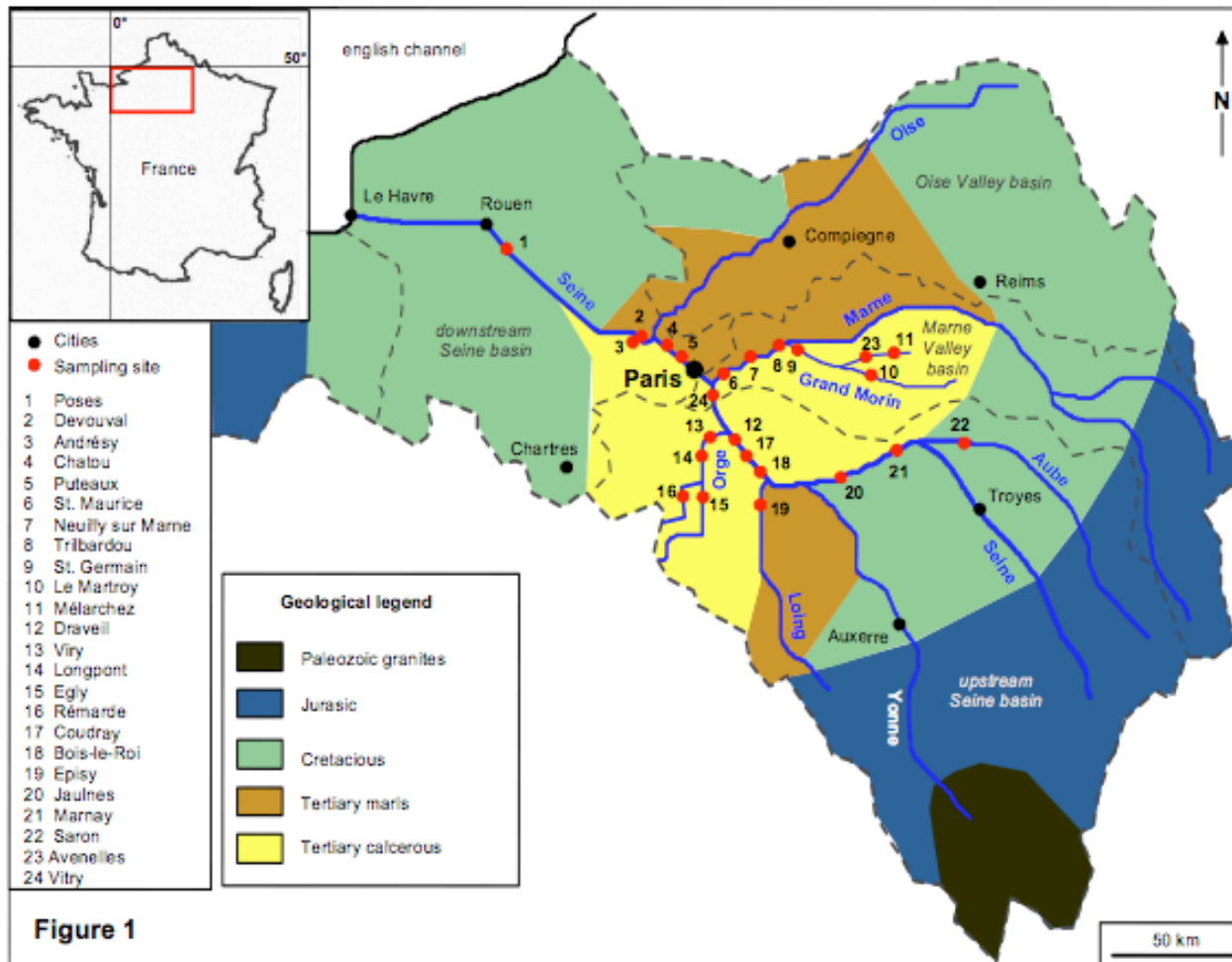


Figure 1 : Carte géologique (schématisé selon Roy et al., 1999) du bassin versant de la Seine, montrant les villes principales (cercles noir) et les sites d'échantillonnages (cercles rouges).

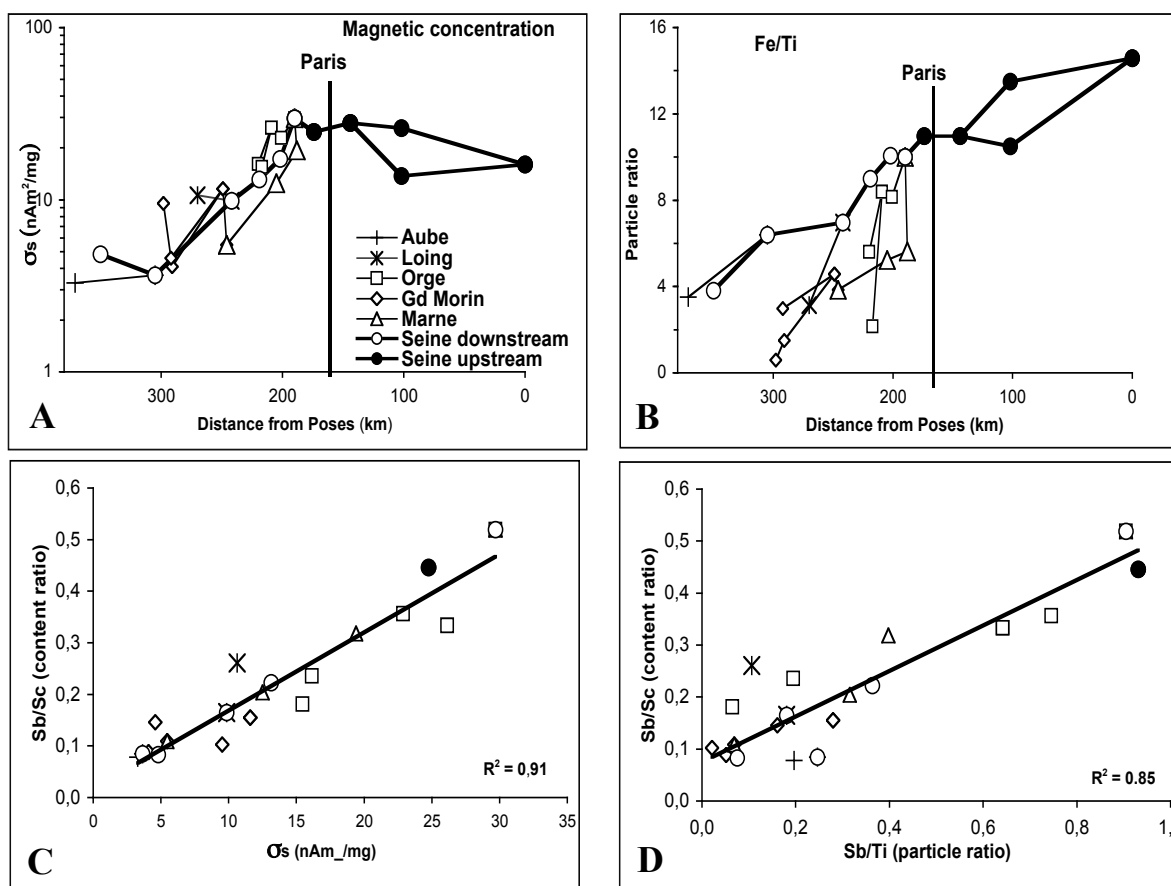


Figure 2 : A) rémanence magnétique (σ_s) des MES en fonction de la distance à Poses ; B) rapport des particules d'oxyde de fer (magnétite; polluants anthropiques) aux particules d'oxyde de fer et titane (titanomagnétite, titanohématite et pseudobrookite ; minéraux d'érosion des roches primaires) des MES en fonction de la distance à Poses ; C) concentration en Sb (normalisée au Sc) des MES en fonction de la rémanence magnétique et D) en fonction des particules d'oxyde de fer riches en Sb (normalisées aux particules d'oxyde de fer et titane).

1.1.1 Conclusions et perspectives

Ces résultats montrent clairement le potentiel de la minéralogie magnétique pour l'identification, la distribution spatiale et le suivi temporel des polluants métalliques en rivière. Notre objectif est de poursuivre, par cette approche innovante, l'étude des pollutions métalliques des matières en suspension et des sédiments de rivière des milieux fortement anthropisés. En premier lieu bien évidemment dans le bassin de la Seine (programme PIREN), sur d'autres jeux d'échantillons, disponibles au LSCE et au SISYPHE, collectés pendant d'autres périodes de l'année (printemps et automne) et dans une autre dynamique du système fluvial. On peut effectivement s'attendre à une évolution géochimique des conditions hydriques avec des milieux suboxiques à anoxiques provoquant l'altération/dissolution des phases d'oxydes de fer donnant lieu à des précipitations de sulfures de fer et le relargage des polluants métalliques dans le milieu. De plus, l'équilibre transport/dépôt change nécessairement avec les débits augmentant en hiver et peut induire des changements de la nature et la taille des grains en suspension.

Références :

- Franke, C., Frederichs, T., Dekkers, M.J., 2007a, Efficiency of heavy liquid separation to concentrate magnetic particles, *Geophys. J. Int.*, 170 (3), 1053-1066. doi: 10.1111/j.1365-246X.2007.03489.x.
- Franke, C., Kissel, C., Robin, E., Bonté, P., Lagroix, F., Magnetic particle characterization in the Seine river system: Implications for the determination of natural versus anthropogenic input, *subm. to Earth Planet. Sci Lett.*
- Robin, E., Boclet, D., Bonté, P., Froget, L., Jéhanno, C., Rocchia, R., 1991, The stratigraphic distribution of Ni-rich spinels in Cretaceous-tertiary boundary rocks at El Kef (Tunisia), Caravaca (Spain) and Hole 761C (Leg122), *Earth Planet Sci. Lett.*, 107, 715-721.
- Robin, E., Molina, E., 2006, Chronostratigraphy, composition, and origin of Ni-rich spinel from the Late Eocene Fuente Caldera section in Spain: One impact or more? *Meteorit. Planet. Sci.*, 41 (8), 1231-1248.
- Roy, S., Gaillardet, J., Allègre, C.J., 1999, Geochemistry of dissolved and suspended loads of the Seine river, France: Anthropogenic impact, carbonate and silicate weathering, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 63 (9), 1277-1292.
- Tessier, L., 2003, Transport et caractérisation des matières en suspension dans le bassin versant de la Seine: identification de signatures naturelles et anthropiques, Ph.D. thesis, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, Paris, France, 344 p.