

Caractérisation des dynamiques des cycles oxydo-réducteurs du fer en Seine par le développement des traceurs physico-chimiques

Christine Franke^{1*}, Catherine Kissel², Isabelle Cojan¹,
Ladislav Konecny^{1,2}, Noëlia Carrillo¹ et Nelly Martineau¹

¹ Centre des Géosciences, Mines ParisTech, Centre des Géosciences, Fontainebleau

² Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement, Gif-sur-Yvette

* contact: christine.franke@mines-paristech.fr

Introduction

Lors de la dernière phase 5 du programme PIREN Seine des études physico-chimiques ont été effectuées sur les phases sulfurées et oxydées porteuses de polluants métalliques des matières en suspension (MES) de la Seine (Franke *et al.*, 2008, 2009, 2011). Ces études ont montré qu'il existe différents types de micropolluants métalliques liés à des particules/agglomérats de la colonne d'eau.

Le fer est à la base de nombreuses phases porteuses de métaux et à ce titre son devenir et ses transformations dans le milieu méritent d'être étudiées pour mieux comprendre et quantifier les mécanismes de mobilisation, altération et re-fixation des polluants métalliques. Connaître en détail les (oxyhydr)oxydes, sulfures, phosphates et éventuellement carbonates de fer présents, leur minéralogie, leur taille, leurs morphologies spécifiques, voire leur composition en impuretés est un atout majeur pour comprendre le devenir des métaux dans un système fluvial.

Par ailleurs, le fer est également un excellent indicateur des processus diagénétiques. Par exemple, on peut s'attendre à ce qu'une certaine fraction des nanoparticules de magnétite, porteuses d'un signal magnétique intense et très distinctif, soit fabriquée en Seine par les bactéries magnéto-tactiques (Isambert *et al.*, 2007) qui vivent dans les environnements à la limite de l'oxique à l'interface sédiment/eau. Au contraire, une série de sulfures de fer est formée avec des dynamiques post-dépôts correspondant à des durées plus longues ou intensités de diagénèse plus fortes. En connaissant les cycles de formation de ces phases dans des milieux de degrés d'anoxie différents et en connaissant la dynamique de leur dissolution dans la colonne d'eau, on peut développer des indicateurs très pertinents sur l'intensité des échanges entre les particules de la colonne d'eau et les particules des sédiments.

Pour pouvoir étudier les dynamiques des cycles oxydo-réducteurs du fer en Seine, il est donc nécessaire d'effectuer un échantillonnage des différents types de sédiments associés au système fluvial (Fig. 1). Dans un premier temps et dans la suite de la phase 6 du programme PIREN Seine un échantillonnage mensuel des MES a été mis

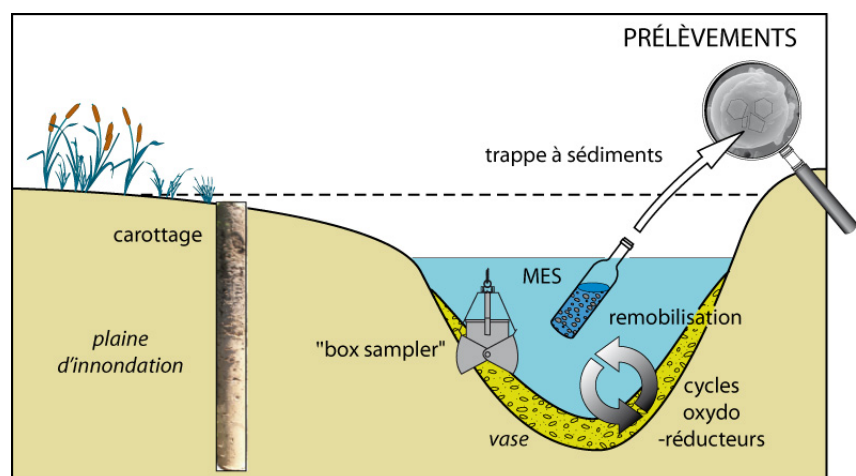


Fig. 1. Schéma d'échantillonnage des différents types de sédiments du système fluvial. Dans un premier temps nos prélèvements se concentrent sur les matières en suspension (MES) dans la colonne d'eau de rivière.

en place entre l'été 2011 et l'hiver 2012. Une vingtaine de sites d'échantillonnage ont été choisis le long du cours de la Seine entre Saron (proche confluence Aube/Seine) et Amfreville (~ Rouen) et sur les principaux affluents (Fig. 2).

Les sites ont été sélectionnés en fonction des résultats d'études antérieures et en fonction de la disponibilité d'autres informations complémentaires (débit, teneur en oxygène de l'eau, accessibilité du site, échantillonnage en commun, etc.).

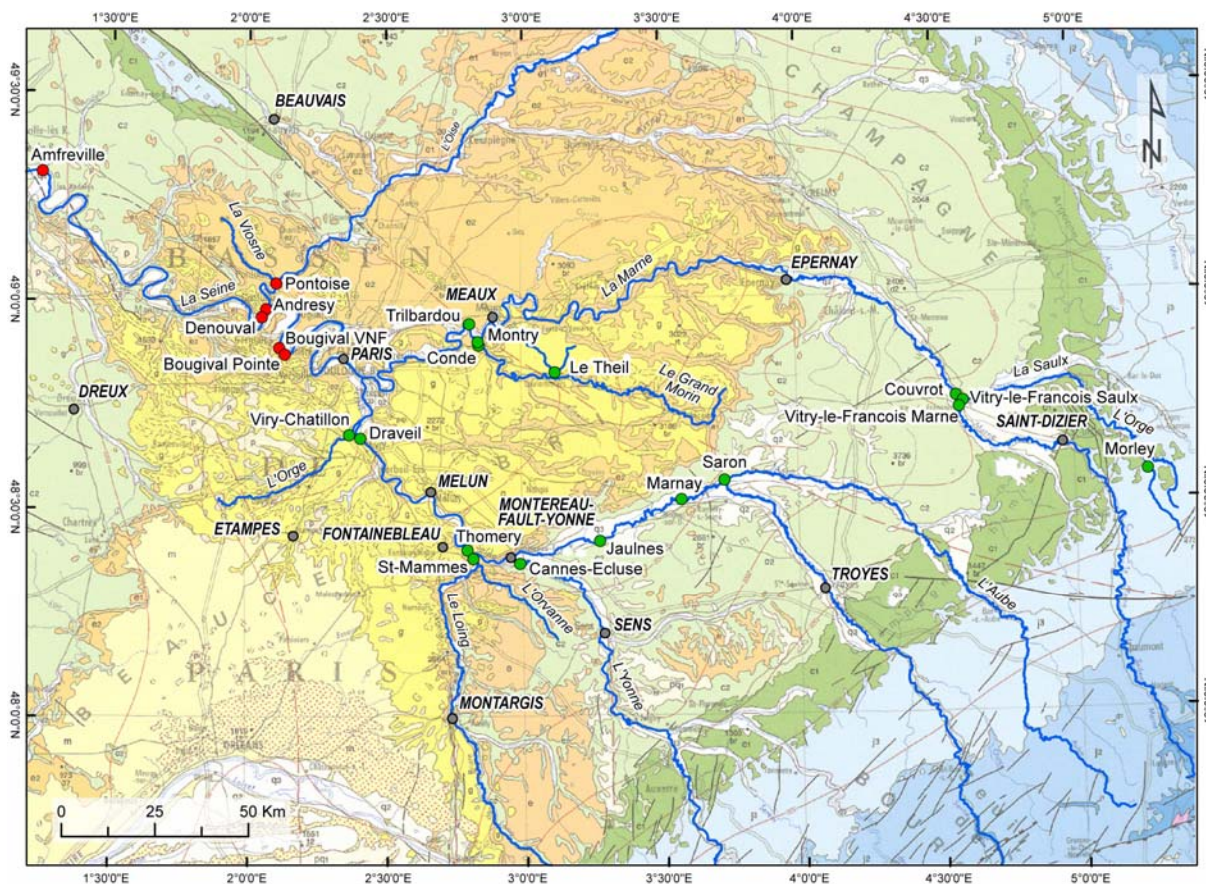


Fig. 2. Carte des sites des prélèvements des MES entre été 2011 et hiver 2012. Les points rouges marquent les sites de prélèvements pour la fraction métallique, les points verts marquent les sites échantillonnés en commun pour la matière organique et la fraction métallique. Tab. 1 (Annexe) donne les détails sur la position des sites ainsi que sur la période exacte des différents types de prélèvements.

La Figure 3 montre le type de trappe à sédiment qui a été utilisé pour échantillonner les MES dans la colonne d'eau. Il s'agit d'un simple montage de bouteilles en plastique (donc non-métalliques), positionné dans le courant fluvial à l'aide d'un bras de mise en place (= lattes de bois de 4 m longueur), de flotteurs et d'un lest.

En cas d'échantillonnage en commun pour les composants organiques, le dispositif des prélèvements organiques (boîte en métal ; Gateuille *et al.*, 2012) a été rajouté sous la bouteille en plastique, à la place de lest, pour éviter la contamination des 'MES métaux' par les particules métalliques du dispositif 'MES organique'.

Trois jours consécutifs ont été nécessaires chaque mois pour déployer les trappes à sédiment sur les sites d'échantillonnage et trois autres jours pour les collecter une dizaine de jours plus tard (Fig. 3). Les prélèvements effectués par l'équipe D.Gateuille/O.Evrard (LSCE) sont laissés sur place sur une durée de 30 jours. Les détails sur les prélèvements à chaque site sont donnés dans le Tableau 1 (voir annexe).

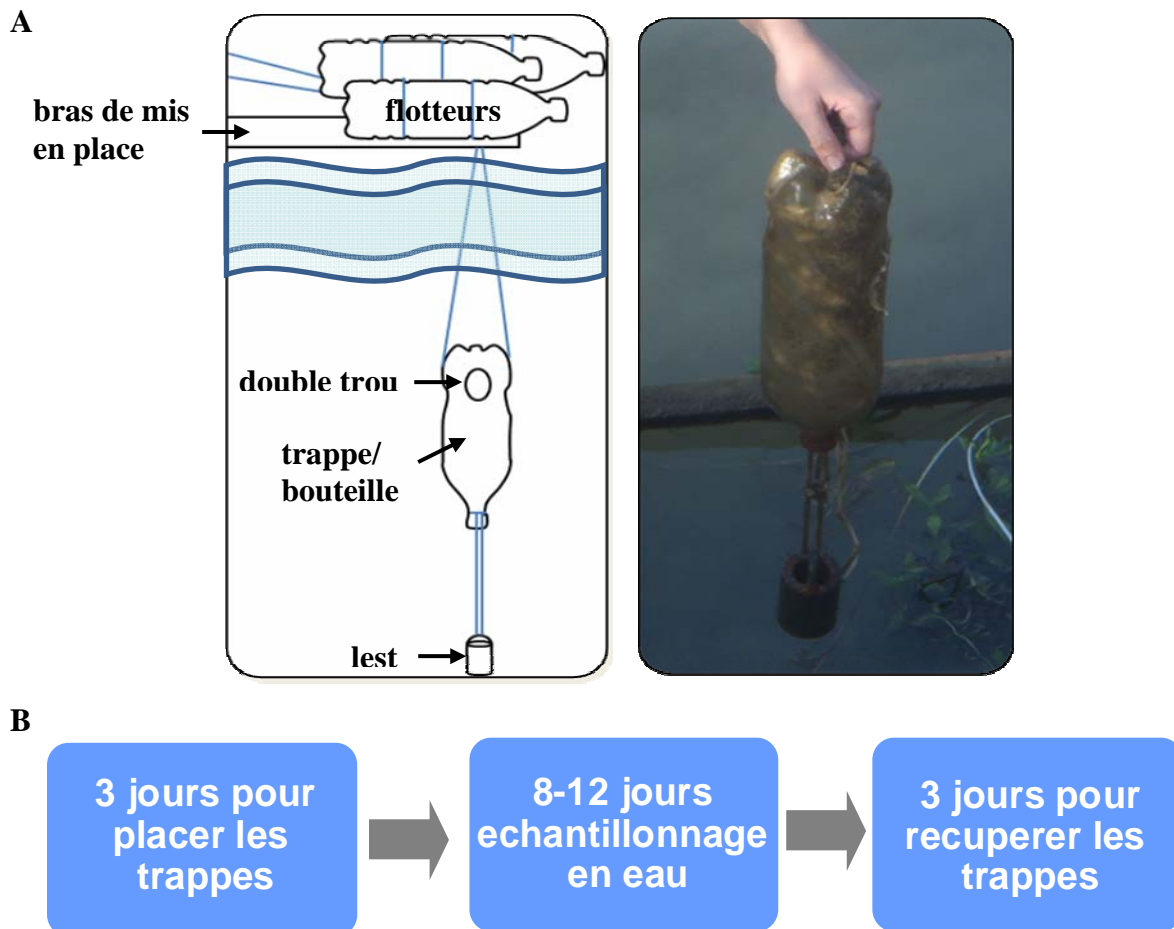


Fig. 3. A) Schéma des trappes à sédiment pour les prélèvements des MES et B) organisation des prélèvements mensuels.

Suite aux prélèvements de terrain, les échantillons sont transportés à froid ($\sim 4^{\circ}\text{C}$) au laboratoire pour être traités dans les plus brefs délais. Le traitement consiste en une décantation puis filtration de la fraction fluide, congélation et lyophilisation. Le sédiment sec prélevé à chaque site est pesé avec une précision de $d = 0,001 \text{ g}$. Un peu plus de 200 échantillons ont été prélevés au total pendant la période concernée.

Résultats magnétiques

Les sédiments secs des MES sont ensuite utilisés pour les mesures d'hystérésis magnétique dont la technique d'analyse est détaillée dans *Franke et al. (2009)*. Comme déjà évoqué dans *Franke et al. (2011)*, la mesure du magnétisme environnemental constitue un outil performant permettant d'obtenir des informations sur la fraction des oxydes de fer présents dans des échantillons de sédiment à composition complexe. Ainsi, le paramètre de rémanence magnétique d'un échantillon est directement proportionnel à la concentration des particules (ferro)magnétiques d'un échantillon. Cette mesure peut dès lors être utilisée comme indicateur de la pollution métallique des matières en suspension d'un système fluvial, et a minima de celle portée par les oxydes de fer.

Les premiers résultats de 2012 montrent différentes influences spatiales et temporelles (saisonniers) dans les propriétés de la fraction ferrugineuse/métallique des MES en fonction des différents confluent et des sources potentielles des particules (détritiques, biogènes, anthropiques ; *Konecny, 2012*).

Les analyses d'hystérésis magnétiques effectuées jusqu'à maintenant montrent qu'il y a une tendance générale dans la concentration de la fraction métallique à augmenter 'en palier' de l'amont vers l'aval en fonction de la contribution des différents affluents (par exemple la confluence de la Seine avec le Loing et l'Yonne entre les sites de Jaulnes et Thomery) mais surtout en se rapprochant de l'agglomération parisienne (site de Draveil). La valeur maximale de la concentration magnétique est très souvent trouvée à Bougival et les valeurs diminuent ensuite de nouveau vers les sites d'Andresy/Denouval puis Amfreville. Cette tendance générale est comparable à celle observée à partir des premières analyses sur les échantillons d'été 2001 (Tessier, 2003) discutées en détail dans Franke *et al.* (2009).

En regardant les valeurs par rapport aux différentes saisons, on remarque des 'groupements' entre les mois de sept 2011-oct 2011-nov 2011-jan 2012, fort en concentration, et fev-mars-mai 2012 de concentration plus faible. Les valeurs de juin-juil-oct 2012 reprennent la tendance en augmentation vers les fortes valeurs observées en automne 2011.

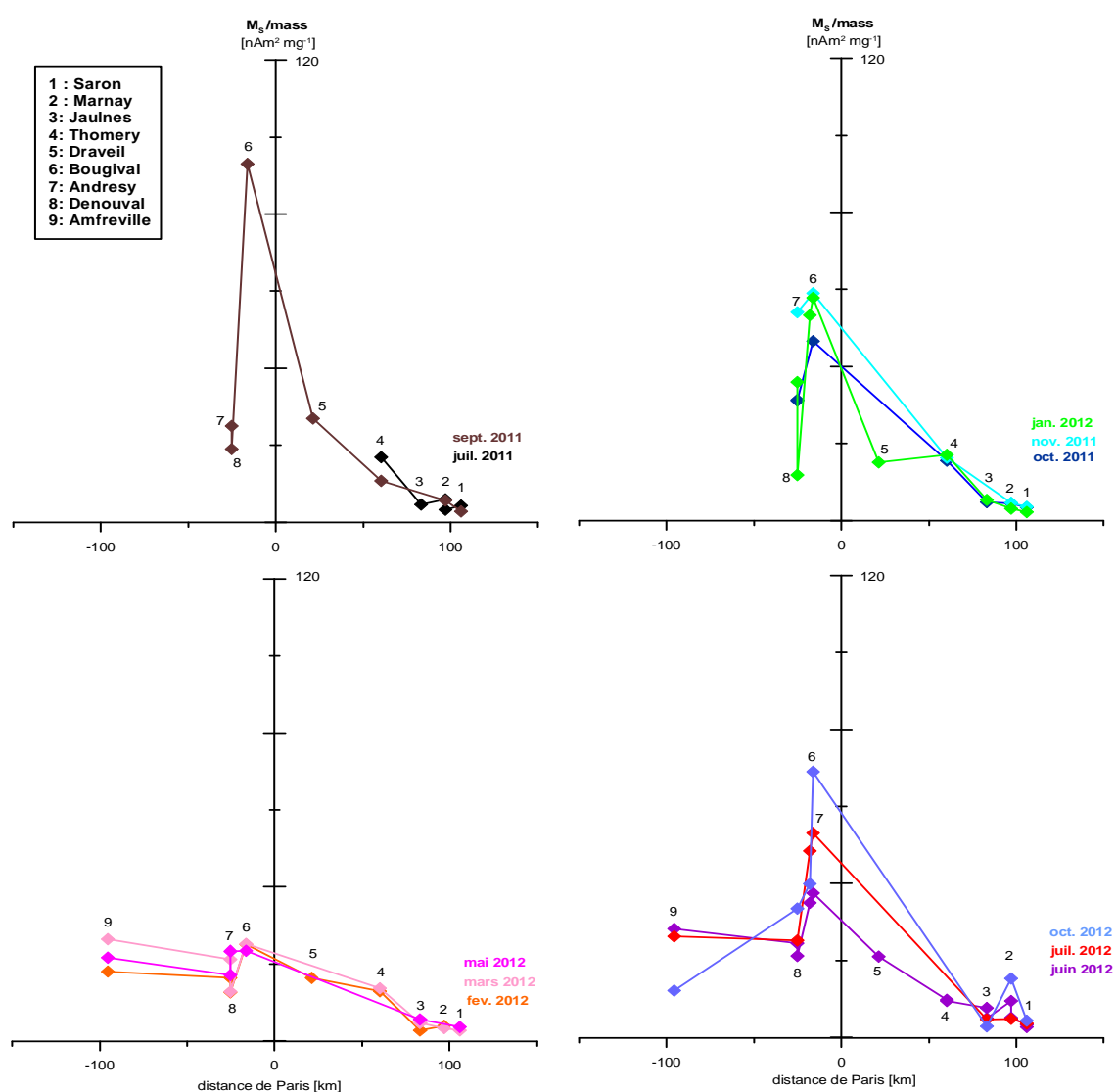


Fig. 4. Aimantation à saturation (M_s) = traceur de la concentration magnétique, vs. distance de Paris ; les différentes couleurs indiquent le mois du prélèvement (voir légende), les chiffres correspondent aux sites en distance par rapport à Paris (mis à 0 km ; voir légende).

Toujours en gardant la tendance générale, on remarque aussi que le transect à l'amont entre Saron et Jaulnes ne semble pas varier en fonction des saisons. Progressivement vers l'aval, de Thomery via Draveil jusqu'à Bougival, l'amplitude des variations saisonnières augmente d'un site à l'autre. Ces tendances sont certainement influencées au moins en partie par des paramètres comme le débit de la Seine, les conditions météo etc. Nous allons maintenant intégrer ces influences dans la suite de cette étude, ainsi que les événements locaux, comme les retombées aériennes, les ruissellements et les largages des retenues de la ville de Paris (par exemple proche du site de Bougival). Ceci peut en représenter une source non-négligeable d'(hydr)oxydes de fer qui est capable de créer des pics plus ou moins importants selon les moments de prélèvements.

Le paramètre de taille de grain magnétique est un bon indicateur de l'apport anthropique car les particules magnétiques de cette origine sont d'une manière générale de plus grande taille que les particules d'origine détritrique ou biogénique.

La taille des grains magnétiques, à partir des paramètres d'hystérésis est abordée par le rapport de l'aimantation rémanente à saturation par l'aimantation à saturation (M_r/M_s) versus le rapport des forces coercitives (H_{cr}/H_c).

Sur le diagramme de la Figure 5, on observe une assez large distribution des points le long d'une hyperbole caractéristique de la magnétite. Les points qui illustrent la taille moyenne des grains de magnétite à chaque site sont distribués entre des pseudo-mono domaines (PSD) assez grossiers (quelques microns) et les multi-domaines (MD ; $>10 \mu\text{m}$).

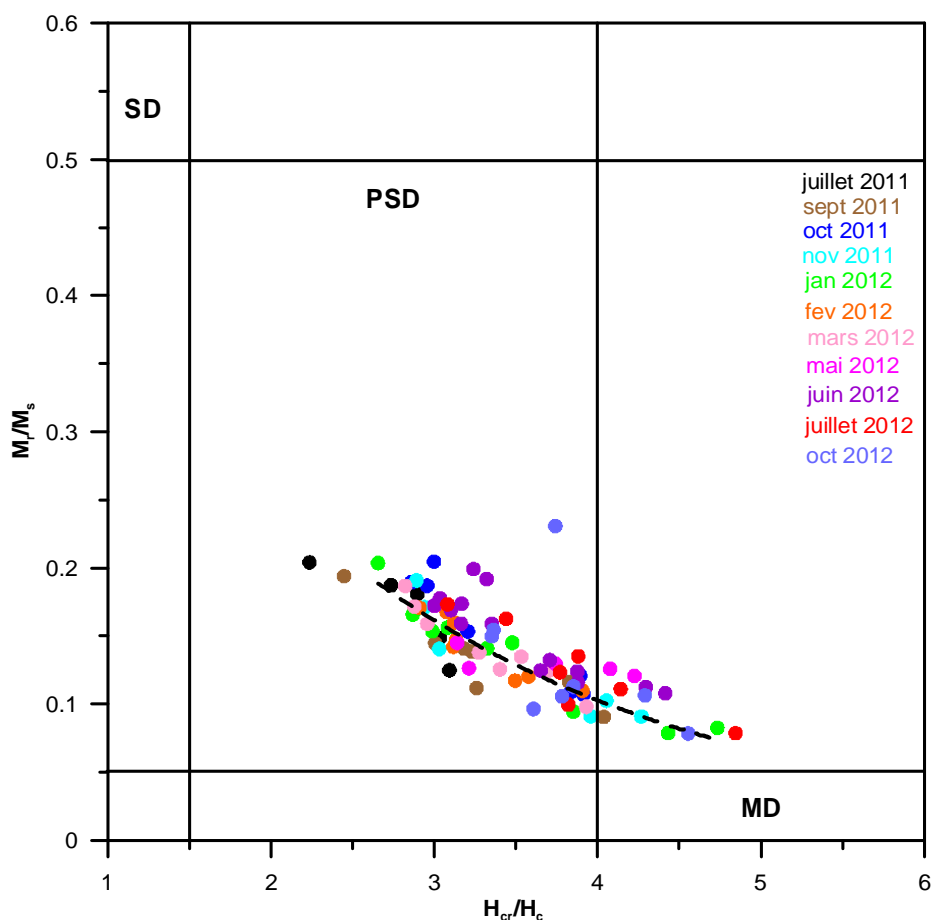


Fig. 5. Diagramme dit « Day Plot » qui montre les données expérimentales par rapport aux différents types de domaines magnétiques, SD = mono-domaine, PSD = pseudo-mono-domaine, MD = multi-domaine (d'après Day *et al.*, 1977).

Sur un tel diagramme, les particules d'origine clairement anthropiques seront MD et les particules biogéniques produites par les bactéries magnéto-tactiques sont spécifiquement de nature mono-domaine (SD). Les particules naturelles d'origine détritrique peuvent représenter toute la gamme intermédiaire des PSD, selon leur nature spécifique (altération des sols plutôt fine, altération des roches plutôt grossière).

Puisqu'il s'agit d'un rapport, ce paramètre n'est absolument pas sensible aux effets de dilution ou autre. Un rapport M_r/M_s élevé illustre des grains fins.

Lorsqu'on reporte l'un des deux rapports en fonction de la distance géographique (M_r/M_s sur la Fig. 6), on observe que les sites les plus en amont contiennent en moyenne les grains les plus fins par contraste avec les points de Draveil et Bougival qui sont dans ou proches du champ des MD. Cette observation de répartition selon les sites est nouvelle par rapport aux données des études antérieures (comparer à Fig. 3 dans *Franke et al., 2009*) et certainement liée au jeu de données plus complet spatialement et temporellement.

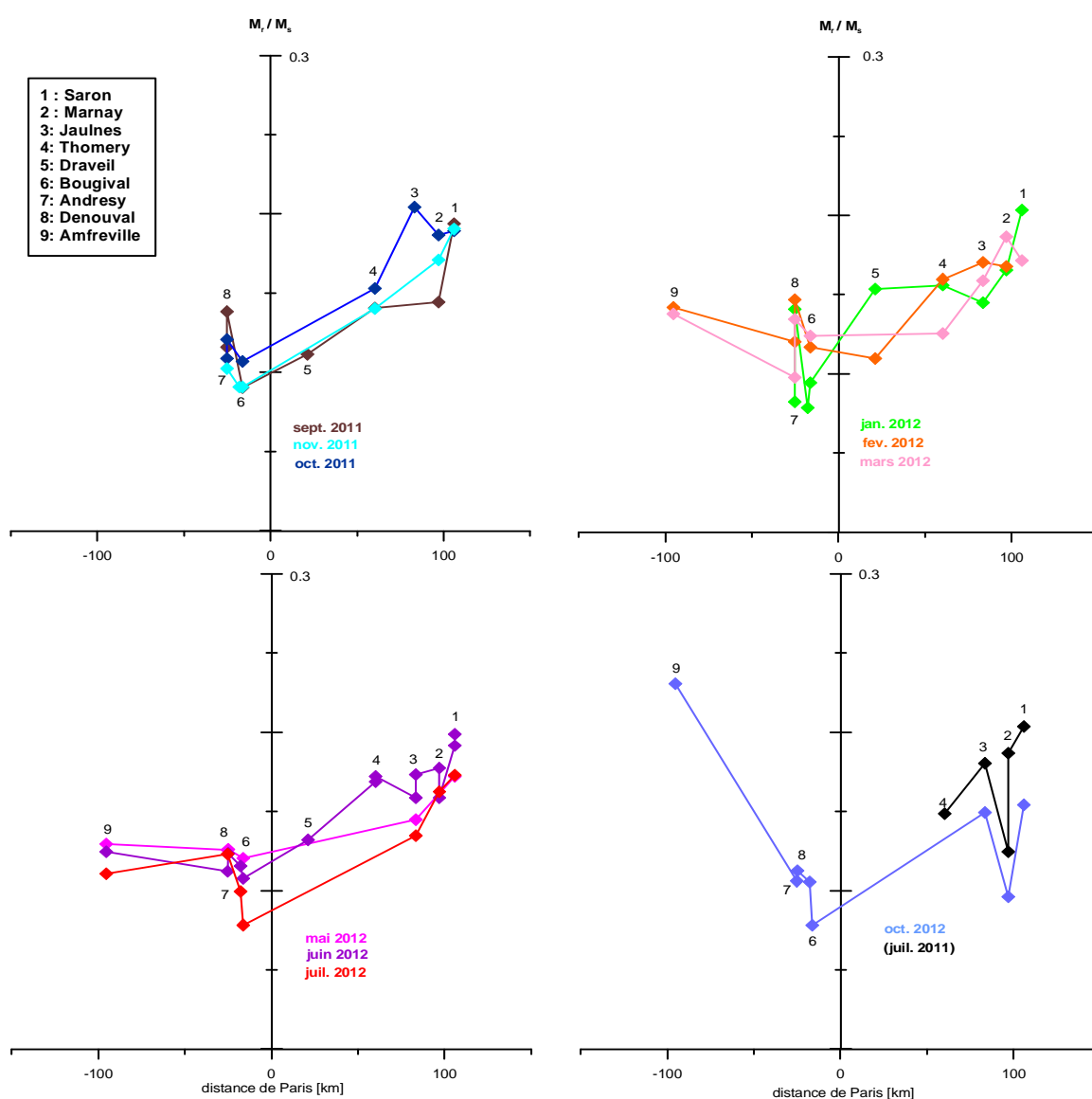


Fig. 6. Rapport de l'aimantation rémanente à saturation et de l'aimantation à saturation (M_r/M_s), traceur de la taille des grains de magnétite, vs. distance de Paris ; les différentes couleurs indiquent le mois du prélèvement (voir légende), les chiffres correspondent aux sites (voir légende).

Comme nous l'avons noté ci-dessus, il s'agit ici de la taille moyenne des grains dans un échantillon. Nous procéderons à des analyses plus fines pour déterminer si tout ou partie des points résulte d'un mélange entre différentes proportions de « end-members » fins et grossiers.

Prochainement, un traitement de déconvolution du signal magnétique de taille de grain et de la concentration sera appliqué aux analyses magnétiques pour remonter à la signature de la fraction des nanoparticules versus les microparticules ainsi qu'au spectre détaillé de coercivité magnétique et à la nature des particules (biogéniques, détritiques et anthropiques) qui module ces paramètres.

Résultats microscopiques

Pour pouvoir analyser la fraction magnétique/métallique au microscope électronique à balayage (MEB) il faut d'abord effectuer une extraction des particules concernées. Celle-ci est réalisée par une méthode d'extraction de mise en suspension en utilisant un 'doigt magnétique' décrit par *von Dobeneck (1985)*. Cette méthode permet de récupérer de manière représentative la fraction particulaire la plus fine.

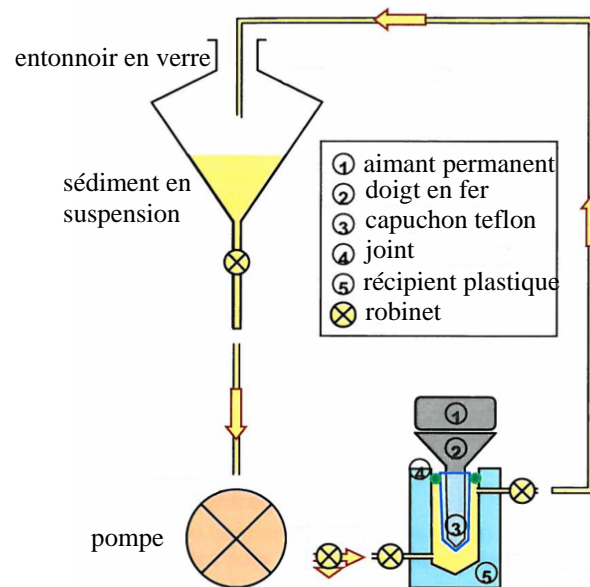


Fig. 7. Cycle d'extraction magnétique d'après *von Dobeneck (1985)*.

Les premières analyses au MEB ont été d'abord ciblées sur deux échantillons « tests » prélevés en août 2011 et mettent en comparaison le site de Bougival à l'aval de Paris et le site de Marnay très à l'amont de la Seine. Ces résultats confirment bien la présence des particules métalliques d'origine anthropique pour le site de Bougival ainsi qu'un signal de « bruit de fond détritique » pour le site rural de Marnay (Fig. 8).

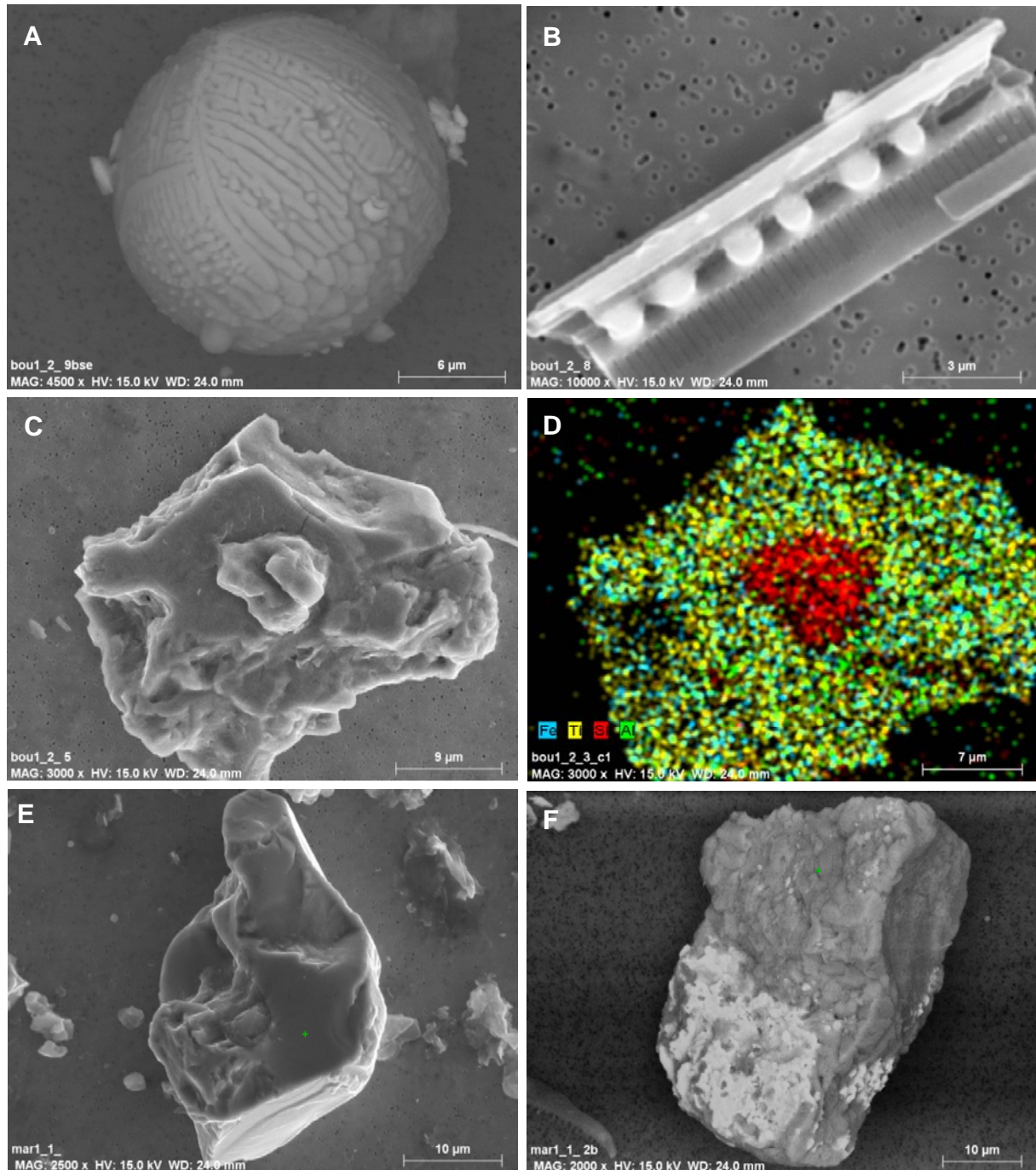


Fig. 8. Micrographes obtenue au MEB, A) sphérule anthropique, contient du Si, O, Fe et Mg, site de Bougival 08/11, mode électrons rétrodiffusés ; B) particule anthropique 'type semi-conducteur', composition de Si, O et Fe, site de Bougival 08/11, mode électrons secondaires ; C) particule(s) détritique(s), site de Bougival 08/11, mode électrons secondaires ; D) même particule que C en cartographie X des éléments Fe (bleu), Ti (jaune), Si (rouge) et Al (vert) ; E) particule détritique (titanomagnétite) contient du Ti, Fe, O et Mg, site de Marnay 08/11, mode électrons secondaires ; F) particule détritique granuleux (silicate = partie en haut gris foncé, contient du Si, Al, O, K, Ca et Fe avec titanomagnétite = partie en bas gris clair contient du Ti, Fe, O), site de Marnay 08/11, mode électrons rétrodiffusés.

Perspectives

Dans la suite du projet nous allons continuer l'étude des échantillons correspondants à ces campagnes géographiquement étendues et régulières dans le temps. En parallèle des résultats obtenus pour étudier les variations à plus long terme, nous allons nous focaliser plus précisément sur des sites cibles afin de comprendre les influences à plus court terme, comme la dynamique hydrologique, les événements météorologiques et la gestion humaine du fleuve.

Un site en amont (proche de Fontainebleau) et un site en aval de Paris (Bougival, site largement étudié au sein du PIREN-Seine) feront l'objet de ces études ponctuelles. Ces deux sites font partie de ceux investigués en 2011 et 2012. Des tests de qualité/cohérence des résultats seront effectués pour estimer l'influence de la géométrie de la rivière au site, de la profondeur d'eau et du temps d'intégration du prélèvement. Les échantillonnages des MES seront complétés par des sédiments du fond et/ou de la plaine alluviale pour les sites cibles et en coordination avec les campagnes de prélèvements dans le cadre du programme PIREN Seine.

Remerciements

Nous remercions cordialement toutes les collègues de VNF subdivisions de Nogent-sur-Seine (Seine amont), VNF subdivision de Melun, VNF subdivision de Paris aval, VNF subdivision de Pontoise et VNF subdivision d'Amfreville ainsi que les collègues du SiVOA (syndicat mixte de la vallée de l'Orge Aval), de la DDT Montargis, du Club de Voile de Port des Malades et D. Gateuille, O. Evrard et C. Wandres (tous LSCE) pour leur soutien pendant les nombreuses campagnes de prélèvement. Sans leur aide ce travail n'aurait pas été possible. Nous remercions également M. Audiguier et Y. Habaoui (tous Mines ParisTech) pour leur aide avec les analyses MEB. Merci à J. Roselly-Benoit (Mines ParisTech) pour la construction et l'approvisionnement des nombreuses trappes à sédiment. Ce projet est financé par le programme PIREN Seine.

Références :

- Day, R., Fuller, M.D., Schmidt, V.A., 1977. Hysteresis properties of titanomagnetites: Grain size and composition dependence, *Phys. Earth Planet. Inter.*, 13, 260-267.
- Franke, C., Kissel, C., Robin, E., Bonté, P., and Lagroix, F., 2008. Provenance et devenir des polluants métalliques dans le bassin versant de la Seine: Apport de la mineralogy magnétique, programme PIREN-Seine, rapport annuel 2008.
- Franke, C., Kissel, C., Robin, E., Bonté, P., and Lagroix, F., 2009. Magnetic particle characterization in the Seine river system: Implications for the determination of natural versus anthropogenic input, *Geochem. Geophys. Geosyst.*, 10, Q08Z05, doi:10.1029/2009GC002544.
- Franke, C., Baati, S., Evrard O., Kissel, C., Audiguier, M., Ayrault, S., Bonté, P., 2011. Variabilité saisonnière de la fraction magnétique (métallique) des matières en suspension dans le bassin versant de la Seine, programme PIREN-Seine, rapport annuel 2010.
- Gateuille, D., Evrard, O., Lefevre, I., Moreau-Guigon, E., Alliot, F., Chevreuil, M., Mouchel, J.-M., 2012. Contamination du bassin de la Seine par les HAP : Mise en place d'une étude des stocks et des transferts sur deux sous-bassins versants, programme PIREN-Seine, rapport annuel 2011.

- Kayvanstah, D., Isambert, A. Franke, C., 2013. Caractérisation des nanoparticules métalliques dans la Seine, Colloque du Paléomagnétisme 2013, IPGP, Paris.
- Konecny, L. 2012, Characterization of metallic pollutants in the Seine River: Dynamic of oxido-reduction cycle of iron - Caractérisation des polluants métalliques en Seine: Dynamique des cycles oxydoréducteurs du fer, rapport technique, No. R120830LKON, Centre de Géosciences, Ecole des Mines de Paris, Fontainebleau, France, 41 p.
- Isambert et al. 2007, Transmission electron microscopy study of magnetites in a freshwater population of magnetotactic bacteria, Am. Min. doi: 10.2138/am.2007.2278
- Tessier, L., 2003. Transport et caractérisation des matières en suspension dans le bassin versant de la Seine : Identification des signatures naturelles et anthropiques. Thèse doctorale, 344 p., Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, Paris.
- von Dobeneck, T. 1985. Gesteinsmagnetische Untersuchungen an Tiefseesedimenten des Südatlantiks, Master thesis, Ludwig Maximilians Universität München.

Annexe

Tab. 1. Liste complète des sites de prélèvements de MES entre juin 2011 et novembre 2012 (sauf autre indication donnée en bas du tableau), les rivières, la durée moyenne d'intégration des trappes à sédiment, le type d'échantillonnage et leur position par rapport à Paris.

Nom du site	Rivière	Temps moyen d'intégration [jours]	Prélèv. fraction métallique	Prélèv. matière organique	Distance de Paris [km]
Paris					0
Amfreville	Seine	10	x	-	-95,50
Pontoise	Oise	10	x	-	-27,62
Andresy	Seine	10	x	-	-25,21
Denouval	Seine	10	x	-	-25,11
Bugival Pointe	Seine	10	x	-	-17,95
Bugival VNF	Seine	10	x	-	-16,27
Viry-Chatillon	Orge	10	x	x	19,89
Draveil	Seine	10	x	x	21,22
Thomery	Seine	10	x	x	60,25
St. Mammes	Loing	10	x	x	62,97
Cannes-Ecluse	Yonne	10	x	x	71,54
Jaulnes	Seine	10	x	x	83,26
Marnay	Seine	10	x	x	97,05
Saron	Aube	10	x	x	106,00
Trilbardou*	Marne	30	x	x	34,48
Conde*	Marne	30	x	x	35,61
Montry*	Grand Morin	30	x	x	35,67
Le Theil**	Grand Morin	30	x	x	55,96
Couvrot**	Marne	30	x	x	163,21
Vitry- Marne**	Marne	30	x	x	164,16
Vitry- Saulx**	Marne	30	x	x	165,23
Morley**	Marne	30	x	x	216,13

* prélèvements effectués entre mai 2011 et mai 2012 par D.Gateuille et O.Evrard (LSCE)

prélèvements abandonnés à partir du juin 2012