

Variabilité saisonnière de la fraction magnétique (métallique) des matières en suspension dans le bassin versant de la Seine

Christine Franke^{1*}, Selma Baati², Olivier Evrard³, Catherine Kissel³, Martine Audiguier¹,
Sophie Ayrault³, Philippe Bonté³,

¹ Mines-ParisTech, Centre des Géosciences, 35 rue Saint-Honoré, 77305 Fontainebleau Cedex, France

² Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, 77455 Marne la Vallée Cedex, France

³ Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement, CEA-CNRS-UVSQ, IPSL, Campus du CNRS, Bâtiment 12, Avenue de la Terrasse, 91198 Gif-sur-Yvette Cedex, France

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

1. Introduction

Des études récentes ont montré que la fraction magnétique (métallique) des matières en suspension des eaux de la Seine (Fig. 1) pouvait être décrite de façon assez complète en utilisant des techniques du magnétisme environnemental combinées avec la microscopie électronique à balayage (MEB ; Franke *et al.* 2009a & 2009b). Une première étude a été menée sur des échantillons prélevés au cours de l'été 2001 (Tessier *et Bonté*, 2002 ; Tessier, 2003).

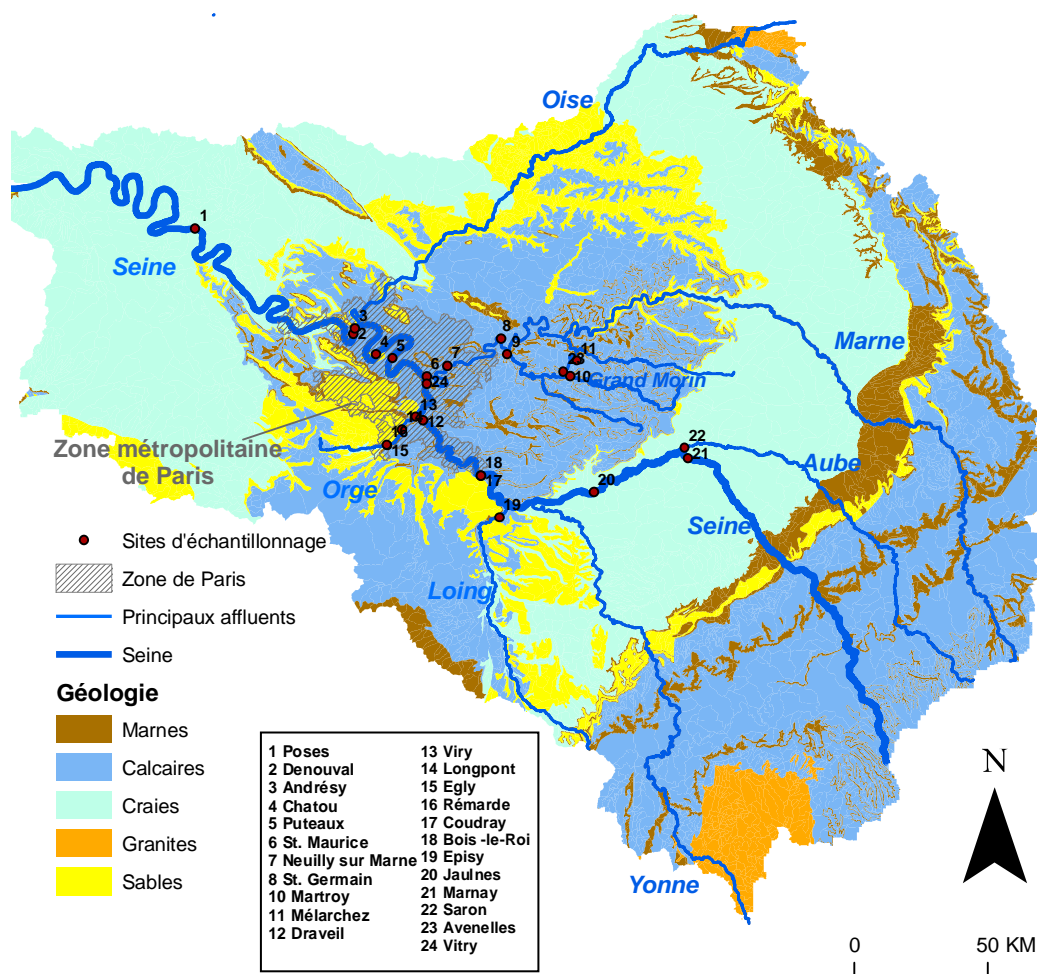


Figure 1 : Localisation des sites de prélèvements dans le bassin versant de la Seine.

La présente étude, qui a fait l'objet d'un stage de Master 2 (Baati, 2010), a utilisé la même combinaison de techniques de magnétisme et de microscopie et elle l'a appliquée à d'autres échantillons prélevés au cours de l'hiver des années 2000 et 2001 (Tessier et Bonté, 2002 ; Tessier, 2003). Cette étude vise à vérifier la possible variabilité des résultats liée aux changements saisonniers.

2. Résultats principaux

2.1. Nature des particules

L'analyse détaillée des particules de la fraction magnétique (métallique) des échantillons de l'été 2001 par microscopie électronique à balayage (MEB) et leur comptage (semi-)quantitatif (Robin et al., 1991 ; Robin et al., 2003) ont permis de distinguer différentes classes de particules et de conclure quant à leur origine naturelle ou anthropique. Six classes de particules (Fig. 2) ont ainsi pu être définies :

- les oxydes de fer pur (Fe)
- les oxydes de fer riche en magnésium (Mg)
- les oxydes de fer riche en titane (Ti)
- les oxydes de fer riches en manganèse (Mn)
- les oxydes de fer riche en chrome (Cr)
- les oxydes de fer riche en antimoine (Sb)

Certains types de particules sont typiquement générés par des processus industriels, comme la combustion industrielle, ou par le transport (voitures, bateaux, trains, etc.). Ceux-ci sont souvent présents sous forme de sphérules peu cristallines, soit en tant qu'oxydes de fer pur, soit avec une contribution plus au moins importante d'autres métaux, comme l'antimoine (Fig. 2C), le chrome (Fig. 2E) ou présentant des inclusions de magnésioferrite (Fig. 2D). D'autres particules sont présentes sous forme de scories (Fig. 2F), qui constituent des produits typiques de l'industrie métallurgique.

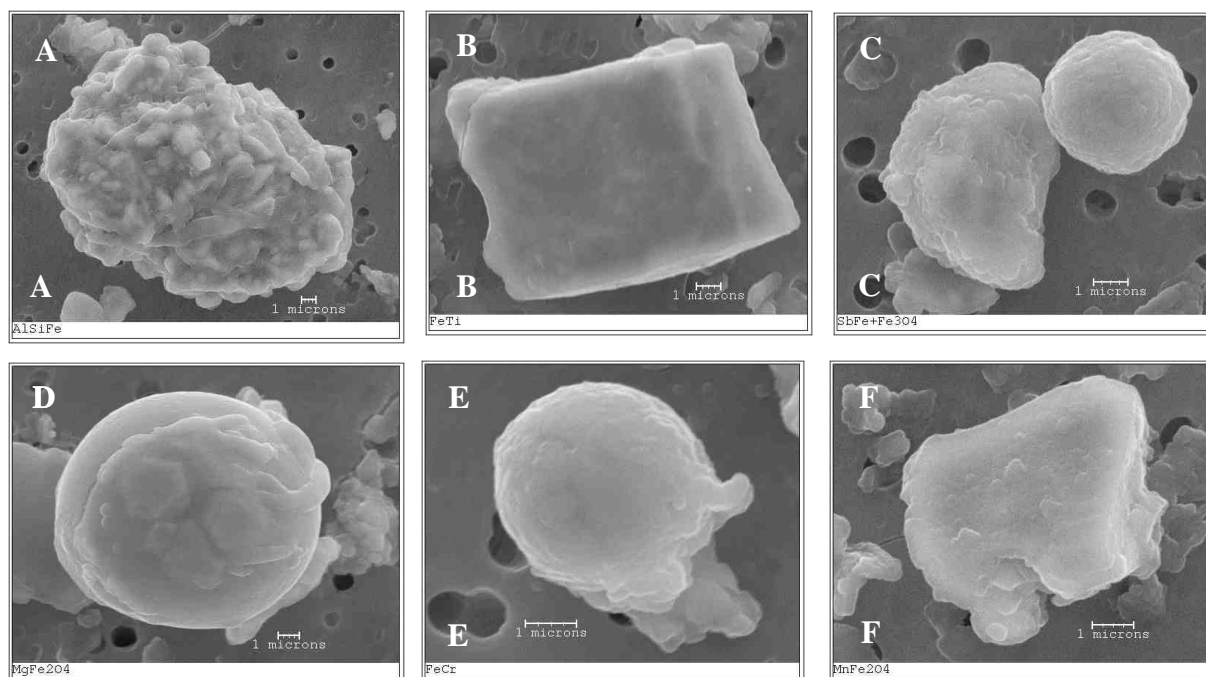


Figure 2. Aspect et composition des différentes particules définies pour les échantillons de l'été 2001 (d'après Franke et al., 2009) : (A) agglomérat d'oxydes de fer pur, (B) oxyde de fer riche en titane d'origine détritique, (C) particules anthropiques d'oxyde de fer riche en antimoine (à droite) avec une sphérule de fer (à gauche), (D) sphérule anthropique d'oxyde de fer riche en magnésium, (E) sphérule anthropique d'oxyde de fer riche en chrome, (F) scorie d'oxyde de fer riche en manganèse.

Cependant, on retrouve aussi des particules d'origine naturelle dans la classe des particules d'oxyde de fer pur. Celles-ci sont générées par l'abrasion/altération naturelle des roches et du sol. La magnétite détritique, l'hématite et la goethite constituent des minéraux représentatifs de ces processus (Fig. 2A). Lorsqu'on les compare avec les particules d'origine anthropique, on observe que les particules naturelles présentent une granulométrie plus fine.

L'analyse des échantillons de l'hiver 2001 au MEB montre qu'ils contiennent des particules appartenant aux trois premières classes (oxydes de fer pur, riches en Mg ou riches en Ti) mais qu'on n'y observe en revanche aucune particule riche en Mn, Cr ou Sb (Fig. 3).

Une subdivision des particules d'oxydes de fer pur a été possible pour les échantillons de la saison hivernale, car il semble que les particules de grande taille (quelques dizaines à centaines des microns ; Fig. 3G) présentent une pellicule de dépôts silicatés en surface tandis que les particules de plus petite taille (quelques microns ; Fig. 3E+F) sont associées à des agglomérats des minéraux silicatés (argiles).

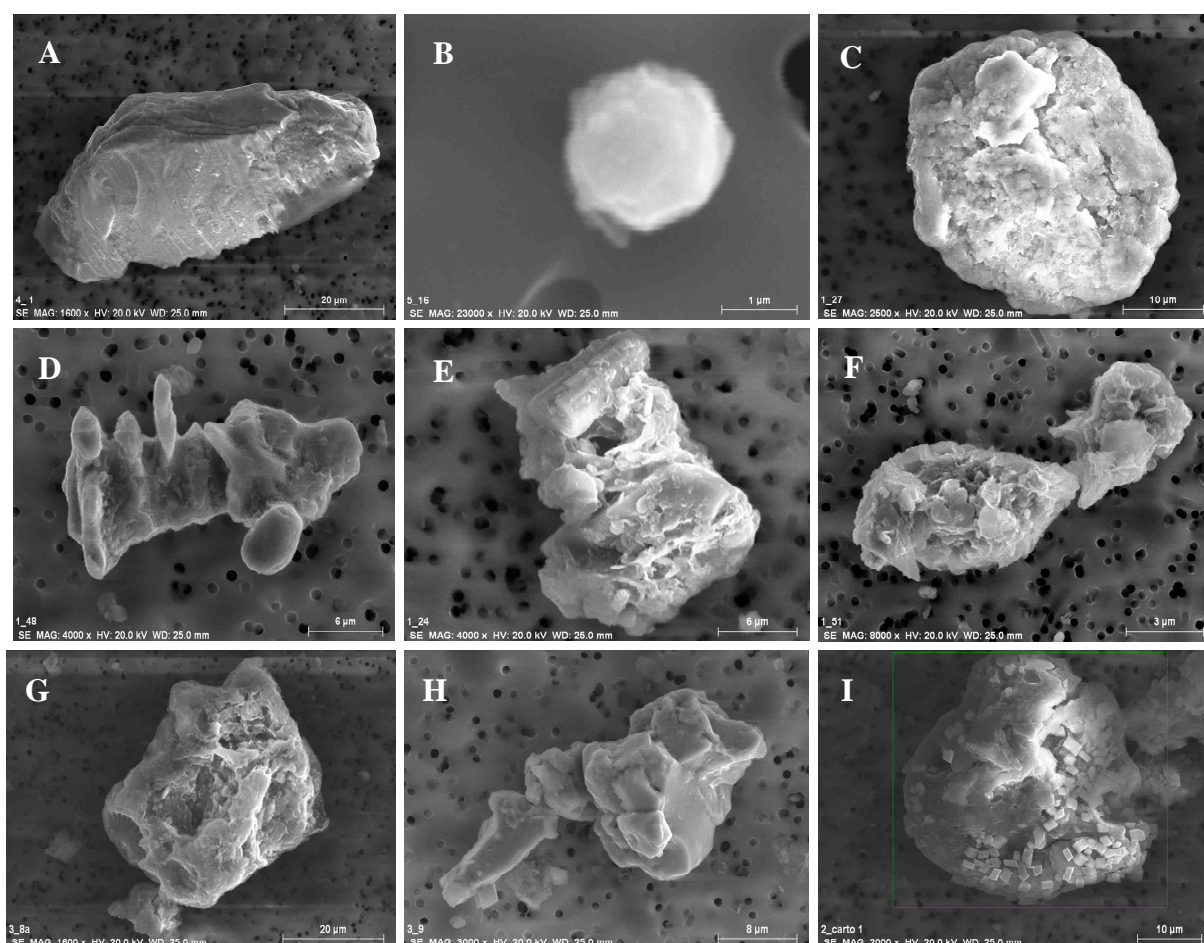


Figure 3. Particules identifiées par les analyses au MEB pour les échantillons de l'hiver 2001 : (A) oxyde de fer pur d'origine détritique, (B) sphérule anthropique d'oxyde de fer, (C+D) particules anthropiques de scories d'oxydes de fer, (E+F) agglomérats de silicates (minéraux argileux) avec des particules d'oxyde de fer de différentes petites tailles, (G) particule grossière d'oxyde de fer avec des dépôts silicatés en surface, (H) particules d'oxyde de fer riche en Mg, (I) sphérule de silicate (anthropique) associée à de petites particules d'oxyde de fer et des cristaux idiomorphes de calcite.

2.2. Variabilité spatiale de la fraction magnétique (métallique)

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, et donc métalliques, 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.

Dans le bassin versant de la Seine, nos mesures montrent que la concentration de la fraction magnétique (métallique) augmente de l’amont vers l’aval. Cette augmentation a été observée aussi bien pour les échantillons prélevés durant l’été 2001 (*Franke et al.*, 2009a) que pour les échantillons prélevés durant l’hiver 2000 et 2001 (*Baati*, 2010). La Figure 4 montre que les concentrations magnétiques augmentent presque linéairement de l’amont vers l’aval.

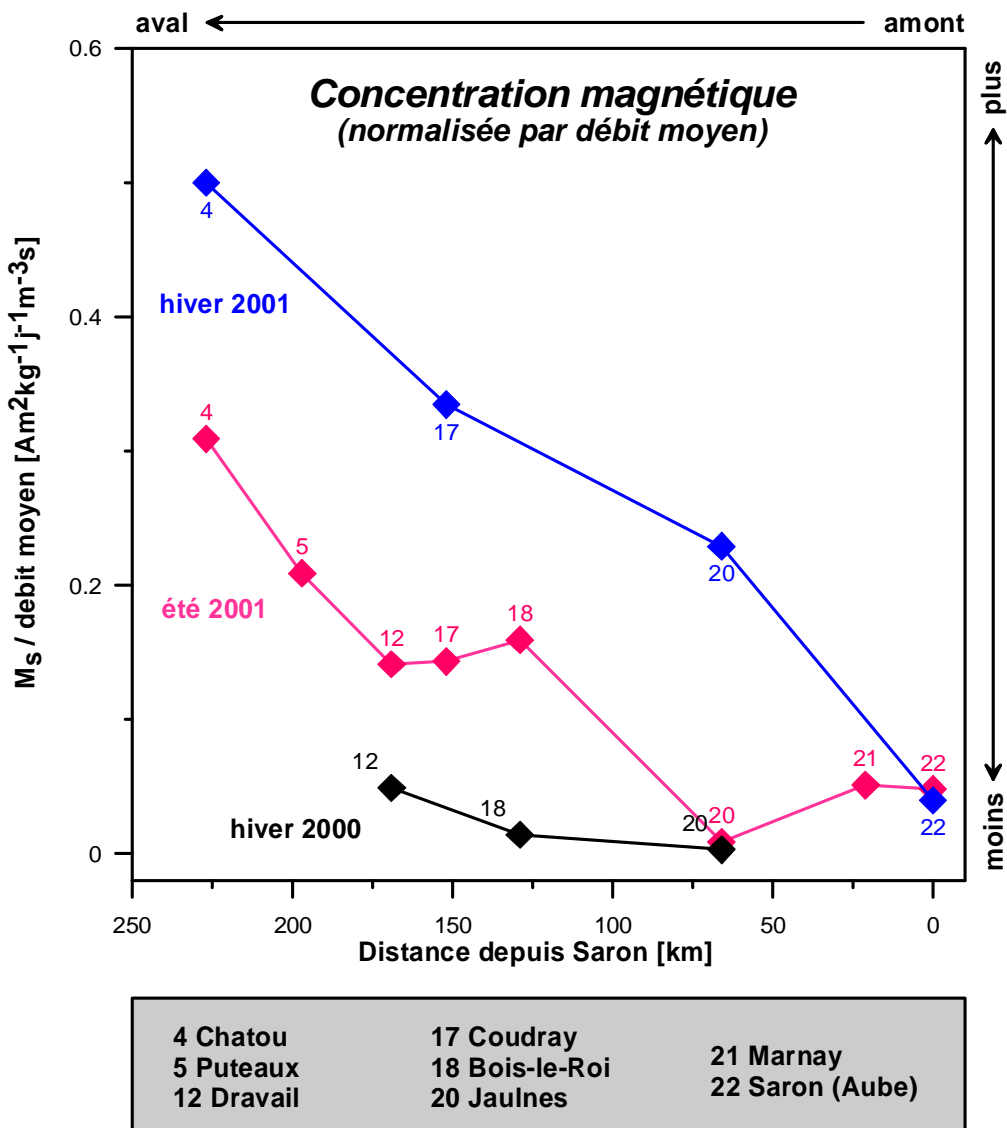


Figure 4 : Profil de la concentration magnétique le long de la Seine, les différentes couleurs correspondent aux différentes saisons, noir : échantillons de l’hiver 2000, rouge : échantillons de l’été 2001, bleu : échantillons de l’hiver 2001.

2.3. Variabilité saisonnière de la fraction magnétique (métallique)

Bien que la tendance de la concentration en particules magnétiques augmente de l'amont vers l'aval quelle que soit la saison, l'ampleur de cette tendance varie fortement d'une saison à l'autre : elle augmente de l'hiver 2000 à l'hiver 2001 et ceci dans des proportions très importantes (d'un facteur proche de 5 ; Fig. 4).

Plusieurs effets peuvent être invoqués pour expliquer cette variabilité saisonnière : elle peut être due à une variation réelle du nombre de particules magnétiques ou, au contraire, être influencée par la variation du débit du fleuve.

Pour tester ces deux hypothèses, on a effectué une normalisation des données par le débit du fleuve mesuré au moment des prélèvements des échantillons. La normalisation ne modifie pas les tendances des courbes de la concentration magnétique, ce qui montre qu'il ne s'agit pas d'un effet de dilution, mais bien d'une augmentation absolue du nombre de particules magnétiques.

On pourrait aussi penser à un lessivage des particules des berges lors de fortes crues après une période de débit plus faible. Cependant, les prélèvements correspondent à des périodes où les débits se sont maintenus à un niveau élevé pendant plusieurs semaines. Il reste donc à clarifier s'il s'agit d'une augmentation de l'apport d'une pollution anthropique (par exemple par des nouvelles sources) ou d'un effet géochimique (par l'altération saisonnière de la minéralogie magnétique) ? Une autre potentielle 'source' des particules sont les sédiments du fond de la rivière car une fois piégés dans les dépôts sédimentaires, ils peuvent être relargués par la remobilisation des changements des courants, des bateaux ou du dragage des vases du fond, etc., ils forment un risque potentiel de pollution. Alors concernant l'augmentation absolue du nombre de particules magnétiques il s'agit probablement de la combinaison de ces trois processus.

Une comparaison de l'abondance de tous les types de particules observés pendant l'été et l'hiver 2001 est présentée à la Figure 5. Les oxydes de fer pur représentent la classe de particules dominantes, aussi bien en été qu'en hiver. En revanche, en raison de la subdivision pour les échantillons d'hiver, on peut observer une augmentation à proximité de Paris de la présence d'agglomérats argileux qui contiennent de fines particules d'oxyde de fer.

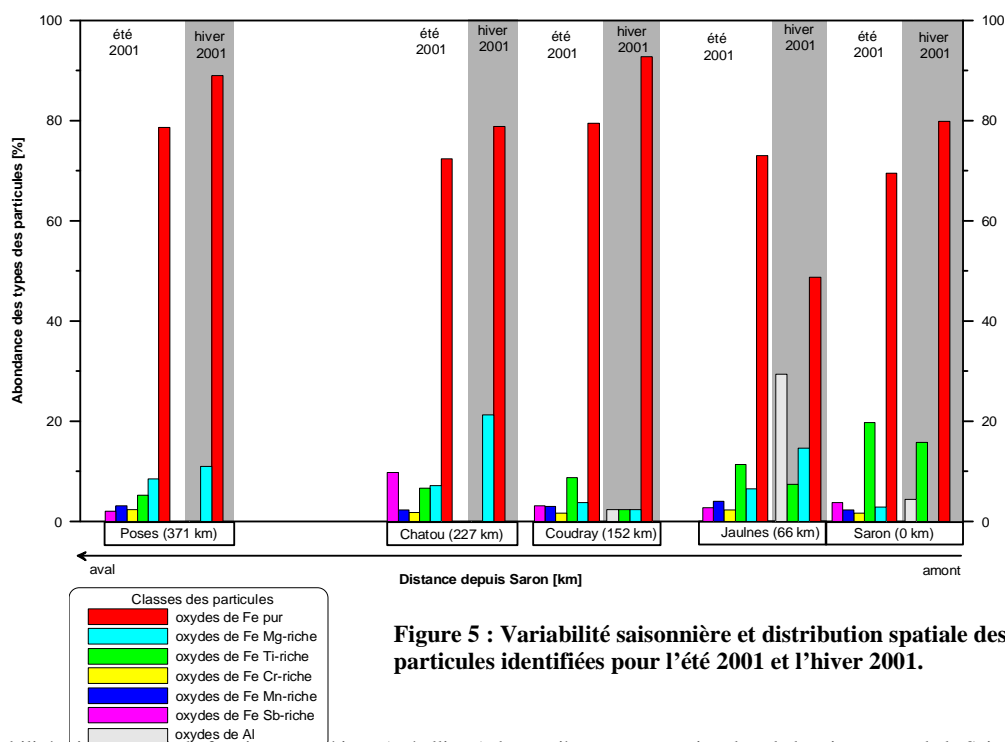


Figure 5 : Variabilité saisonnière et distribution spatiale des types des particules identifiées pour l'été 2001 et l'hiver 2001.

La teneur en oxydes de fer riches en titane peut être considérée comme une sorte de bruit de fond naturel, car ces particules présentent une origine exclusivement détritique, résultant de l'abrasion/altération naturelle des roches (titanomagnétites, hémioilmenites, etc.). Pendant l'été 2001, on observe une diminution de la teneur en oxydes de fer riche en titane de l'amont à l'aval de la Seine. On observe une tendance similaire pendant l'hiver 2001, ce qui tend à montrer que le signal d'érosion naturel reste plus au moins constant entre les périodes comparées.

En ce qui concerne les autres classes de particules anthropiques observées pendant les deux saisons étudiées, on peut souligner la présence de particules anthropiques riches en Mg dans l'agglomération parisienne, tant en été qu'en hiver. Enfin, en ce qui concerne la taille des particules d'origine anthropique analysées, elle tend à être plus importante pour les échantillons hivernaux que pour les échantillons estivaux, ce qui peut être un effet de dissolution ou simplement d'absence de la fraction plus fine. Il faut aussi notifier que les nanoparticules sont très susceptible d'être piégés dans les agglomérats de taille plus importante formé par les argiles.

3. Perspectives

L'étude de *Baati* (2010) a montré qu'il existe des variations saisonnières tant en termes de présence que d'abondance des différentes classes des particules présentes dans la fraction magnétique (métallique) des matières en suspension (MES) transportées par la Seine. Afin de pouvoir tirer des conclusions définitives concernant ces variations saisonnières, il conviendrait de répéter ces analyses pendant plusieurs saisons successives pour les principaux points de confluence du bassin de la Seine.

De plus, les analyses réalisées dans le cadre de cette étude se sont pour l'instant concentrées sur la fraction microparticulaire des MES. Pour être complet, il faudrait également prendre en compte la fraction nanoparticulaire (< 0.5 microns), qui contient entre autres les particules authigènes produites par les bactéries magnéto-tactiques (*Isambert et al.*, 2007).

Les MES présentes dans la colonne d'eau peuvent provenir de diverses sources diffuses ou ponctuelles (ruissellement, rejets d'eaux usées, etc.). Elles peuvent aussi se déposer sur le fond des cours d'eau et être remises en suspension lors d'une augmentation du débit ou du passage de bateaux. Ce phénomène peut provoquer un relargage des métaux associés aux particules de sédiments. C'est pour cette raison qu'il est nécessaire de combiner l'analyse de sédiments de fond et celle des MES, car leur interaction est soumise aux cycles oxydo-réducteurs du système fluvial.

Ensuite la modélisation des flux particulaires peut être envisagée en utilisant les connaissances acquises sur les processus de transformation et la quantification des différents types des particules. La compréhension et quantification de certains types de particules magnétiques (hématite/goethite, magnétite naturel) vont nous permettre de développer des nouveaux paramètres outil ('fingerprint proxies/tracers') pour modéliser par exemple le têt d'érosion dans le bassin versant de la Seine.

Références :

- Baati, S., 2010. Variabilité saisonnière de la fraction métallique des matières en suspension dans le bassin versant de la Seine, Rapport de Stage de Master 2, No. S0110610SBAA, Centre de Géosciences, Ecole des Mines de Paris, Fontainebleau, France.
- Franke, C., Kissel, C., Robin, E., Bonté, P., Lacroix, F., 2009a. 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., Kissel, C., Robin, E., Bonté, P., Lagroix, F., 2009b. Provenance et devenir des polluants métalliques dans le bassin versant de la Seine : Apport de la minéralogie magnétique, programme PIREN-Seine, Rapport annuel 2008.
http://www.sisyphes.upmc.fr/piren/webfm_send/769
- Isambert, A., Menguy, N., Larquet, E., F. Guyot, F., Valet, J.-P., 2007. Transmission electron microscopy study of magnetites in a freshwater population of magnetotactic bacteria, *Am. Min.*, doi: 10.2138/am.2007.2278.
- 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, doi: 10.1016/0012-821X(91)90113-V.
- Robin, E., Rabouille, C., Martinez, G., Lefevre, I., Reyss, L., van Beek, P., Jeandel, C., 2003. Direct barite determination using SEM/EDS-ACC system: Implication for constraining barium carriers and barite preservation in marine sediments, *Mar. Chem.*, 82, 289-306, doi: 10.1016/0304-4203(03)00075-6.
- Tessier L., Bonté, P., 2002. Suspended sediment transfer in Seine river watershed, France: A strategy using fingerprinting from trace elements. In *Proceedings of Science for Water Policy (SWAP) : The Implications of the Water Framework Directive*, edited by L. Ledoux and D. Burgess, 79-99, Univ. of East Anglia, Norwich, U.K.
- 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.