

# Caractérisation des particules ferrugineuses dans les matières en suspension de la Seine: apport du magnétisme environnemental

Dariouche Kayvantash<sup>1,2</sup>, Catherine Kissel<sup>2</sup>, Isabelle Cojan<sup>1</sup>, Christine Franke<sup>1</sup>, Ladislav Konecny<sup>1,2</sup>, Nelly Martineau<sup>1</sup>, Noelia Carrillo<sup>1</sup>, Camille Wandres<sup>2</sup>

<sup>1</sup> MINES ParisTech, PSL Research University, Centre de Geosciences, 35 rue St Honoré, F-77305 Fontainebleau, France.

<sup>2</sup> Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement/IPSL, CEA-CNRS-UVSQ, Université Paris-Saclay, Avenue de la Terrasse, F-91198 Gif-sur-Yvette CEDEX, France

\* personne à contacter : catherine.kissel@lscce.ipsl.fr

## Résumé

*Le fer et ses composés, notamment les (oxyhydr)oxydes, sont largement présents dans la nature et produits par les activités anthropiques. Ce caractère ubiquiste du fer et sa sensibilité aux conditions environnementales en fait un excellent traceur de sources et de processus.*

*Ce travail a permis de tracer l'impact de l'Homme sur les matières en suspension (MES) de la Seine à partir des propriétés magnétiques de leur fraction ferrugineuse en utilisant les outils et méthodes du magnétisme environnemental.*

*Un échantillonnage des MES a permis de couvrir le cours de la Seine et ses affluents sous différents contextes hydrologiques. Des analyses ont été conduites sur ces MES afin de caractériser les particules ferrugineuses magnétiques et d'examiner leurs relations avec les conditions environnementales dans lesquelles elles se sont formées et/ou ont évolué.*

*La magnétite apparaît comme l'oxyde dominant et montre une forte affinité avec la fraction fine des MES. Ses propriétés magnétiques peuvent être utilisées pour décrire la charge sédimentaire de la Seine et les phénomènes de remise en suspension.*

*Des augmentations de taille et de concentration de magnétites sont associées à l'urbanisation et aux activités industrielles. Les variations spatiales entre amont et aval des confluences sont contrôlées par des mécanismes de mélange, et les variations temporelles montrent que l'hydrodynamisme du cours d'eau joue un rôle de dilution de ces particules lors des crues.*

## 1 Introduction

Le fer est un métal présent dans les roches, les sols, l'eau, l'atmosphère ou les organismes vivants. Il est également l'un des métaux les plus utilisés et rejetés dans l'environnement par l'Homme. Pourtant, parmi les nombreuses études effectuées sur la problématique de la contamination métallique, le fer est relativement peu étudié par rapport aux autres métaux tels que le cadmium, le mercure ou le plomb. Une des raisons est que le fer est un contaminant moins problématique pour l'environnement et la santé humaine que la plupart des autres métaux rejetés par l'homme et qui reçoivent de ce fait une attention prioritaire. Une autre raison est que le fer est présent dans de nombreux systèmes naturels et émis par de nombreux types d'activités, contrairement à d'autres métaux qui ont des domaines d'application plus réduits.

Les différentes phases du fer se forment dans des environnements et conditions physico-chimiques spécifiques et sont de ce fait d'excellents indicateurs de conditions environnementales. Cela nécessite cependant de développer des outils de traçages suffisamment précis pour identifier la signature des différentes sources et quantifier l'impact de ces particules dans le milieu récepteur.

Les méthodes d'analyses magnétiques se révèlent particulièrement adaptées pour l'étude de plusieurs minéraux ferrugineux et notamment les (oxyhydr)oxydes et sulfures de fer qu'elles permettent d'identifier, et de caractériser en concentration et taille.

Le bassin versant de la Seine est un bon exemple d'environnement anthropisé. Une grande partie du bassin a été déboisée et est aujourd'hui dédiée à l'agriculture. Les zones urbanisées autour de Paris et dans la partie aval du cours de la Seine sont associées à une activité industrielle conséquente qui exerce une forte pression environnementale (Billen *et al.*, 2009). Une grande partie des méandres de la Seine est également aménagée pour la navigation marchande, ce qui affecte à la fois la qualité et les mécanismes de transport sédimentaire du réseau hydrographique.

Cette étude s'attache donc à identifier les sources naturelles et anthropiques des oxydes de fer transportés par la Seine et ses affluents en utilisant des méthodes magnétiques. Elle a commencé en 2011 lors la phase VI du PIREN-Seine, dans la thématique « Contaminations vues à grande échelle de temps » avec le travail de Ladislav Konecny sur des échantillons prélevés et analysés en 2011-2012, travail encadré par l'équipe Géosciences de L'Ecole des MINES de Paris (Fontainebleau) et l'équipe CliMag du Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement (CEA/CNRS/UVSQ). Elle a été poursuivie à partir de 2013 par le travail de Dariouche Kayvantash avec le même encadrement et est à présent intégrée dans la phase VII du PIREN-Seine au sein de l'axe « Fonctionnement des corridors hydro-écologiques du bassin de la Seine pour l'évaluation des aménagements et restaurations ».

## 2 Matériel

### 2.1 Répartition géographique et temporelle des sites de prélèvements

Dans les systèmes méandriformes tels que la Seine, l'essentiel de la charge sédimentaire est transportée en suspension et le fer est majoritairement transporté sous forme particulaire (Chen *et al.*, 2014). Nous avons donc concentré notre échantillonnage sur les matières en suspension (MES). Le régime hydrologique contrôlant significativement cette charge en suspension, notre échantillonnage permet également de répondre à la problématique du lien entre régime hydrologique et particules ferrugineuses grâce à des campagnes de prélèvement réparties sur l'année. Pour comprendre la dynamique du transport et le rôle d'éventuels apports ou dilutions anthropiques, deux types d'échantillonnage réalisés en milieu naturel ont été complétés par des échantillons des stations d'épuration.

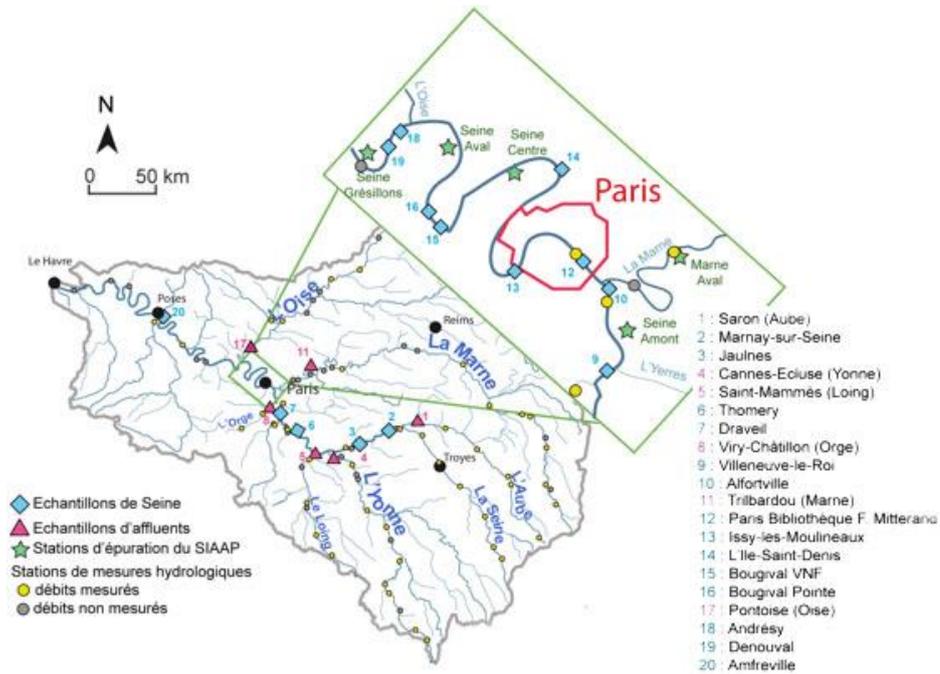
#### 2.1.1 Le long de la Seine et de ses affluents

En milieu naturel, le premier échantillonnage a consisté à prélever des matières en suspension (MES) à divers endroits le long de la Seine et de ses affluents (Figure 1). Les sites en Seine vont de Marnay-sur-Seine (site 2) à Amfreville (site 20). L'Aube (Saron, site 1), l'Yonne (Cannes-Ecluse, site 4); le Loing (Saint-Mammès, site 5); la Marne (Trilbardou, site 11); l'Orge (Viry-Chatillon, site 8) et l'Oise (Pontoise, site 17) ont été également investigués. En chaque site (sauf les sites 9, 10, 12, 13 et 14), un prélèvement a été effectué sur une base mensuelle à peu près régulière de Juillet 2011 à Novembre 2012. Aux sites 9, 10, 12, 13 et 14 distribués à travers l'agglomération parisienne de Villeneuve-le-Roi à l'Île-Saint-Denis (Figure 1), un seul prélèvement a eu lieu en Mars 2015.

L'échantillonnage des 15 sites investigués entre Juillet 2011 et Novembre 2012 correspond à des contextes hydrologiques différents. Pour des raisons logistiques ou de vandalisme, les MES n'ont cependant pas pu être récoltées à chaque point chaque mois.

Les paramètres hydrologiques (débit moyen) et spatiaux (abscisse curviligne et bassin versant) de chaque site d'échantillonnage ont été calculés à partir des données des stations hydrologiques proches (Banque Hydro (<http://www.hydro.eaufrance.fr/>) à partir de modèles classiques en puissance :

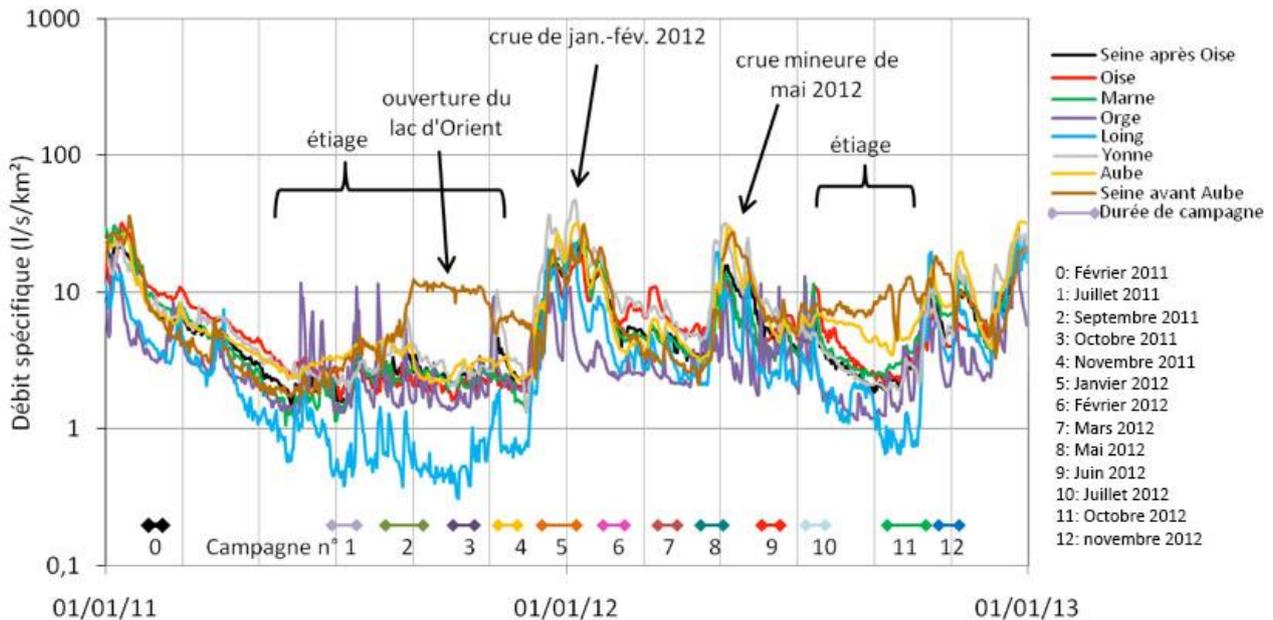
$$Q = c \cdot BV^d$$



**Figure 1: Localisation des différents sites d'échantillonnage de matières en suspension, des stations d'épuration du SIAAP et des stations de mesures hydrologiques.**

où BV est le bassin versant en un point donné de la Seine ou de l'affluent étudié et c et d sont deux coefficients (Tricart & Hirsch, 1960) qui changent selon le segment et la période étudiée.

En considérant la position du site, la surface drainée et le débit au temps t, les débits spécifiques Qsp de chaque site du fleuve et de ses affluents ont pu être calculés. Les évolutions temporelles de ces débits sont reportées sur la Figure 2 qui permet également de visualiser le contexte de crue hivernale, de fin de celle-ci ou d'étiage d'été des échantillonnages.



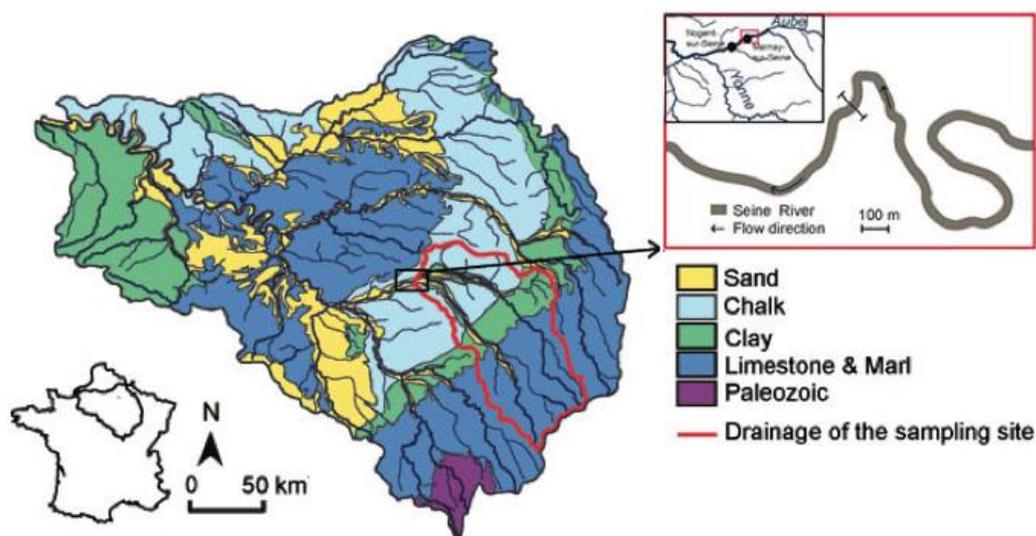
**Figure 2: Campagnes d'échantillonnage replacées dans leur contexte hydrologique illustré par le débit spécifique de la Seine et de ses affluents. Les traits horizontaux**

*colorés représentent l'emplacement dans le temps et la durée moyenne des différentes campagnes d'échantillonnage dont le mois correspondant est indiqué à droite.*

### 2.1.2 La section de méandre

La question de la représentativité d'un échantillonnage ponctuel par site a fait l'objet d'une étude particulière sur une boucle de méandre non aménagée susceptible de montrer les plus forts contrastes du fait de sa courbure. En effet, le long d'un cours d'eau en méandre, l'écoulement est caractérisé par un écoulement principal d'amont vers l'aval auquel s'ajoutent des écoulements secondaires qui forment des cellules hélicoïdales autour du premier. Ces cellules sont relativement symétriques dans les portions assez rectilignes du cours d'eau (autour des points d'inflexion entre boucles de méandre) et dissymétriques lorsque la courbure est marquée. Cette dynamique naturelle est affectée par les aménagements et activités de l'homme qui fixent les berges, modifient les largeurs et profondeurs du cours d'eau.

Le site sélectionné se situe dans la partie amont de la Seine, 25 km en aval de la confluence de l'Aube. Il fait partie de la commune de Marnay-sur-Seine et se situe 300 m en amont du village, dans l'apex d'une boucle de méandre secondaire (Figure 3), plus accessible que la boucle principale bordée par une ripisylve très dense et impénétrable. Dans cette partie amont de la Seine, les méandres migrent librement comme en témoignent les cartes et les profils morphologiques du lit du cours d'eau (Dzana & Gaillard, 1996). Les méandres de la Seine évoluent principalement lorsque le débit de plein bord est atteint (Dzana & Gaillard, 1996). Au niveau du site, la navigation se limite au passage occasionnel de petites embarcations, l'essentiel de la navigation se faisant via le canal qui double le cours de la Seine entre Conflans-sur-Seine et Nogent-sur-Seine.



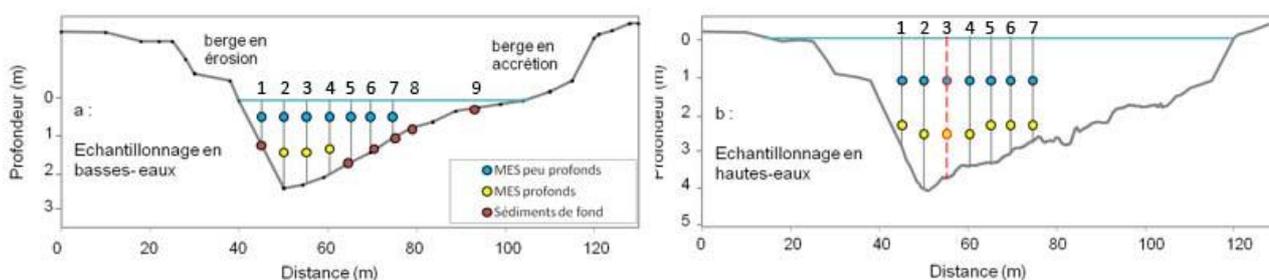
*Figure 3: Localisation de la section de méandre étudiée (commune de Marnay-sur-Seine)*

L'échantillonnage a été réalisé au cours de deux périodes hydrologiquement très contrastées :

- la première en basses eaux (mai 2014) lorsque le débit moyen était de  $40 \text{ m}^3/\text{s}$  (station hydrologique la plus proche de Pont-sur-Seine), deux fois plus faible que le débit moyen calculé en cette période ( $\sim 80 \text{ m}^3/\text{s}$ , moyenne sur 37 ans). Ceci correspond au débit d'étiage généralement observé en été ( $\sim 45\text{-}60 \text{ m}^3/\text{s}$ ). La profondeur maximale de la Seine était de 2,5 m (Figure 4).

- la seconde en période de hautes eaux (février 2015). La rivière avait débordé de son lit moyen et les champs étaient inondés jusqu'aux abords du village de Marnay-sur-Seine. Le débit moyen ( $140 \text{ m}^3/\text{s}$ ) était supérieur aux moyennes de la saison ( $\sim 100\text{-}120 \text{ m}^3/\text{s}$ ). La profondeur maximale était de 4,2 m (Figure 4).

Des séries de trappes ont été placées à deux profondeurs différentes et avec un espacement régulier le long de ce profil. Les dispositifs ont été laissés en place pendant une semaine pour chaque campagne. L'échantillonnage a été complété lors des basses-eaux par des prélèvements de sédiments de fond (Figure 4).



**Figure 4. Profils d'échantillonnage de MES dans la section de méandre de Marnay-sur-Seine. A gauche: Mai 2014; à droite: Février 2015. Le dispositif est représenté avec des tirets rouges n'a pas tenu durant l'échantillonnage en hautes-eaux.**

### 2.1.3 Stations d'épuration

L'échantillonnage aux stations d'épuration a été réalisé grâce à l'aide du SIAAP qui a fourni des échantillons d'eaux et de boues issus de la station Seine Aval occupant les terrains de différentes municipalités (Achères, Maisons-Laffitte et Saint-Germain-en-Laye). Des échantillons provenant des stations Seine Centre (située à Colombes) et Grésillons (Triel) situées respectivement en amont et en aval de Seine Aval ont également été fournis (Figure 1). En plus des échantillons d'eaux rejetées, des échantillons d'eau brute, décantée et avant et après clarifloculation ont été fournis afin de suivre l'évolution des particules par étape de traitement. Les échantillons ont été récupérés à quatre reprises, en février, mars, avril et septembre 2015.

## 2.2 Techniques d'échantillonnage et de mesures in-situ

Le dispositif d'échantillonnage de base utilisé pour le prélèvement des MES reprend le principe d'un des modèles (appelé «modèle C») de trappes à sédiments de Tessier (2003). Le modèle en question se révèle être adapté lorsque la hauteur d'eau est suffisante (au moins 40 cm) et ne varie pas significativement pendant la période d'échantillonnage.

Le dispositif est constitué d'une bouteille en PVC de 2 litres dont le sommet est lesté, permettant à la bouteille d'être maintenue à la verticale une fois mise dans l'eau. Deux trous ronds opposés de 3 cm de diamètre sont percés dans le même axe, perpendiculairement à celui de la bouteille à quelques centimètres au-dessus du fond de celle-ci (Figure 5a, c). Lors de l'immersion, ceux-ci vont s'orienter naturellement de façon à être parallèles à l'écoulement principal et à laisser entrer et se déposer les MES. Des flotteurs constitués de bouteilles en plastique remplies de mousse sont attachés à une corde elle-même fixée à l'extrémité non lestée de la trappe, permettant ainsi de garder une profondeur constante par rapport à la surface de l'écoulement. Le tout est maintenu à l'aide de cordes et de poutres en bois fixées sur une des berges, optimisant ainsi la position verticale du dispositif durant l'échantillonnage.

Les trappes placées individuellement aux différents sites sont localisées à environ trois à quatre mètres des berges et entre 0.5 et 2 m selon la profondeur du cours d'eau (Figure 5b). Comparées aux dispositifs d'échantillonnages conventionnels, ces trappes ont l'avantage d'être relativement simples, peu encombrantes, peu coûteuses et rapides à fabriquer en nombre. Elles peuvent être installées et récupérées rapidement. Elles ont cependant l'inconvénient d'être moins robustes et de piéger moins de MES.

Les trappes sont restées en place entre une semaine et un mois selon les campagnes (avec une moyenne de 10 jours environ). Des mesures in situ de paramètres physico-chimiques (pH, conductivité, oxygène dissous, potentiel redox) ont été réalisées le jour de la récupération des trappes à l'aide de la sonde multi-paramètres Hanna 9829.

Dans la section étudiée à Marnay, ces trappes ont été réparties le long du profil et en profondeur. Le

dispositif est composé d'une corde de plusieurs mètres où des nœuds coulants sont faits tous les 50 cm. Une des extrémités est nouée à l'anse et au fond d'un seau rempli de béton. Des flotteurs sont attachés à l'autre extrémité à une distance précise, de manière à ce que la taille de la corde immergée soit à peu près égale à la hauteur d'eau locale, permettant à la corde de maintenir une position verticale. Selon la hauteur d'eau, une ou plusieurs trappes peuvent être accrochées aux nœuds coulants. Les trappes sont alors équipées de mousquetons sécurisés en aluminium afin de pouvoir être retirées rapidement et simplement (Figure 5c).

Sept dispositifs de ce type ont ainsi été installés à  $5 \pm 0.2$  m d'intervalle le long de la section et à la même position lors de chacune des deux campagnes (Figure 4). Les trappes ont été disposées de façon à prélever des échantillons à faible et grande profondeurs tout en restant au-dessus de la zone de transport de fond. L'échantillonnage à faible profondeur a été réalisé à 0.5 m pour les basses eaux et 1.2 m pour les hautes eaux. Celui en profondeur a été adapté de façon à garder la trappe à au moins 0.5 m du fond (Figure 4).

Les sédiments de fond ont été prélevés à l'aide d'un bocal en plastique attaché à une perche de 2 m et concernent les 10 premiers cm du lit.



**Figure 5. a) Trappe au moment de son prélèvement; b) mise en place de la trappe à partir de la berge; c) dispositif de mise en place de trappes multiples le long d'une section horizontale à Marnay-sur-Seine et de trappes à deux profondeurs différentes. La corde horizontale est retirée une fois les dispositifs placés.**

Aux trois stations d'épuration les eaux rejetées ont été collectées le matin de la mesure, transportées au frais à Colombes et mesurées sur place en début d'après-midi. La sonde effectuant une correction automatique de la température (fixée à 25°C), les mesures sont comparables entre elles dans l'hypothèse que des transformations chimiques n'ont pas eu lieu durant le temps de confinement. Des mesures ont été faites également dans la Seine juste en amont et en aval des rejets des trois stations. Les eaux des stations d'épuration ont été prélevées dans des bouteilles de 2 litres et conservées au frais avant d'être traitées comme le reste des échantillons de la Seine. Les échantillons de boue ont été prélevés dans des bocaux en verre d'un litre.

### 3 Méthodes d'analyse en laboratoire

#### 3.1 Préparation des échantillons

Les mesures réalisées dans ce travail se faisant sur échantillons secs, la première étape a consisté à éliminer l'eau des échantillons pour limiter l'altération des minéraux, qu'il s'agisse des échantillons de MES de Seine, des sédiments de fond et des échantillons de stations d'épuration.

Afin de limiter toute altération potentielle des échantillons, ceux-ci ont été immédiatement mis au frais et traités dans les jours suivant leur collecte au Centre des Géosciences MINES de Paris, à Fontainebleau. Les échantillons ont dans un premier temps été filtrés successivement avec des filtres en cellulose de 5  $\mu\text{m}$ , 1  $\mu\text{m}$ , 0,45  $\mu\text{m}$  et 0,2  $\mu\text{m}$  d'ouverture. Les filtres et les MES récupérés ont ensuite été lyophilisés. Les filtres, pesés

avant utilisation ont alors été repesés pour obtenir par différence la masse de MES. Les filtrats d'un même échantillon ont ensuite été mélangés et placés dans des flacons en plastique. Comme le temps de mise en place des dispositifs varie selon les campagnes, les masses totales de sédiments secs sont normalisées par rapport à la durée (en jours) des campagnes.

### 3.2 Caractérisation minéralogique et granulométrique des échantillons de Marnay-sur-Seine

La composition minéralogique de la charge sédimentaire de l'amont de la Seine a été évaluée sur 11 échantillons contenant suffisamment de matériel par analyse sur poudres à l'aide du diffractomètre à rayons X PANalytical équipé d'une anode à radiation Cu K-alpha au Centre des Géosciences de Fontainebleau. La caractérisation semi-quantitative des minéraux majeurs (avec une précision de 5 %) est faite avec le logiciel EVA 14.0.0.0 Bruker-AXS.

La relation entre particules ferrugineuses et granulométrie sédimentaire a été examinée dans les sédiments de fond après tamisage des échantillons selon 5 classes granulométriques (tamis de 1 mm, 0,5 mm, 160 µm et 63 µm).

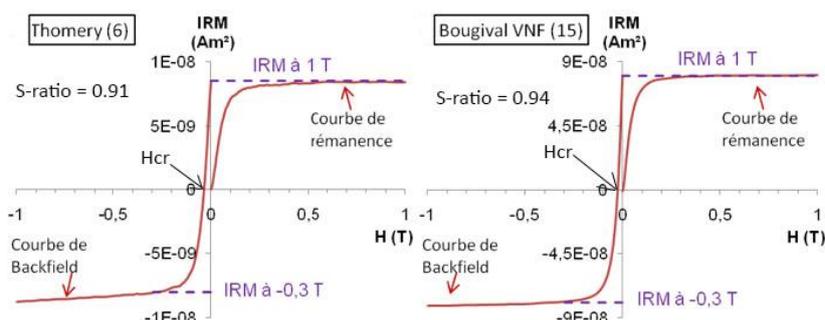
La distribution granulométrique des MES a été effectuée au Laboratoire de Géosciences Paris-Sud (GEOPS, Orsay) avec le granulomètre laser Mastersizer 2000 Hydro 2000G. Les MES sélectionnées ont été remises en suspension et mélangées avec quelques gouttes de Calgon en gel pour défloculer. L'appareil n'étant pas adapté à des tailles supérieures à 1 mm, les échantillons comportant des graviers et sables grossiers ont été tamisés à 1 mm avant les analyses. La distribution granulométrique des granules a été évaluée en tamisant les échantillons concernés à 1 cm, 6,3 mm, 5 mm, 2,5 mm et 1,6 mm et en pesant chaque classe ainsi isolée. Les échantillons de fond ont été tamisés à l'eau avec un jeu de quatre tamis (1 mm, 0,5 mm, 160 µm et 63µm) afin d'évaluer l'évolution des particules ferrugineuses selon les cinq classes granulométriques résultantes.

### 3.3 Caractérisation de la fraction magnétique

La fraction magnétique étant une composante mineure dans le sédiment, les méthodes de caractérisation sont indirectes et jouent sur deux propriétés physiques caractéristiques des différents minéraux magnétiques : leur comportement sous champ, et leur comportement sous chauffe. Elles permettent d'obtenir des informations sur la minéralogie et la proportion des différents minéraux dans le sédiment, leur taille moyenne et leur distribution granulométrique et finalement, leur concentration dans les matières en suspension. Ces analyses ont été réalisées au Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement.

#### 3.3.1 Minéralogie magnétique

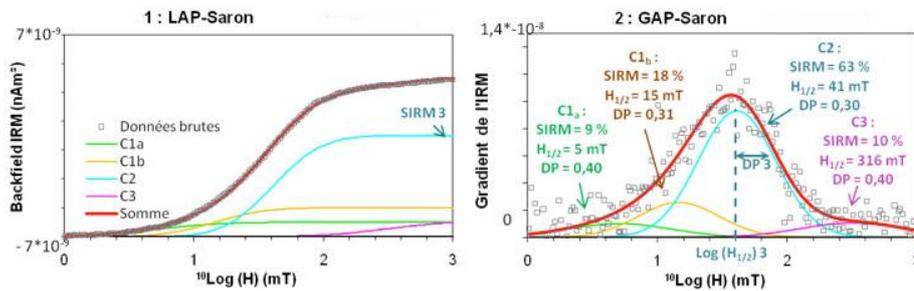
L'analyse des aimantations rémanente et induite lorsqu'elles sont soumises à des champs magnétiques permet d'avoir accès au spectre de coercivité magnétique des minéraux présents ( $H_c$  est le champ coercitif). Deux grandes familles de forte ou faible coercivité peuvent être ainsi distinguées. L'aimantation des minéraux de forte coercivité (type hématite et goéthite) nécessite des champs supérieurs à 2,5 T pour être totalement saturée. En revanche, cette aimantation rémanente isotherme (IRM) atteint un état de saturation à des champs inférieurs à 1T pour les minéraux de faible coercivité (magnétite, sulfures de fer ferromagnétiques). En général, les fractions minéralogiques de hautes et basses coercivités sont mélangées dans un échantillon. En conséquence, en plus de l'examen visuel de ces courbes (Figure 6), l'application d'un champ inverse de -0,3T à une  $IRM_{1T}$  et le calcul du rapport S-ratio =  $-IRM_{-0,3T}/IRM_{1T}$  permettent d'évaluer la quantité de moments magnétiques sensibles à ce faible champ (Figure 6).



**Figure 6: Exemples de courbes d'IRM en champ normal et inverse et valeur du S-ratio correspondante**

Le S-ratio d'une population homogène de faible coercivité est de +1 et il diminue quand la proportion de minéraux de forte coercivité augmente. Toutes ces mesures ont été faites sur quelques milligrammes de sédiment à l'aide du MicroMag AGM2900 (Princeton Measurement Corporation) au LSCE.

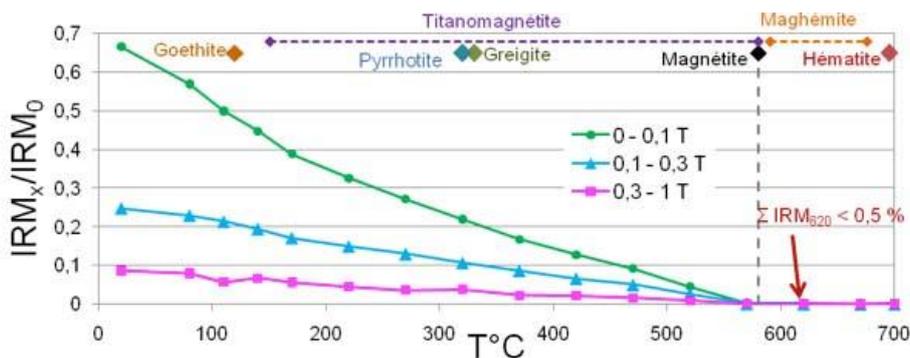
Afin de mieux évaluer les mélanges et quantifier leurs contributions respectives, des décompositions des courbes d'acquisition de l'IRM en composantes gaussiennes ont également été effectuées (Robertson et France, 1994; Kruijer et al., 2001). Chaque composante est définie par son demi-champ d'acquisition de la saturation ( $B_{1/2}$ ) illustrant sa coercivité magnétique (avec la déviation standard (DP) indiquant le degré d'homogénéité coercitive de cette population), et par son pourcentage de contribution à l'IRM totale (Figure 7).



**Figure 7. Exemples de courbes LAP et GAP obtenues par décomposition du signal de l'IRM en composantes log gaussiennes (MES provenant du site de Saron).**

Quand les deux grandes familles coercitives et leur mélange sont reconnus dans le sédiment, l'analyse du spectre de température permet de différencier les minéraux entre eux puisque la goéthite et l'hématite voient leur aimantation disparaître à des températures aussi différentes que 120°C et 690°C respectivement et les magnétites et sulfures de fer à 580°C et 320°C respectivement. Les analyses thermiques nécessitent une plus grande quantité de matériel que les analyses sous champ et elles sont destructrices. Elles n'ont donc été conduites que pour les échantillons représentatifs parmi les MES de 2011-2012.

La méthode choisie a consisté à désaimanter par chauffe les échantillons préalablement aimantés par l'application d'un champ magnétique continu à 1 Tesla. Cela a été fait en décomposant cette aimantation acquise à 1T selon trois familles coercitives (IRM-3 axes; Lowrie, 1990) sur des échantillons préalablement modélés en cubes et consolidés avec de la pâte de kaolin non magnétique: suite à l'application de 1T selon l'axe 1 de l'échantillon, un champ de 0,3T est appliqué suivant l'axe 2 laissant les moments magnétiques des particules dont  $0,3T < H_c < 1T$  alignés sur l'axe 1. Un champ de 0,1T est ensuite appliqué sur le troisième axe laissant les moments magnétiques des particules dont  $0,1T < H_c \leq 0,3T$  selon l'axe 2 et orientant les particules dont  $H_c \leq 0,1T$  sur le troisième axe. L'échantillon est ensuite chauffé par étapes de température croissantes de 20°C à 700°C en champ nul et l'aimantation restante sur chacun des axes est mesurée à chaque étape (Figure 8).



**Figure 8: Exemple de diagramme de désaimantation thermique de l'IRM 3-axes. Les principaux minéraux rencontrés en milieux naturels et leur température caractéristique sont reportés en haut du diagramme. L'échantillon illustré vient du site de Marnay-sur-Seine.**

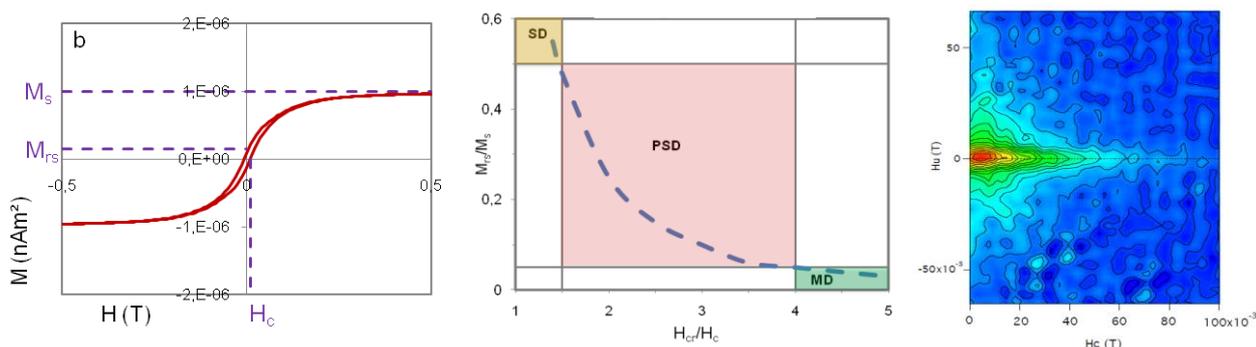
Les intensités des trois axes peuvent aussi être combinées pour décrire le comportement thermique de l'IRM<sub>IT</sub> totale. D'éventuelles transformations minéralogiques au cours de la chauffe ne peuvent être détectées car le refroidissement est réalisé en champ nul et tout minéral néoformé n'acquiert pas d'aimantation. Afin de déterminer si elles ont eu lieu et ainsi mieux identifier le minéral de départ, le protocole a été répété sur une moitié des échantillons ayant subi la première chauffe et montrant un comportement représentatif avec une nouvelle acquisition IRM-3 axes et une nouvelle désaimantation thermique par étapes.

Les champs ont été appliqués à l'aide du Pulse Magnetometer 2G660 du LSCE. Les mesures de l'IRM ont été faites avec le magnétomètre cryogénique 2G-755R du LSCE et les échantillons ont été chauffés environ tous les 50°C jusqu'à 700°C avec un four PYROX à champ nul, le tout placé dans la chambre amagnétique du LSCE.

### 3.3.2 Granulométrie magnétique

Lorsque la minéralogie magnétique est dominée par la magnétite, la taille des particules peut être appréhendée par l'obtention des paramètres d'aimantation et de champ caractérisant la boucle ferromagnétique (*s.l.*) des cycles d'hystérésis magnétiques. En effet, la variation de ces paramètres et de leur rapport en fonction de la taille des particules a été bien calibrée pour la magnétite (Day et al., 1977; Dunlop, 2002). Les courbes d'hystérésis magnétiques ont été obtenues sur quelques milligrammes de sédiment entre +1T et -1T à l'aide du MicroMag AGM2900 (Princeton Measurement Corporation) au LSCE (Figure 9). Elles permettent, après correction de la contribution des aimantations induites (paramagnétique et diamagnétique), de quantifier l'aimantation à saturation ( $M_s$ ), l'aimantation rémanente à saturation ( $M_{rs}$ ), le champ coercitif ( $H_c$ ) et l'expérience décrite précédemment (section 3.3.1, Figure 6) d'acquisition d'une aimantation par application d'un champ inverse permet d'obtenir le champ coercitif rémanent ( $H_{cr}$ ).

Les variations du rapport des aimantations ( $M_{rs}/M_s$ ) en fonction du rapport des coercivités ( $H_{cr}/H_c$ ) ont été calibrées (Day et al., 1977; Dunlop, 2002; Dunlop & Carter-Stiglitz, 2006) en termes de variations du nombre de domaines magnétiques, lié lui-même à des tailles de magnétites connues (Figure 9). Trois catégories sont ainsi reconnues: les mono-domaines (SD) inférieurs au micromètre, les multi-domaines (MD) supérieurs à 40µm et les pseudo-mono-domaines (PSD) entre les deux.



**Figure 9: À gauche : Exemple de courbe d'hystérésis magnétique après correction de la contribution paramagnétique et diamagnétique et définition des différents paramètres utilisés. Au centre : Diagramme de Day montrant les trois catégories de taille de grains de magnétite et leur relation aux paramètres d'hystérésis (courbe théorique de distribution). À droite : Exemple de diagramme FORC pour de grains PSD un peu grossiers.**

Chaque point reporté sur le diagramme de Day représente une taille moyenne des particules de magnétite dans l'échantillon. Afin de mieux discerner d'éventuels mélanges, des courbes multiples partielles (First Order Reversal Curves – FORC) ont été obtenues et traitées en diagramme de distribution de densité bi-dimensionnel (diagramme FORC) (Roberts et al., 2000). La forme des courbes sur ces diagrammes, le fait

qu'elles forment de boucles fermées ou ouvertes sur l'origine etc... renseignent sur les mélanges de tailles de grains au sein de l'échantillon (Figure 9).

### 3.3.3 Concentration magnétique

Finalement, si la magnétite est le principal porteur de l'aimantation, la concentration en magnétite de l'échantillon peut être évaluée par la valeur de  $M_{rs}$  par unité de masse de l'échantillon (il s'agit de la même grandeur que  $IRM_{1T}$ ). Cette valeur dépend du site de prélèvement et n'a de signification qu'en la comparant avec celle obtenue à d'autres sites pour étudier la distribution spatiale des magnétites ou au même site à diverses périodes pour examiner son évolution temporelle.

La variabilité relative de la fraction paramagnétique (+ diamagnétique) peut aussi être appréhendée par l'examen de la valeur de correction de la pente à haut champ du cycle d'hystérésis.

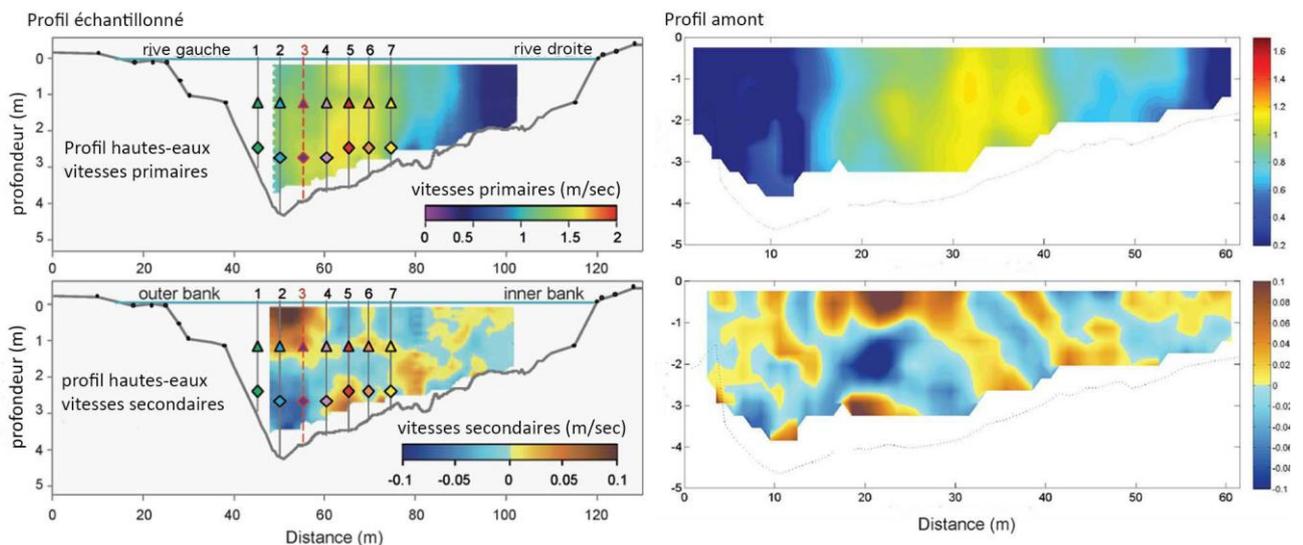
## 4 Charge sédimentaire en section de méandre (Marnay-sur-Seine)

L'échantillonnage du profil transversal d'un méandre en Seine amont (Marnay-sur-Seine, site 1 sur Figure 1, Figures 3 et 4) en période de basses et hautes eaux a permis de comparer les charges sédimentaires entre les deux périodes et de caractériser leur granulométrie et leurs propriétés magnétiques. En effet, la relation entre la charge sédimentaire et le débit n'est pas linéaire (Estèbe, 1996) : à Paris, la charge en suspension augmente de façon significative lorsque le débit dépasse 400 m<sup>3</sup>/s et décroît avec une réponse hystérétique. Pour les débits inférieurs à cette valeur, débits et charge en suspension ne sont pas corrélés.

### 4.1 Mesures courantométriques

En complément des prélèvements et analyses minéralogiques, et afin de connaître la dynamique de l'écoulement ainsi que le niveau de turbulence qui est un des principaux moteurs de transport de la charge en suspension, une campagne de mesures aDcp (Acoustic Doppler Current Profiler) a été réalisée par l'Université de Tours (ADCP river Surveyor M9, SunTek) complétée par une acquisition bathymétrique (sondeur bathymétrique mono-faisceau TriTEch PA 500 KHz). Cette campagne a eu lieu lors de l'échantillonnage en hautes eaux au droit de la ligne d'échantillonnage de transport solide.

Le site de Marnay, situé sur la Seine amont, correspond à un méandre naturel dont la migration est encore libre comme le montre la section asymétrique qui reflète bien la courbure avec une berge en érosion très pentue (Figure 10). Toutefois la présence d'une ripisylve au droit de la ligne d'échantillonnage, n'a pas permis de réaliser un profil complet. Le second profil, levé 10 m en amont sur une section complète du lit, met en évidence les effets de la ripisylve en rive gauche sur le transport solide, effets qui se traduisent par une contraction et un déplacement vers le thalweg de la cellule de vitesse maximale et une nette dilatation de celle de vitesse minimale, les contrastes d'amplitude sont stables autour de 1 m/s. Les profils d'orientation et intensité des vitesses secondaires sont très comparables avec des cellules de quelques dizaines de m<sup>2</sup> (Figure 10).



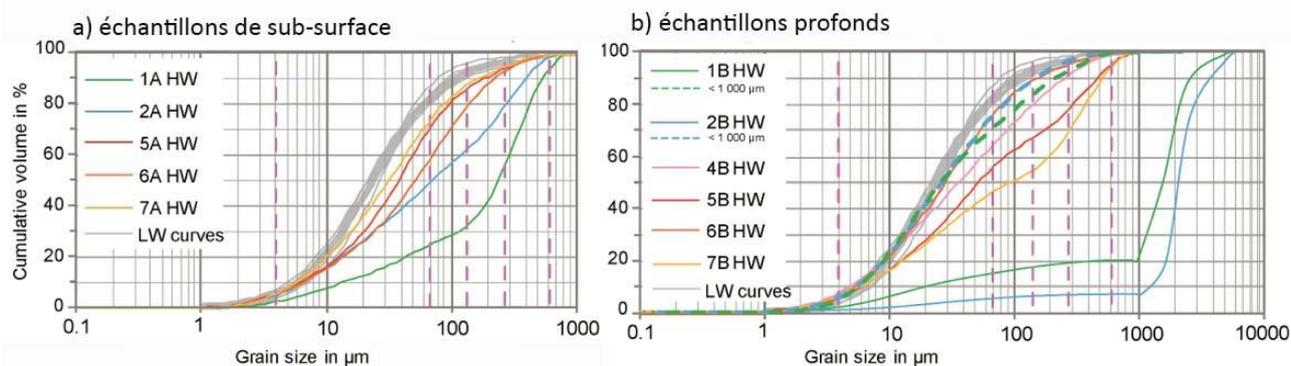
**Figure 10 : Représentation de la répartition et de l'intensité des vitesses primaires (en haut) et des orientations et intensités des vitesses secondaires (en bas) (signes négatifs= orientation antihoraire). Le profil amont a été relevé à environ 10 m du profil échantillonné et la distance de 10 m qui y est reportée par rapport à la berge gauche correspond à environ 50 m sur le profil échantillonné**

## 4.2 Caractérisation des MES

La composition minéralogique des MES de basses eaux et de sédiments de fond est dominée par de la calcite (92 %), avec une contribution mineure en quartz (6%) et en minéraux argileux (<5%). En hautes eaux, la proportion de calcite reste stable, mais celle de quartz augmente et compense l'absence de minéraux argileux.

Les différentes courbes de distribution granulométrique des MES sont très semblables en basses eaux, quelle que soit la localisation de l'échantillonnage sur le profil et la profondeur de prélèvement ( $D_{50} = 20-25 \mu\text{m}$ ,  $D_{75} = 40-56 \mu\text{m}$ ,  $D_{90} = 71-126 \mu\text{m}$ ) (Figure 11).

En hautes eaux, la granulométrie des échantillons prélevés en profondeur est nettement plus forte et plus variable que celle des échantillons proches de la surface (Figure 11). Dans les échantillons proches de la surface, on observe une augmentation nette de la granulométrie vers la berge extérieure ( $D_{50} = 71-224 \mu\text{m}$ ,  $D_{75} = 224-399 \mu\text{m}$ ,  $D_{90} = 399-564 \mu\text{m}$ ) par rapport aux valeurs de basses eaux, celles de la berge intérieure sont intermédiaires et montrent encore une forte contribution des silts ( $D_{50} = 32-50 \mu\text{m}$ ,  $D_{75} = 71-112 \mu\text{m}$ ,  $D_{90} = 159-224 \mu\text{m}$ ). Les échantillons prélevés en profondeur au centre du profil présentent des valeurs assez comparables à celles des échantillons faible profondeur de la berge externe ( $D_{50} = 28-106 \mu\text{m}$ ,  $D_{75} = 63-356 \mu\text{m}$  and  $D_{90} = 159-564 \mu\text{m}$ ). Par contre, les échantillons prélevés en profondeur à proximité de la berge externe sont essentiellement composés de sable grossier et graviers (Figure 11).

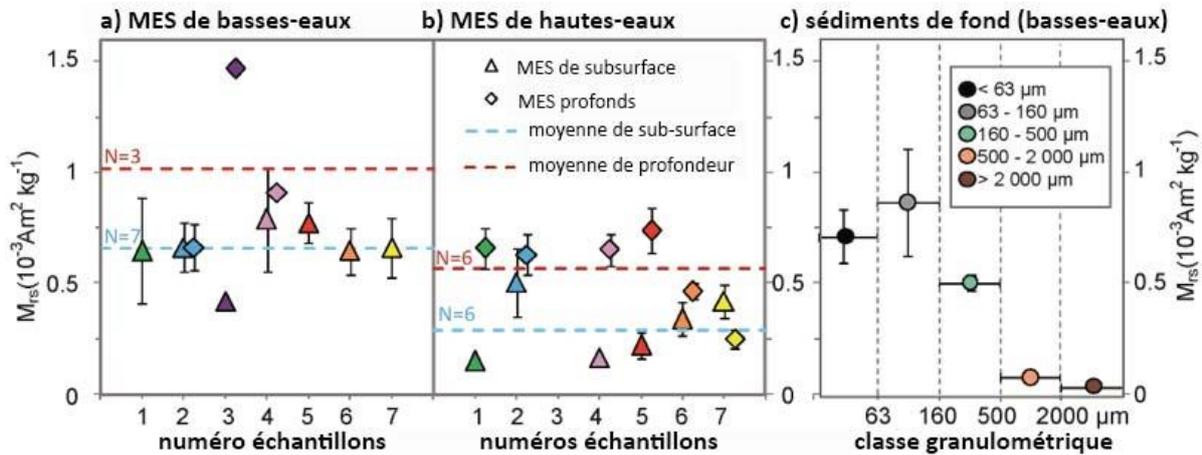


**Figure 11 : Courbes granulométriques cumulatives des MES prélevés en sub-surface et en profondeur lors des hautes eaux (HW). Les courbes grisées correspondent aux échantillons de basses eaux (LW). Les numéros des échantillons correspondent aux lignes reportées sur la Figure 4.**

Les analyses de minéralogie magnétique en désaimantation thermique de l'IRM3-axes sur un échantillon montrent deux pentes avec le point d'inflexion vers 140°C et une disparition complète de l'aimantation vers 580°C. La fraction basse température peut correspondre à des titanomagnétites riches en titane, à de la goéthite ou à de large grains de sulfures de fer. Elle reste minoritaire dans sa contribution à l'IRM totale qui est, elle, portée essentiellement par la magnétite ( $T_c = 580^\circ\text{C}$ ).

La concentration magnétique des échantillons de MES, illustrée par le paramètre  $M_{rs}$  est reportée pour les deux périodes de basses et hautes eaux sur la Figure 12. Les échantillons de profondeur en basses eaux apportent peu de données car ils sont trop peu nombreux. La concentration magnétique dans les MES est assez variable mais elle reste en moyenne assez comparable entre les échantillons de basses-eaux prélevés en

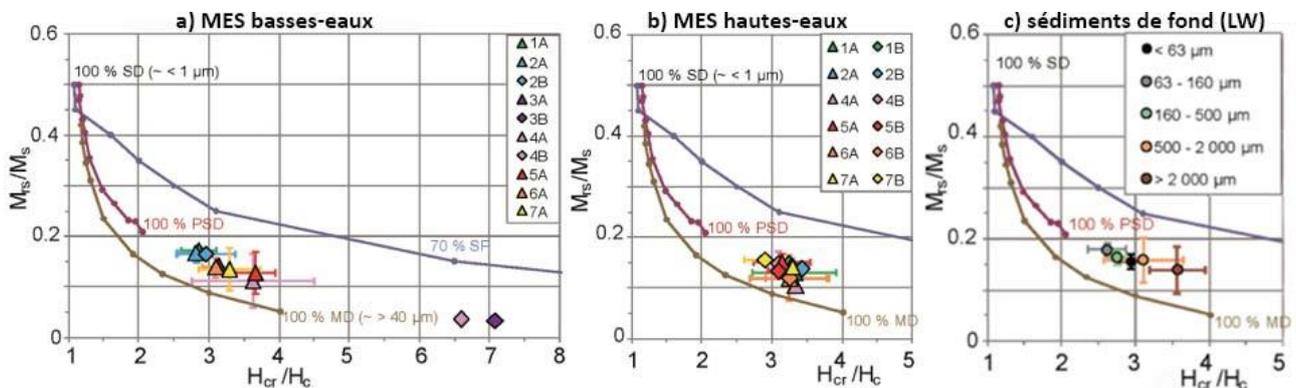
surface et ceux de hautes-eaux prélevés en profondeur ( $M_{rs} = 0.66 \times 10^{-3} \text{ Am}^2 \text{ kg}^{-1}$ ). En revanche, les valeurs moyennes des échantillons de hautes eaux prélevés en surface sont nettement plus faibles ( $M_{rs} = 0.30 \times 10^{-3} \text{ Am}^2 \text{ kg}^{-1}$ ).



**Figure 12 : Aimantation rémanente à saturation des échantillons de matière en suspension et du lit de chenal (valeur moyenne et écart type)**

La concentration en magnétites a été examinée pour les échantillons du lit du chenal prélevés en basses eaux par classe granulométrique afin d’avoir des classes comparables à celles identifiées dans les  $D_{50}$ ,  $D_{75}$  et  $D_{90}$  des échantillons de MES (Figure 12). Les particules dont la granulométrie est supérieure à  $500 \mu\text{m}$  présentent des valeurs très faibles ( $< 0.10 \times 10^{-3} \text{ Am}^2 \text{ kg}^{-1}$ ) alors que pour celles de granulométrie plus faible, les valeurs sont tout à fait comparables à celles obtenues sur les MES (moyennes entre  $0.5$  et  $0.75 \times 10^{-3} \text{ Am}^2 \text{ kg}^{-1}$ ).

La granulométrie magnétique de l’ensemble des échantillons (MES et lit fluvial) correspond à des particules comprises entre les pôles pseudo-mono-domaine (PSD) et multi-domaine (MD) (Figure 13). Les résultats sont assez homogènes dans l’ensemble et seule la présence de particules plus grossières a pu être mise en évidence dans les échantillons de MES prélevés en milieu de cours d’eau en profondeur lors des basses eaux (Figure 13a). Dans tous les échantillons, la granulométrie de ces magnétites reste inférieure à  $63 \mu\text{m}$  et tout à fait comparable au  $D_{75}$  des MES de basses eaux et au  $D_{50}$  des MES de hautes eaux.



**Figure 13 : Tailles moyennes des magnétiques au sein des échantillons MES et sédiments de fond comparées aux courbes théoriques des magnétites super-paramagnétiques (SP), mono-domaines (SD), pseudo-mono domaine (PSD) et multi-**

*domaines (MD) (Dunlop et Carter –Stiglitz, 2006). Les échantillons #A sont de surface, ceux #B sont en profondeur.*

### 4.3 Discussion

Les caractéristiques granulométriques des MES associées aux faibles valeurs du  $D_{50}$  lors de la période de basses eaux correspondent tout à fait à celles généralement admises pour la charge de ruissellement, alors que la plus forte hétérogénéité granulométrique spatiale des MES collectées en hautes eaux est typique de la charge en suspension dans laquelle des particules provenant de l'érosion du fond et des berges sont mélangées à celles de la charge de ruissellement. Les MES de hautes eaux comportent cependant une proportion significative de particules fines indiquée par la faible valeur du  $D_{50}$ .

La forte concentration magnétique associée aux classes granulométriques inférieures à 160  $\mu\text{m}$  (que ce soit dans les MES ou les sédiments de fond) est en accord avec les résultats de minéralogie magnétique qui indiquent des tailles de magnétite inférieures à 40  $\mu\text{m}$  d'après les comparaisons avec les courbes théoriques.

Les calculs de niveau de turbulence dans le profil montrent que les conditions correspondent à celles d'un méandre libre, avec un haut niveau de turbulence dans un cours d'eau où le transport solide est majoritairement assuré par la charge en suspension. Les vitesses des courants secondaires, de l'ordre du dixième de la valeur de l'écoulement principal semblent jouer un rôle important lors des hautes eaux, assurant le mélange et le maintien en suspension des particules plus grossières dans les zones de vitesses secondaires élevées.

En utilisant un modèle de mélange, s'appuyant sur les valeurs des  $Mrs$  des différentes classes granulométriques, la faible valeur du  $Mrs$  des MES prélevées en profondeur lors des hautes eaux s'explique par une dilution de la concentration magnétique par les fractions les plus grossières. En revanche, ce même calcul tend à surestimer systématiquement les valeurs des  $Mrs$  des MES prélevées en surface pendant les hautes eaux. Le fait que l'on ait généralement collecté moins de matière pendant les hautes eaux qu'en basses-eaux et que l'on n'ait pas de trace des minéraux argileux observés en basses-eaux laisse suspecter un biais lors de l'échantillonnage en hautes eaux. Ce biais serait compensé en profondeur par la contribution des particules fines remises en suspension depuis le fond. Le matériel utilisé est donc très adapté aux conditions de basses eaux et permet de multiplier facilement les mesures lors de celles-ci. Par contre, en hautes eaux, il semble plus adapté aux prélèvements profonds qu'à ceux de surface.

L'étude du profil transversal du méandre de Marnay-sur-Seine montre que les particules d'origine rurale, que l'on peut considérer comme essentiellement naturelles, produits de l'érosion des sols, sont majoritairement composées de particules de magnétites qui semblent libres comme l'indique la bonne adéquation entre la granulométrie des sédiments, la taille des grains magnétiques et leur concentration, bien que très certainement, une association d'une partie d'entre elles avec les particules argileuses doit être également prise en compte. Le transport lors des périodes de basses-eaux correspond à une charge de ruissellement très homogène sur l'ensemble du profil transversal. Lors des hautes-eaux, dans les zones de fortes turbulences où l'échantillonnage a été performant, la concentration magnétique résulte du mélange de la charge de ruissellement et de la remise en suspension des sédiments de fond. L'étude du méandre de Marnay-sur-Seine nous a permis de caractériser les particules naturelles magnétiques qui nous serviront de référence dans la suite de l'étude.

## 5 Évolution spatiale et temporelle de la signature magnétique des MES

Nous présentons dans un premier temps une discussion sur l'efficacité des trappes à piéger les MES en fonction du transport sédimentaire dans la Seine qui varie significativement selon le contexte hydrologique (Estèbe, 1996; Vilmin, 2014), avant de discuter les résultats à l'échelle du système Seine pour enfin aborder les variations temporelles.

L'absence de relation entre les paramètres physico-chimiques de l'eau (pH, conductivité, oxygène dissous et potentiel oxydo-réducteur) mesurés lors des échantillonnages et les propriétés magnétiques des MES, indique que, s'il y a des transformations, leur effet reste négligeable par rapport aux autres variations.

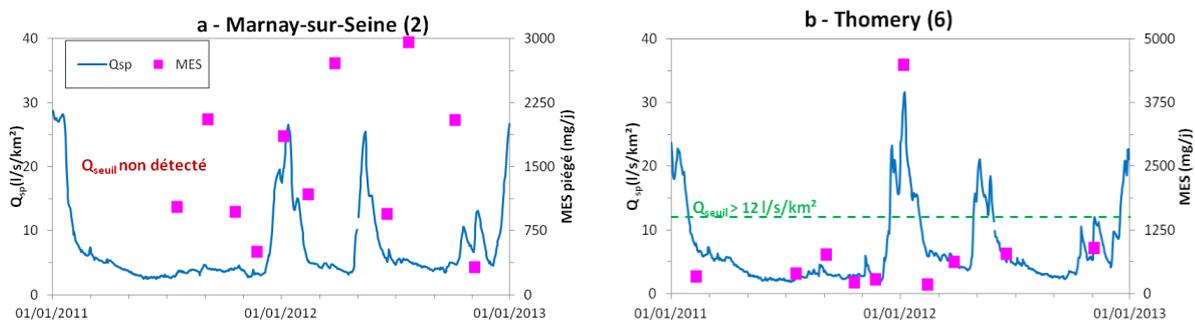
## 5.1 Relation entre MES piégées et débit

La comparaison des masses de MES collectées (normalisées, mg/j) par site avec les débits spécifiques de chaque campagne d'échantillonnage montre des situations différentes (Figure 14) illustrées par les sites de Marnay-sur-Seine (site 2) et Thomery (site 6) :

- Le site de Marnay (Figure 14a) présente des masses de MES comprises entre 500 et 3000 mg/j sans aucune relation avec le débit. Le point d'échantillonnage dans la section et le dispositif n'ont pas permis d'enregistrer les changements de régime.
- Le site de Thomery (Figure 14b) montre des masses de MES comprises entre 150 et 1000 mg/j, sauf pour un échantillon prélevé lors de la montée de crue de janvier 2012 où la trappe a piégé 4500 mg/j. Le seuil nécessaire à l'observation d'une corrélation entre le débit spécifique et la masse de MES se situe au minimum à 12 l/s/km<sup>2</sup>, puisque lors du pic de crue mineure de cette valeur, on n'a pas observé d'augmentation de la masse de MES prélevée. Ce débit spécifique correspond à un débit de 200 m<sup>3</sup>/s à Thomery.

Sur les 15 sites échantillonnés entre 2011 et 2012 au cours des 11 campagnes, 8 montrent une relation nette entre la quantité de MES piégée et le débit spécifique qui est relativement identique pour tous les sites (entre 10 et 13 l/s/km<sup>2</sup>, sauf dans le Loing à Saint-Mammès où il se situe à 8 l/s/km<sup>2</sup>).

Pour les 7 autres sites, un biais lié à la position du site et/ou à la trappe est très probable, les échantillons prélevés lors des périodes de crue devront donc être interprétés avec prudence.



**Figure 14 : Relation entre le débit spécifique et la quantité de MES piégée (en mg/j) dans les sites de Marnay-sur-Seine (a) et Thomery (b).**

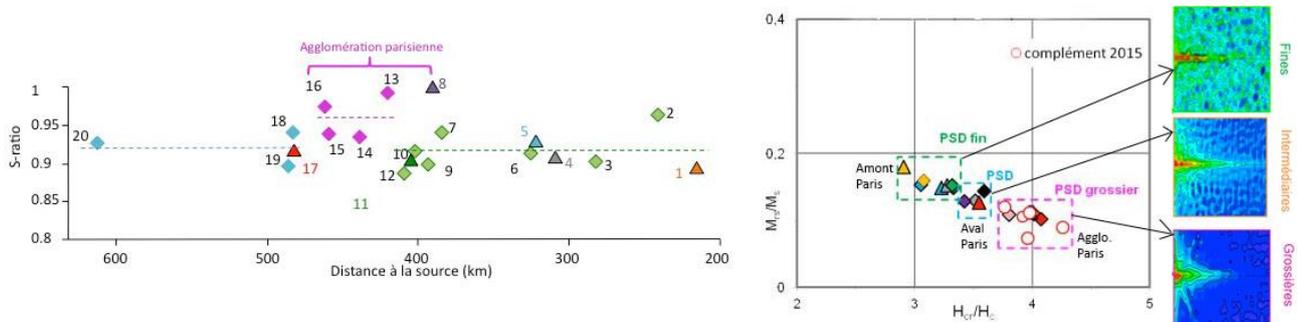
## 5.2 Évolution spatiale des MES

Afin d'analyser dans un premier temps la variabilité spatiale de la composition en éléments magnétiques des matières en suspension dans le système Seine, nous avons négligé les variations temporelles en calculant en chaque site la moyenne des valeurs obtenues lors des différentes campagnes de prélèvement.

L'évolution spatiale du mélange basse-forte coercivité et de la taille des grains de magnétite a été examinée de l'amont à l'aval. Trois segments différents ont été distingués (Figure 15): avant l'agglomération parisienne, dans l'agglomération (jusqu'à la confluence avec l'Oise) et après la confluence avec l'Oise.

Dans le segment le plus en amont, le S-ratio moyen est relativement faible (0.9, Figure 15) montrant la présence d'hématite ou de goéthite. Il est difficile de les distinguer, même avec la désaimantation thermique de l'IRM 3-axes en raison de leur très faible aimantation dans un matériel d'aimantation globale faible. Les magnétites restent donc malgré tout le minéral principal dans ces zones. Ces magnétites sont dans la gamme de taille des PSD fins sans hétérogénéités de taille au sein de chaque MES (Figure 15). Les magnétites naturelles et issues des activités agricoles dans ces régions majoritairement rurales et semi-naturelles ne sont donc pas significativement différentes les unes des autres, tout au moins en taille. Elles ne sont pas non plus affectées par la navigation et les aménagements du cours d'eau qui sont différents d'un site à un autre sur ce segment.

L'agglomération parisienne se distingue par une coercivité moyenne plus faible que dans les deux autres segments (S-ratio plus proche de +1; Figure 15), illustrant certainement les milieux les plus affectés par l'urbanisation et l'industrie. La minéralogie magnétique y est plus homogène qu'ailleurs avec une dominance des minéraux de basse coercivité de taille significativement plus élevée que dans la partie amont (Figure 15).



**Figure 15: À gauche : Variations de la coercivité magnétique des MES, illustrée par le S-ratio, en fonction de la distance à la source (numéros des sites, voir figure 1). Les triangles correspondent aux échantillons des affluents (orange : Aube, gris : Yonne, turquoise : Loing, viole t: Orge, vert : Marne, rouge : Oise) et les losanges à ceux de la Seine (verts jusqu'à l'entrée de Paris, roses à Paris et jusqu'à la confluence de l'Oise et turquoise, après la confluence de l'Oise). À droite : taille des magnétites reportées sur un diagramme de Day et les diagrammes FORC montrant que les tailles sont homogènes à chaque site**

Plusieurs études ayant montré que les rivières urbaines, dont l'Orge, ainsi que l'agglomération parisienne présentent des enrichissements en contaminants métalliques, dont le fer (Thévenot *et al.*, 2009 ; Le Pape, 2012 ; Chen *et al.*, 2014), il est possible que cette augmentation de taille des magnétites dans les milieux fortement urbanisés et industrialisés témoigne de nouveaux apports de magnétites grossières.

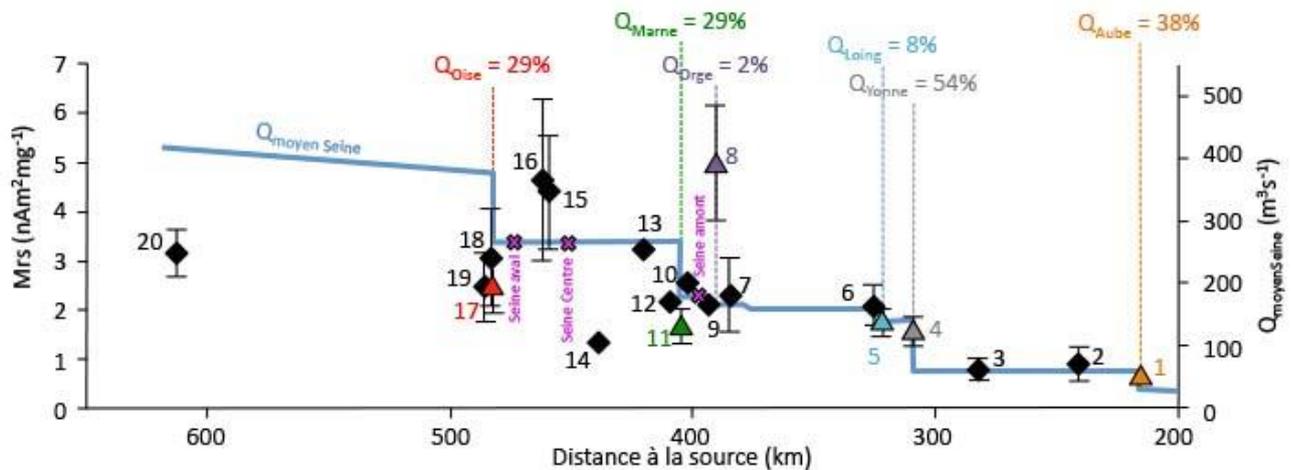
À la sortie de l'agglomération parisienne, après l'Oise, les données sont moins nombreuses et ne permettent pas de déterminer à partir du S-ratio si la diminution de la proportion en magnétite dans la fraction magnétique et donc de l'influence de l'agglomération parisienne est significative (Figure 15). En revanche, nous observons une perte de contribution de magnétites grossières en aval de la confluence de l'Oise. Les magnétites d'origine anthropique pourraient être trop lourdes pour être maintenues en suspension à 0.5-2 m de profondeur (notamment en régime de basses eaux) et se déposeraient alors rapidement après leur arrivée dans le cours de la Seine.

Pour résumer, le changement de taille des magnétites le long de la Seine n'est pas progressif : il se fait par « étapes » d'amont en aval. Les MES prélevées en zones rurales contiennent des magnétites PSD fines, celles prélevées dans des milieux partiellement urbanisés montrent des magnétites un peu plus grossières et celles des milieux fortement urbanisés et industrialisés présentent les plus grosses magnétites. Les zones de transition sont encore incompréhensibles : elles semblent marquer une contribution progressive à l'entrée et régressive à la sortie de l'agglomération parisienne mais ne semblent pas correspondre à des mélanges rural/urbain.

La distribution spatiale de la concentration en magnétites, évaluée à l'aide du paramètre  $Mrs$ , est mise en regard du profil de débit moyen annuel de la Seine (Figure 16).

La concentration évolue également par paliers, avec des valeurs faibles (0.7 nAm<sup>2</sup>/mg) dans la zone amont jusqu'à la confluence avec l'Yonne. À l'aval de celle-ci la concentration a doublé, augmentation qui ne peut être attribuée qu'en partie aux apports de l'Yonne présentant une concentration plus forte ; une autre source, très certainement anthropique, doit être recherchée dans la zone Montereau-Fault-Yonne où plusieurs sites industriels sont implantés. La concentration de l'Orge est de loin la plus forte, près de quatre fois celle de la

zone rurale. Dans la traversée de l'agglomération parisienne, les valeurs des années 2011-2012 sont élevées, indiquant là encore une contribution externe.



**Figure 16: Évolution d'amont en aval de la concentration moyenne en magnétites ( $M_{rs}$ ) dans les MES de la Seine (losanges noirs) et les affluents étudiés (triangles colorés). À chaque point est associé l'écart-type de toutes les mesures au site quelle que soit la période de prélèvement. Le débit moyen de la Seine au cours des années 2011 et 2012 est représenté par la courbe bleue sur laquelle est aussi notée la localisation des stations d'épuration (croix roses). La contribution moyenne annuelle des affluents aux confluences est indiquée en %.**

Une fois l'agglomération parisienne traversée, la concentration diminue et retrouve des valeurs comparables à celles de la zone périurbaine à l'aval de la confluence avec l'Yonne et le Loing. La diminution de la concentration peut être attribuée à plusieurs facteurs : la perte des particules les plus grossières suite à un changement de la compétence du cours de la Seine, ou au piégeage de celles-ci en liaison avec les aménagements, ou suite à des apports très pauvres en minéraux magnétiques que peuvent constituer les eaux de rejet de la station Seine Aval de la SIAPP.

Les MES des eaux de rejets de cette station (échantillons fournis par le SIAAP) présentent une aimantation rémanente à saturation ( $M_{rs} = 0.27 \text{ nAm}^2/\text{mg}$ ) significativement plus faible que celle de tous les échantillons de MES la Seine (entre 0.5 et 6  $\text{nAm}^2/\text{mg}$ ). Cette faible concentration en magnétite associée aux débits des rejets de la station (au maximum 20 % du débit de la Seine en étiage) n'explique qu'en partie la diminution du  $M_{rs}$  après l'Oise.

La perte d'une partie des magnétites grossières entre la sortie de Paris et la confluence de l'Oise notamment par dépôt est l'hypothèse qui paraît la plus plausible et nécessiterait une investigation spécifique pour analyser les rôles respectifs des changements de section ou de pente du cours d'eau, ou des ouvrages.

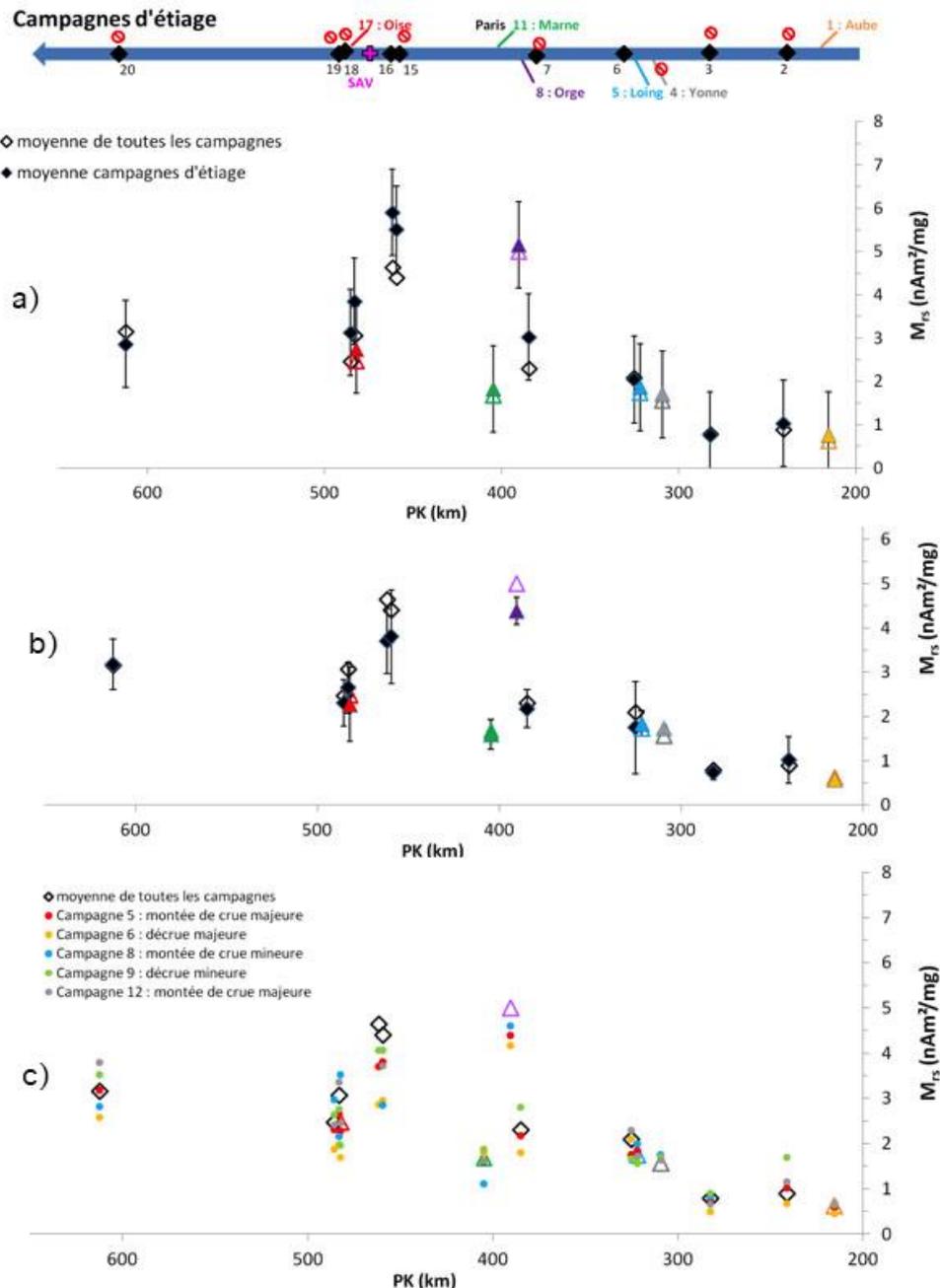
### 5.3 Évolution temporelle de la fraction magnétique des MES

Les contextes hydrologiques lors des périodes d'échantillonnage se répartissent en trois grandes catégories : périodes d'étiage, périodes de crue et régimes transitoires. Seuls les deux premiers sont traités car le troisième n'est représenté que par deux campagnes d'échantillonnage qui ne permettent pas d'aborder la dynamique de ces régimes transitoires.

La distinction entre période de basses et hautes eaux s'appuie dans ce travail sur le débit moyen qui donne plus de poids aux événements extrêmes que le débit médian (voir figure 2) :

- Les campagnes en période d'étiage correspondent à celles pour lesquelles le débit moyen est inférieur à 150 m<sup>3</sup>/s (station Pont d'Austerlitz) et varie peu (campagnes 1, 2, 3, 4 et 11) ;
- Les campagnes en période de crue correspondent à celles pour lesquelles le débit moyen est supérieur à 250 m<sup>3</sup>/s (station Pont d'Austerlitz) et présente une forte variabilité ( $\pm 80$  m<sup>3</sup>/s) (campagnes 1, 2, 3, 4 et 11).

Nous avons examiné l'évolution temporelle du paramètre  $M_{rs}$  (après s'être assurés que le porteur principal de l'aimantation est la magnétite) pour illustrer la concentration magnétique des MES (Figure 17).



**Figure 17 : Concentration magnétique le long du système Seine en période d'étiage (a) et en période de crue (b) et par crue (c)**

En période d'étiage, la concentration en magnétites ( $M_{rs}$  de 0.5 à 2 nAm<sup>2</sup>/mg) est faible sur le tracé amont de la Seine ou sur ses affluents (Aube, Yonne, Loing et Marne) traversant des zones essentiellement rurales. On

note cependant une légère augmentation après la confluence de l'Yonne qui indique une augmentation du signal le long du cours de la Seine en amont de la confluence, augmentation très probablement attribuable aux activités industrielles de la région de Montereau-Fault-Yonne (Figure 17a). Le  $M_{rs}$  augmente nettement dans les zones urbanisées que sont la traversée de l'agglomération parisienne et le cours de l'Orge ( $M_{rs}$  de 3 à 6 nAm<sup>2</sup>/mg). La valeur du  $M_{rs}$  de l'Oise (2.5 nAm<sup>2</sup>/mg) est interprétée comme un mélange entre un signal rural faible et une influence d'urbanisation significative mais légère. La chute de la valeur du  $M_{rs}$  en sortie de l'agglomération parisienne pose la question d'une éventuelle dilution. C'est entre les sites d'Andrézy et de Bougival que se situe la station du SIAAP Seine Aval. L'influence des rejets de cette station d'épuration a été abordée à partir d'un calcul de mélange en considérant qu'en période d'étiage le débit des rejets de SAV représente entre 9 et 12 % du débit de la Seine à Andrézy, et que la concentration en MES des rejets (39 mg/l) est supérieure à celles de l'Oise et de la Seine (entre 15-25 mg/l). La très faible valeur du  $M_{rs}$  (0.26 nAm<sup>2</sup>/mg) des rejets du SIAAP montre que ceux-ci contribuent au moins en partie à une diminution de la valeur du  $M_{rs}$  de la Seine à l'aval de la station, contribution toutefois limitée par le débit des rejets de SAV.

En période de crue, les valeurs du  $M_{rs}$  sont systématiquement plus faibles que les valeurs d'étiage (à l'exception d'Amfreville), ce qui se traduit par une valeur moyenne inférieure à la valeur d'étiage (Figure 17b et c). L'écart est très faible dans les zones rurales (Seine amont, Yonne, Loing, Marne) ainsi que sur le cours d'eau légèrement anthropisé qu'est l'Oise. Par contre, l'écart est important sur la rivière anthropisée de l'Orge, et dans la traversée de l'agglomération parisienne où les concentrations peuvent diminuer de moitié.

La sensibilité de la réponse sédimentaire par rapport au pic de crue est analysée sur les données individuelles des cinq campagnes de prélèvements correspondant à des périodes de crues, trois en montée de crue dont deux en montée de crue majeure, une décrue mineure et une décrue majeure (Figure 17c). Dans les crues majeures, les valeurs de la décrue sont nettement inférieures à celles des montées. Par contre, les mesures réalisées lors d'évènements mineurs ne donnent pas de résultats significatifs, soit par biais d'échantillonnage ou parce que le débit minimum de remise en suspension n'a pas été atteint.

La comparaison de ces résultats avec ceux de l'évolution spatiale de la contamination métallique de la Seine (Thévenot *et al.*, 2009 ; Priadi, 2010 ; Ayrault *et al.*, 2014) permet de noter que les variations du  $M_{rs}$  entre crue et étiage sont en accord avec les résultats sur la contamination métallique (Meybeck *et al.*, 2004 ; Chen *et al.*, 2009 ; Thévenot *et al.*, 2009), dont le fer (Chen *et al.*, 2014) et d'associer l'augmentation de la concentration et de la taille des magnétites à l'urbanisation et aux activités industrielles et aux transports.

## 6 Conclusions et perspectives

La magnétite est le seul minéral qui a pu être étudié avec finesse car sa forte aimantation domine celles des minéraux comme l'hématite ou la goethite, dont la présence est certaine, surtout dans les zones rurales mais ne peut être facilement caractérisée avec les méthodes du magnétisme environnemental. Cette limite n'est toutefois pas handicapante pour les interprétations car la magnétite est le minéral dominant, le système peut ainsi être étudié à partir d'un seul minéral.

La magnétite est un élément naturellement présent dans la charge sédimentaire de la Seine, sa concentration dépend fortement des conditions hydrologiques au-delà d'un seuil autour de 12 l/s/km<sup>2</sup>. Dans un système où les formations drainées sont relativement homogènes comme le bassin de la Seine, les magnétites, essentiellement pseudo-mono-domaines (inférieures à ~ 40 µm) sont principalement concentrées dans la charge de ruissellement (inférieure à ~ 63 µm) et la fraction fine des sédiments de fond (inférieure à 160 µm). Lorsque la charge en suspension augmente dans la colonne d'eau, une partie des magnétites du lit du cours d'eau est remise en suspension avec le reste des particules fines.

La magnétite est également produite par les différentes activités anthropiques. L'urbanisation et l'industrie en sont les principales sources : les MES des milieux les plus impactés (comme la Seine à Bougival et l'Orge à Viry-Châtillon) possèdent une aimantation rémanente à saturation environ cinq fois plus élevée (3-6,5 nAm<sup>2</sup>/mg) qu'en amont en milieu rural (0.5-1.2 nAm<sup>2</sup>/mg). De manière générale, la concentration de magnétite augmente avec l'urbanisation et les activités industrielles, lesquelles sont principalement concentrées dans l'agglomération parisienne et le long des cours d'eau (Montereau-Fault-Yonne, Sens, Meaux). Ces activités et le transport urbain constituent les principales sources d'émission de fer anthropique dans le bassin. Certaines activités anthropiques comme les stations d'épuration contribuent en revanche à diminuer la concentration en magnétite dans les MES. Un profil d'évolution d'amont en aval des propriétés

magnétiques des MES de la Seine permet donc de tracer l'impact de l'Homme sur la fraction ferrugineuse et le devenir des particules dans le cours d'eau.

Les variations de régime hydrologique affectent la concentration de magnétites naturelles de la Seine, mais les variations temporelles d'aimantation des MES sont beaucoup plus prononcées dans l'agglomération parisienne qu'en amont et en aval de celle-ci. Dans l'agglomération, l'essentiel des magnétites détectées semble avoir une origine anthropique. Les périodes de crue contribuent à la dilution du signal magnétique, diminuant ainsi l'impact des activités anthropiques.

Les résultats de cette étude ont montré le potentiel du protocole d'échantillonnage qui devrait être adapté pour les périodes de hautes eaux. Certaines conclusions mériteraient d'être confortées par des échantillonnages complémentaires sur la transition entre milieu rural et urbain (influence de la zone urbaine de Montereau-Fault-Yonne à l'amont) sur la variabilité au sein de l'agglomération parisienne (complément d'échantillonnage de la campagne de 2015), recherche des sources de minéraux ferrugineux (sols agricoles, retombées atmosphériques), évaluation des effets de la navigation et des ouvrages (remobilisation lors de basses eaux, rétention d'une partie de la charge).

Les différentes analyses et méthodes magnétiques ont permis d'évaluer l'impact de l'Homme sur la fraction ferrugineuse de la Seine en montrant des tendances d'enrichissement ou d'appauvrissement en magnétites similaires à celles que l'on observe pour le fer total et les ETM avec les outils classiques. Elles montrent également le potentiel de traçage des processus hydrodynamiques et de la charge sédimentaire à partir du magnétisme environnemental.

## 7 Remerciement

Nous tenons à remercier Christophe Colin du Laboratoire GEOPS de l'Université d'Orsay qui nous a donné accès au granulomètre laser, V. Rocher du SIAAP pour nous avoir donné accès aux sites ainsi que le personnel qui a assuré la collecte des eaux de traitement, P. Jugé de l'Université de Tours pour l'acquisition et le traitement des données aCdp. Le travail de thèse du premier auteur a également bénéficié d'un contrat doctoral de l'École des Mines de Paris.

## 8 Références

- Ayrault, S., Le Pape, P., Evrard, O. & Priadi, C.R. (2014) Remanence of lead pollution in an urban river system: a multi-scale temporal and spatial study in the Seine River basin, France. *Environmental Science and Pollution Research*, 21, 4134–4148.
- Billen, G., Silvestre, M., Barles, S., Mouchel, J.-M., Garnier, J., Curie, F. & Boët, P. (2009) Le bassin de la Seine. Fascicule PIREN n°1.
- Chen, J., Gaillardet, J., Louvat, P. & Huon, S. (2009) Zn isotopes in the suspended load of the Seine River, France: Isotopic variations and source determination. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73, 4060–4076.
- Chen, J.-B., Busigny, V., Gaillardet, J., Louvat, P. & Wang, Y.-N. (2014) Iron isotopes in the Seine River (France): Natural versus anthropogenic sources. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 128, 128–143.
- Day, R., Fuller, M. & Schmidt, V.A. (1977) Hysteresis properties of titanomagnetites: Grain-size and compositional dependence. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 13, 260–267.
- Dunlop, D.J. (2002) Theory and application of the Day plot (Mrs/Ms versus Hcr/Hc) 1. Theoretical curves and tests using titanomagnetite data. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 107, B3, 2056, DOI:10.1029/2001JB000486.
- Dunlop, D.J. & Carter-Stiglitz, B. (2006) Day plots of mixtures of superparamagnetic, single-domain, pseudosingle-domain, and multidomain magnetites. *Journal of Geophysical Research-solid Earth*, 111, 10pp.
- Dzana, J.-G. & Gaillard, S. (1996) Hydrodynamique et mobilité d'une boucle de méandre au stade du débit à pleins bords. L'exemple de la Seine supérieure. *Géomorphologie : relief, processus, environnement*, 2, n°2, 13–27.
- Estèbe, A. (1996) Impact de l'agglomération parisienne et de ses rejets par temps de pluie sur les concentrations en métaux des matières en suspension et des sédiments en Seine en période estivale. Thèse de doctorat, Université de Paris 12, Creil, France, 2 vol., 237 pp., 117 pp.

- Kruiver, P.P., Dekkers, M.J. & Heslop, D. (2001) Quantification of magnetic coercivity components by the analysis of acquisition curves of isothermal remanent magnetisation. *Earth and Planetary Science Letters*, 189, 269–276.
- Lowrie, W., (1990) Identification of ferromagnetic minerals in a rock by coercivity and unblocking temperature properties. *Geophysical Research Letters* 17, 159–162.
- Meybeck, M., Horowitz, A.J. & Grosbois, C. (2004) The geochemistry of Seine River Basin particulate matter: distribution of an integrated metal pollution index. *Science of The Total Environment*, 328, 219–236.
- Le Pape, P. (2012) Etude de la dynamique, des sources et de la spéciation des éléments traces dans le bassin versant de l'Orge (Essonne, France). Thèse de Doctorat. Orsay (Essonne). Université Paris-Sud, Faculté des Sciences d'Orsay,
- Priadi, C.R. (2010) Caractérisation des phases porteuses: Métaux particuliers en Seine. Thèse de Doctorat. Orsay (Essonne). Université Paris-Sud, Faculté des Sciences d'Orsay, 281pp.
- Roberts, A.P., Pike, C.R. & Verosub, K.L. (2000) First-order reversal curve diagrams: A new tool for characterizing the magnetic properties of natural samples. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 105, 28461–28475.
- Robertson, D.J. & France, D.E. (1994) Discrimination of remanence-carrying minerals in mixtures, using isothermal remanent magnetisation acquisition curves. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 82, 223–234.
- Tessier, L. (2003) Transport et caractérisation des matières en suspension dans le bassin versant de la Seine : identification de signatures naturelles et anthropiques. Thèse de Doctorat. Paris, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, 262pp.
- Thévenot, D.R., Lestel, L., Tusseau-Vuillemin, M.-H., Gonzalez, J.-L. & Meybeck, M. (2009) Les métaux dans le bassin de la Seine. Fascicule PIREN n°7.
- Tricart, J. & Hirsch, F. (1960) Relations entre le débit et la superficie des bassins fluviaux. In: *Annales de Géographie*. T. 69, N°375. PP. 449-461.
- Vilmin, L. (2014) Modélisation du fonctionnement biogéochimique de la Seine de l'agglomération parisienne à l'estuaire à différentes échelles temporelles. Thèse de doctorat. Paris, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 350 pp.