

# **Enregistrement sédimentaire de la contamination métallique, comparaison de l'évolution dans le temps des teneurs en Pb, Cu et Cd en Seine-aval (pollution industrielle, agricole et urbaine) et Seine-amont (pollution agricole).**

M.-F. Le Cloarec<sup>1</sup>, Ph. Bonte<sup>1</sup>, N. D. Tran<sup>1</sup>, A. Bernollin<sup>1</sup>, Th. Desalle<sup>1</sup>, I. Lefèvre<sup>1</sup>, S. Ayraut<sup>1</sup>, J.M. Mouchel<sup>2</sup>, L. Lestel<sup>3</sup>

<sup>1</sup> LSCE, avenue de la Terrasse, 91198 Gif-sur-Yvette Cedex

<sup>2</sup>Cereve, ENPC, Champs/Marne

<sup>3</sup>CNAM, Paris

|   |   |
|---|---|
| Enregistrement sédimentaire de la contamination métallique, comparaison de l'évolution dans le temps des teneurs en Pb, Cu et Cd en Seine-aval (pollution industrielle, agricole et urbaine) et Seine-amont (pollution agricole)..... | 1 |
| 1. Introduction.....  | 1 |
| 2. Comparaison de l'évolution dans le temps des teneurs en Pb, Cu et Cd en Seine-aval et Seine-amont.....   | 2 |
| 2.1. Sites d'échantillonnage.....   | 2 |
| 2.2. Teneurs en métaux.....   | 2 |
| 2.2.1 Seine-amont : Troyes (Tr02) et lac du temple (OR2).....   | 2 |
| 2.2.2 Seine-aval : sites de Bouafles, Muids et Vézillon.....  | 3 |
| 2.3. Discussion.....  | 4 |
| 2.4. Conclusion.....  | 5 |
| 3. Evolution des teneurs en contaminants métalliques dans les sédiments du Bassin de l'Oise au cours des 50 à 100 dernières années.....   | 6 |
| 4. Bibliographie.....   | 8 |

## **1. Introduction**

Afin de reconstituer l'histoire des rejets et de vérifier la concordance des bilans de rejets estimés à partir de recherches documentaires, nous avons proposé d'analyser le signal enregistré dans les sédiments témoins des contaminations métalliques passées dans le Bassin de la Seine.

La stratégie de base d'une telle étude consiste à rechercher, à l'aval d'une source de polluants : agglomération urbaine, zone industrielle, exutoire d'un bassin versant rural ou à agriculture intensive, par exemple, des sites à sédimentation régulière, non perturbée par des opérations de dragage, de reprofilage ou des rejets locaux ou des effondrements. Les résultats obtenus sont ensuite confrontés aux analyses de sédiments non ou peu contaminés, prélevés en amont de la pollution suspectée. Il est ensuite nécessaire de dater ces sédiments ou, indirectement, d'en connaître la vitesse de sédimentation, en utilisant des outils appropriés à l'échelle de temps correspondante, pour sélectionner les carottes et les horizons dans ces carottes dont on analysera les teneurs en métaux ou autres contaminants.

Nous avons exposé dans le rapport d'activité précédent (Bonté et al., 2004) notre démarche pour le choix de sites de prélèvement, et les mesures de vitesses de sédimentation, par le <sup>137</sup>Cs et le <sup>210</sup>Pb, qui ont conforté ce choix. Les sédiments prélevés à l'amont de Paris (Orient et Troyes) permettent de remonter une période de 20 ans, ceux prélevés à l'aval (Bouafles et Muids) une période de près de 60 ans. Dans ces sédiments, les métaux ont été analysés par activation neutronique, à l'exception des Pb, Cu et Cd qui ne sont pas accessibles par cette méthode, et les résultats ont été présentés dans le rapport 2003. Nous présentons ici les mesures de Pb, Cu et Cd réalisées par spectrométrie d'absorption atomique, dans les carottes de sédiment prélevées en Seine-aval, après minéralisation.

## 2. Comparaison de l'évolution dans le temps des teneurs en Pb, Cu et Cd en Seine-aval et Seine-amont

### 2.1. Sites d'échantillonnage

En Seine-amont, les sédiments ont été échantillonnés au fond de la rivière. Nous avons obtenu de bons résultats avec deux carottes prélevées dans un canal abandonné à l'aval de la ville de Troyes, seulement alimenté par un fin filet d'eau, ainsi que sur une des carottes prélevées à l'amont de Troyes, dans le lac du Temple, lors de la dernière vidange décennale des bassins de retenue en amont de l'Aube et de la Seine. Ces carottes présentent un profil de sédimentation régulière, mais sans aller plus loin qu'une quinzaine d'années en arrière (cf rapport PIREN 2002).

En Seine-aval, les sédiments ont été prélevés en zones inondables, en dehors de la rivière, sur des bras morts qui constituent des sites de sédimentation non perturbés depuis plus de 50 ans. Nous avons choisi trois sites dans la dernière grande boucle située avant le barrage de Poses, dans laquelle se trouve la ville des Andelys. Les prélèvements ont été réalisés à l'aide d'un carottier de sol, et nous avons atteint sans problème une profondeur de plus de 90 cm pour chacune des 7 carottes prélevées, à Vézillon, Bouaffles et Muids (cf rapport PIREN 2003).

### 2.2. Teneurs en métaux

#### 2.2.1 Seine-amont : Troyes (Tr02) et lac du temple (OR2)

Les résultats ont été exposés et commentés dans le rapport d'activité 2002 et sont rappelés ici pour supporter la comparaison avec la contamination observée en Seine-aval (Bernollin et al., 2003).

La figure 1 montre les profils de contamination métallique en plomb, cuivre et cadmium pour ces deux sites considérés comme référence par rapport aux sites aval.

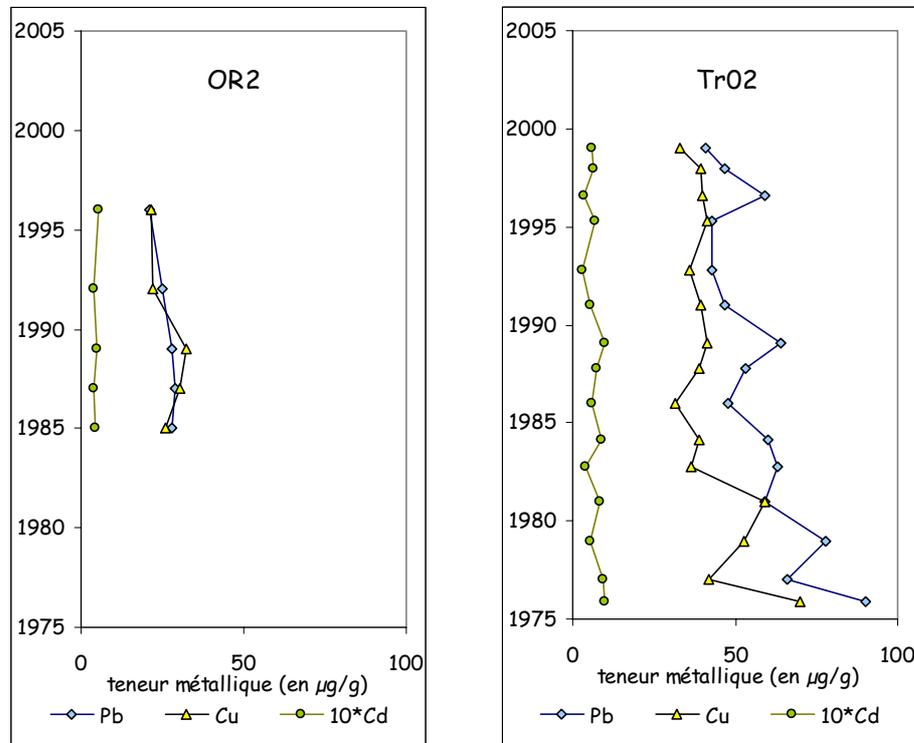


Figure 1 – Profils de contamination métallique de TR02 et OR2

Pour le plomb comme pour le cadmium et le cuivre, les teneurs moyennes mesurées à l'aval de Troyes sont globalement doubles de celles mesurées dans le lac du Temple ; elles sont en moyenne respectivement de l'ordre de 60, 0,5 et 40 ppm. Ces sites restent des sites peu pollués, en comparaison avec les concentrations rencontrées au niveau de l'agglomération parisienne ainsi qu'à son aval.

### 2.2.2 Seine-aval : sites de Bouafles, Muids et Vézillon

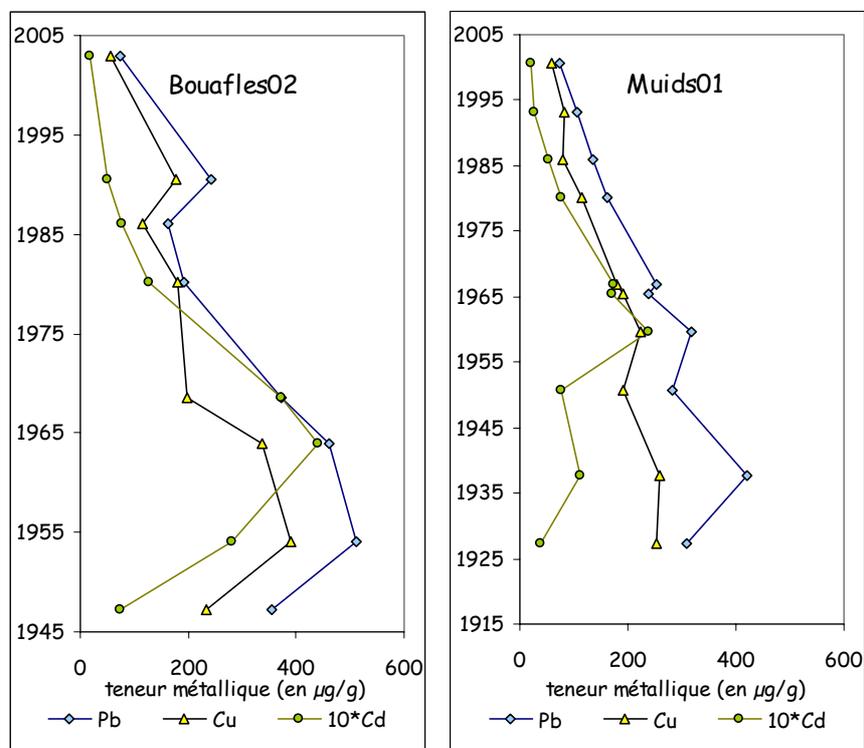


Figure 2 – Profils de contamination métallique à Bouafles et Muids

Nous ne sommes plus ici dans le cadre d'un bruit de fond de pollution. Les valeurs en amont étaient inférieures à 100 ppm pour le Cu et le Pb, à 1 ppm pour le Cd, on atteint désormais la valeur maximum de 500 ppm de plomb, 400 ppm de cuivre et 40 ppm de cadmium.

Sur le site de Bouafles, deux pics se dégagent :

Le premier, le plus net, en 1960 est très visible sur le plomb et le cuivre, qui apparaissent en fait bien corrélés (également pour les sites précédents) alors que le cadmium évolue différemment dans le temps. Le second pic, en 1990, paraît plutôt être le résultat d'une stagnation consécutive aux améliorations visibles depuis 1960, suivie d'une reprise de l'augmentation de la qualité des eaux due, sans doute à de nouveaux aménagements et nouvelles législations au début des années 1990.

Les tendances sur le site de Muids sont identiques. Nous avons ajouté, à titre de comparaison, les valeurs de contamination en zinc (qui a été mesuré par activation neutronique). Elles confirment les variations observées, en particulier le fort pic en 1960. On voit également se dessiner un nouveau pic avant 1940 mais la carotte ne remonte pas suffisamment loin dans le passé pour pouvoir l'exploiter.

Sur le site de Vézillon, l'étude des marqueurs radioactifs  $^{137}\text{Cs}$  et  $^{210}\text{Pb}$  avait montré une vitesse de sédimentation beaucoup plus lente qu'à Bouafles ou à Muids, de l'ordre de 5 mm par an, contre 15 à Bouafles et 10 à Muids. Ainsi, à une profondeur de 80 cm est-on en droit d'attendre un âge de 160 ans ! Nous n'avons pas analysé d'échantillons d'aucune des deux carottes prélevées à Vézillon, l'analyse par absorption atomique du plomb, du cadmium et du cuivre montre qu'en réalité, le sol est atteint avant. En effet, les teneurs atteignent aussi les très fortes valeurs constatées dans les deux autres sites dans les années 60 (plus de 20 µg /g de Cd par exemple) mais toutes ces teneurs

chutent dans les niveaux plus profonds, pour atteindre des valeurs très « propres » à la base : 63 et 53  $\mu\text{g/g}$  de Pb et Cu, moins de 0,8 en Cd.

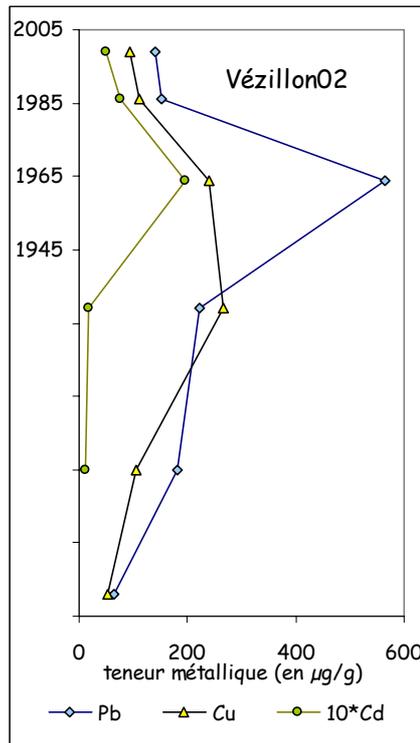


Figure 3 – Profils de contamination métallique à Vézillon

### 2.3. Discussion

L'évolution dans le temps des concentrations de sédiments de ces trois métaux en Seine-amont et Seine-aval est représentée sur les figures 4, 5 et 6. En plus des informations données sur l'étude de chaque site ce graphique permet de visualiser l'impact de la région parisienne.

L'évolution temporelle du plomb et du cuivre présente les mêmes tendances sur les trois sites :

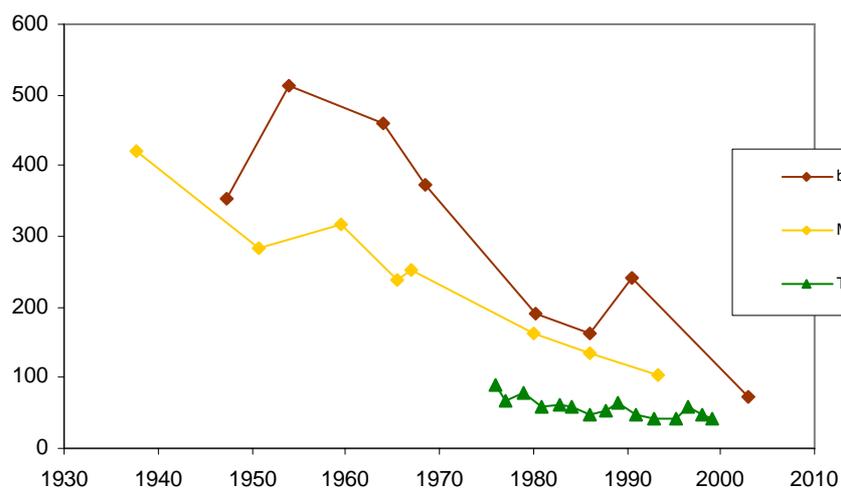


Fig. 4 – Evolution du plomb (ppm) dans le sédiment au cours du temps

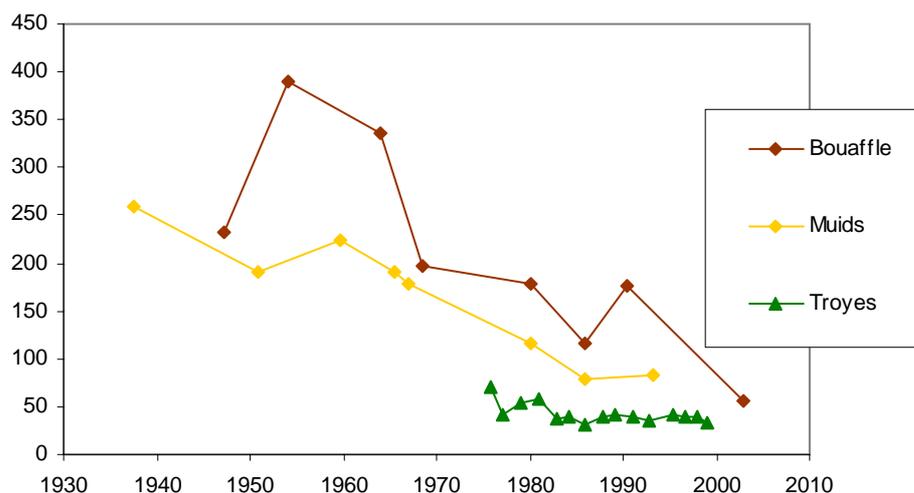


Fig. 5 – Evolution du Cuivre (ppm) dans le sédiment au cours du temps

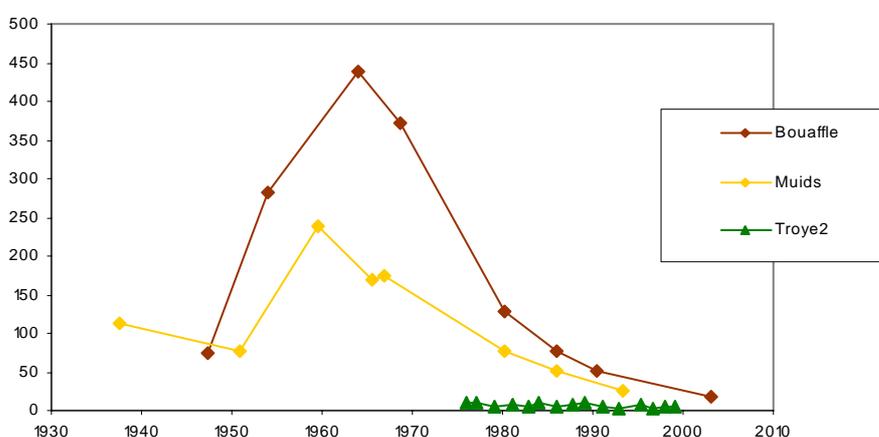


Fig. 6 – Evolution du cadmium dans le sédiment au cours du temps

- concentration constante à un niveau relativement faible (autour de 50 ppm pour les deux métaux) en amont de Paris.

- tendance générale vers une diminution sensible de la concentration sur les deux sites de Bouaffles et Muids qui passe globalement de 500 ppm de Pb et 400 ppm de Cu dans les années 50 à 100 ppm de Pb et de Cu, soit la teneur actuelle observée en amont. On note deux pics très marqués sur le site de Bouaffles, l'un vers 1960, également visible, quoique moins intense, à Muids, l'autre vers 1990, non détecté à Muids.

L'évolution de la concentration en cadmium est différente de celle du plomb et du cuivre. La concentration en amont de Paris est faible, moins de 1 ppm. Sur les sites de Bouaffles et Muids La tendance est identique, avec, comme pour le plomb et le cadmium, des valeurs inférieures sur le site de Muids. On observe un fort pic à 450 ppm à Bouaffles et 250 ppm à Muids dans les années 60, puis une décroissance très nette, qui n'a cependant pas encore atteint les valeurs observées en amont.

## 2.4. Conclusion

Cette étude confirme l'intérêt des sédiments comme « enregistreur » de la contamination métallique des eaux de la Seine au cours du temps. Les activités industrielles sont une source importante de plomb et de cuivre, la communauté urbaine de Paris contribue fortement à la pollution en plomb (canalisations anciennes, essence jusqu'en 1990). La pollution en cadmium est plutôt liée à

l'agriculture (engrais), et son origine différente se traduit par une évolution distincte de celle des Pb et Cu. La diminution de la concentration de ces trois métaux observée au cours des années récentes est la conséquence de législations nouvelles mises en place dans les années 90 visant à l'amélioration de la qualité des eaux, à la diminution des rejets industriels et à l'abandon du Pb comme additif dans l'essence.

### 3. Evolution des teneurs en contaminants métalliques dans les sédiments du Bassin de l'Oise au cours des 50 à 100 dernières années.

A côté de l'analyse rétrospective de la contamination des sédiments du bassin de la Seine loin à l'aval de l'agglomération parisienne, nous avons entrepris une recherche de sites plus amont, encadrant une zone industrielle dont l'activité a évolué fortement au cours des deux derniers siècles. L'objectif est double : (1) identifier des signatures spécifiques qu'on pourra ensuite rechercher plus en aval, en particulier dans la base de données SEQUAMET, que nous alimenterons par ailleurs, et (2) chercher un marqueur métallique temporel, pour pallier le déficit de marqueur radioactif au delà du siècle, sachant que le carbone-14, bien connu des archéologues, est totalement inutilisable pour les périodes relativement récentes (entre 1650 et 1950).

Avec l'aide des services de VNF de Compiègne, le 28 septembre 2004, nous avons choisi les environs de Chauny, petite ville située sur l'Oise, à 45 km au nord est de Compiègne (figure 7). Chauny a connu un fort essor industriel à la fin du XVIIème siècle avec la fondation de la Manufacture des glaces de Saint-Gobain. D'abord simple entrepôt au bord de l'Oise, l'annexe de Saint-Gobain devient un important centre industriel lorsque des ateliers de polissage mécanique et de doucissage de glaces sont construits pour profiter de l'eau mais aussi de l'énergie motrice procurée par des chutes aménagées sur l'Oise. De même l'installation d'une usine de soude artificielle (avec Gay-Lussac) utilisée dans le travail du verre contribue au développement d'une véritable industrie chimique au XIXème siècle.

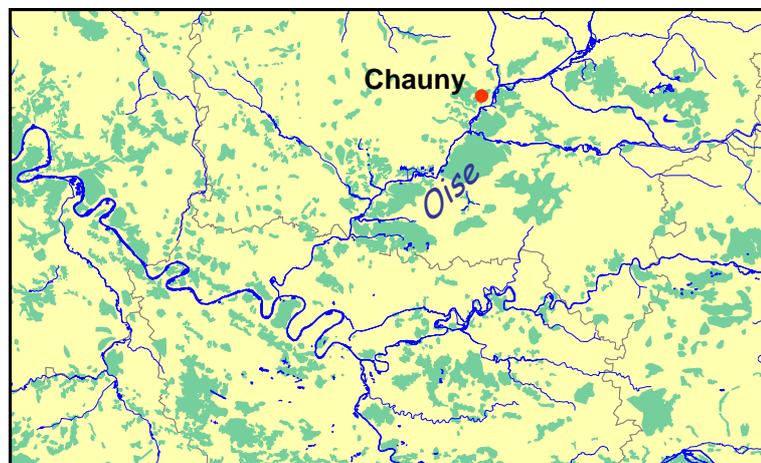


Fig. 7 – Situation de Chauny dans le bassin de la Seine

C'est là que Gay-Lussac mit au point, à partir de 1830, un procédé qui avait pour but de prévenir la libération des oxydes d'azote dans l'atmosphère, indispensables à la fabrication de l'acide sulfurique, avec la technique des « chambres de plomb » à l'usine de Chauny. Depuis, cette ville est un centre de chimie industrielle dont l'histoire semble être bien connue.

Nous avons donc recherché des sites favorables à une sédimentation régulière non perturbée, et choisi un bras mort de l'Oise (bois de Mr Pierre Frossar). Le prélèvement n'a pas été possible avec le carottier motorisé utilisé en Seine aval, une carotte de 50 cm de longueur a été extraite à l'aide d'un tube PVC de 10 cm de diamètre.

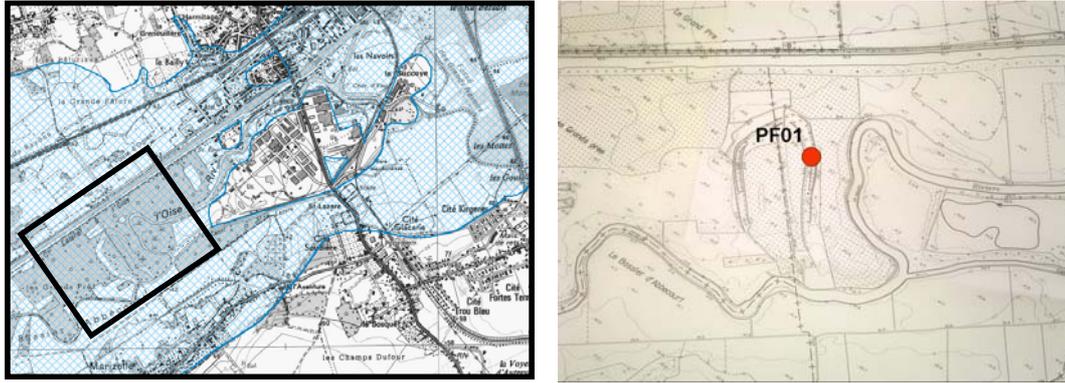


Fig. 8 – Site de prélèvement de la carotte PF01

Cette carotte est étudiée par Dung Tran, nous présentons ici les résultats des marqueurs radioactifs environnementaux. Sur la figure 9, on remarque une rapide décroissance de l'excès de plomb-210, qui disparaît totalement en dessous de 25 cm de profondeur. Le césium-137 montre un fort pic entre 12 et 15 cm, puis diminue fortement entre 15 et 25 cm, où il disparaît pratiquement jusqu'à la base de la carotte. La sédimentation de cette carotte semble donc très lente, il est difficile de dire si elle est régulière et complète, il est en effet surprenant qu'on ne trouve pas clairement un fort pic de  $^{137}\text{Cs}$  dû à l'accident de Tchernobyl, bien distinguable du large pic des essais atmosphériques des années 1955 à 1963.

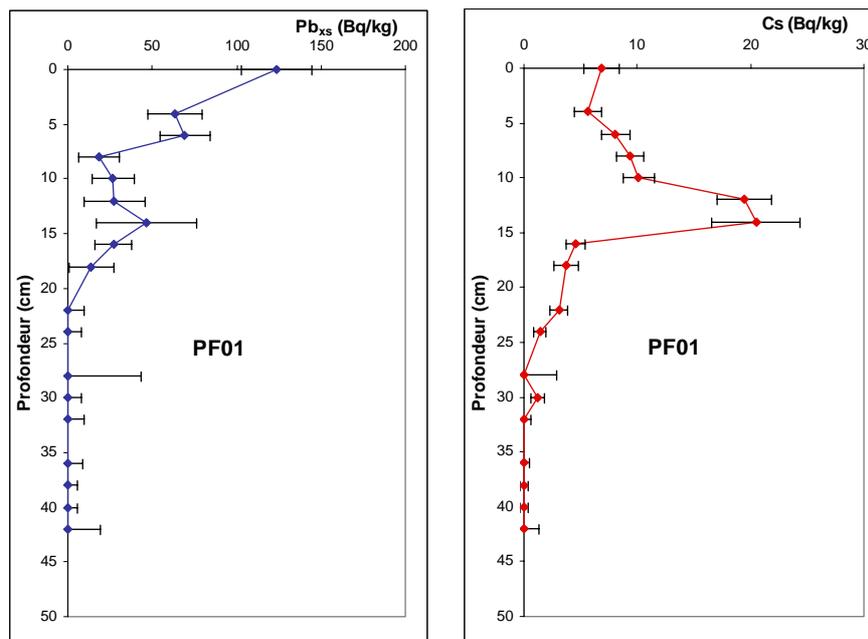


Fig. 9 – Profils de  $^{210}\text{Pb}$  en excès et de  $^{137}\text{Cs}$  dans la carotte PF01

Nous rechercherons donc d'autres échantillons, à la fois pour mieux circonscrire l'âge des horizons sédimentaires, et aussi pour circonscrire géographiquement les rejets des différentes industries de Chauny. Notre objectif est surtout de remonter plus loin dans le temps, à partir d'un site à longue sédimentation, où on pourra (i) avoir un profil « typique » de  $^{137}\text{Cs}$ , (ii) une décroissance régulière de  $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$  qu'on pourra extrapoler vers les temps plus anciens, et (iii) une succession de signatures multi-élémentaires traduisant l'histoire industrielle du site.

A côté des questions touchant à l'étude rétrospective des pollutions, l'objectif final est d'obtenir des marqueurs chimiques temporels afin de jalonner dans le temps l'évolution morphologique des cours d'eau.

#### **4. Bibliographie**

- BONTE PH., LE CLOAREC M.-F., SORNEIN M.-O., LEFEVRE I., TESSIER L., DESALLE TH., MOUCHEL J.-M., AYRAULT S., Enregistrement sédimentaire de la contamination métallique, Rapport PIREN-Seine « Mécanismes des émissions et transferts de micropolluants », 21 pp., <http://www.sisyphes.jussieu.fr/internet/piren/>, 2004.
- BERNOLLIN A., BONTE P., LE CLOAREC M.-F., LEFEVRE I., MOUCHEL J.-M., TESSIER L., Etude rétrospective de la contamination métallique dans les sédiments du Bassin de la Seine au cours des dernières décennies, Rapport PIREN-Seine « Transferts des contaminants », 18 pp., <http://www.sisyphes.jussieu.fr/internet/piren/>, 2003