

# Tracer les plombs de Notre-Dame de Paris par leur signature isotopique et élémentaire

*Sophie Ayrault est spécialiste des études du transfert des contaminants et des éléments traces dans l'environnement ; elle est directrice de recherche au Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement<sup>1</sup> du CEA.*

## 1 Le plomb à Notre-Dame de Paris et dans Paris

Il y a beaucoup de sources possibles de plomb dans Notre-Dame : Maxime L'Héritier<sup>2</sup> décrit par exemple les agrafes<sup>3</sup>

1. [www.lscce.ipsl.fr/](http://www.lscce.ipsl.fr/)

2. Maxime L'Héritier : conférence sur « L'apport des analyses chimiques à la connaissance des armatures de fer de Notre-Dame de Paris ».

3. Une agrafe de toit sert à fixer ou maintenir différents éléments, par exemple les feuilles de couverture.

de fer, qui sont scellées avec du plomb. Il y a aussi du plomb dans les armatures<sup>4</sup> de vitraux et dans les peintures. Nous allons essayer, à travers la signature isotopique et élémentaire des poussières de plomb émises par l'incendie, d'identifier leur origine.

Le plomb à Notre-Dame est une longue histoire. Une

4. L'armature d'un vitrail désigne les éléments métalliques qui divisent et maintiennent les différents morceaux de verre composant l'ensemble du vitrail.

première toiture en plomb est mise en place vers 1215 (Alexa Dufraisse<sup>5</sup>). Ensuite, ont lieu de nombreuses réfections et réparations dont celle en 1726 de la grande réfection de la toiture par le cardinal de Noailles, puis celle de la période des grands travaux de Viollet-le-Duc<sup>6</sup> entre 1845 et 1864.

5. Alexa Dufraisse, conférence sur « Mémoire du bois : apport de la chimie à la connaissance de la charpente carbonisée de Notre-Dame de Paris ».

6. Eugène Viollet-le-Duc (1814-1879) est un architecte français, connu pour ses travaux de restauration de monuments médiévaux.

En 2019, l'échafaudage alors en place était en grande partie destiné à rénover cette toiture en plomb et beaucoup de travaux étaient prévus (Figure 1). Malheureusement, très peu de temps après la fin du montage de l'échafaudage, la cathédrale a brûlé, au moins la toiture et la charpente.

Il est difficile de savoir à Paris quel est le plomb émis par l'incendie de Notre-Dame car il y a en fait énormément de sources de plomb dans Paris même (Figure 2).

Dans le monde entier, toutes les communautés urbaines ont cette particularité d'être

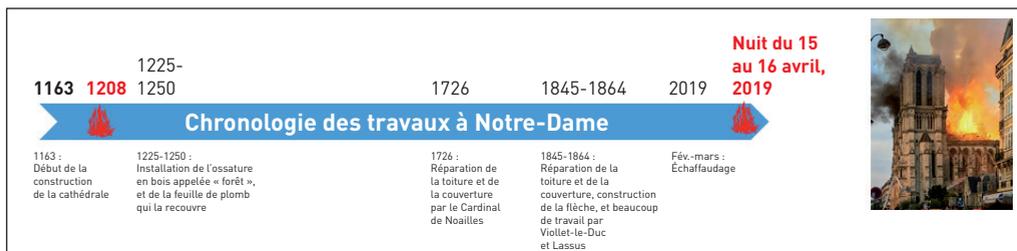


Figure 1  
Le plomb à Notre-Dame de Paris, une longue histoire.

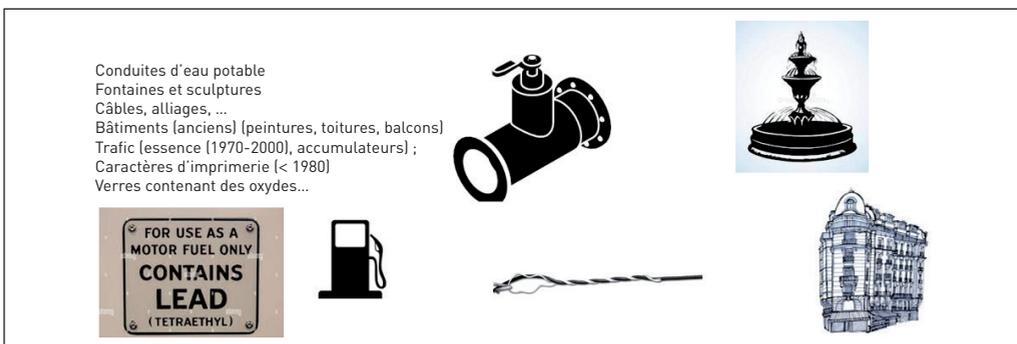


Figure 2  
Les sources de plomb dans Paris.

souvent très enrichies en plomb.

L'une des sources principales vient des additifs plombés utilisés dans les essences en France, à partir de 1920 en petite quantité mais massivement entre 1970 et 1985, avant d'être interdits en 2000 : on en trouve encore largement les traces dans une ville comme Paris.

Il y a aussi le plomb issu de tous les usages qui correspondent à la décoration des villes comme les sculptures et les fontaines.

Mais Paris présente en outre une particularité : lors de l'époque haussmannienne, sous Napoléon III, lorsque l'on a ouvert de grandes avenues, on a construit des immeubles qui contiennent beaucoup de plomb dans leurs peintures et dans les éléments d'étanchéité des toits et des balcons. La dernière source de plomb urbain est une particularité aussi haussmannienne car c'est Belgrand qui a mis en place un système d'adduction d'eau potable après une grande épidémie de choléra dans Paris en 1832 ; il devenait vraiment indispensable d'assainir Paris et le système d'adduction d'eau potable et d'évacuation des eaux usées a été fabriqué en partie en plomb et en partie en fonte.

Il y a donc beaucoup de plomb à Paris et il faut un travail d'analyse de chimiste pour identifier la signature isotopique et élémentaire des poussières contenant du plomb qui ont été émises lors de l'incendie pour savoir si celui-ci a contribué à augmenter la contamination en plomb de Paris (**Figure 3**).



**Figure 3**

*Les fumées de l'incendie de Notre-Dame contiennent du plomb.*

## 2 La signature isotopique et élémentaire, un moyen d'identification de la source de plomb due à l'incendie

### 2.1. Qu'est-ce que la signature isotopique ?

Pour identifier l'origine du plomb, on utilise sa signature isotopique, c'est-à-dire les rapports entre les quatre isotopes<sup>7</sup> stables du plomb, qui sont le 206, le 207, le 208 et le 204.

Les quatre isotopes sont stables, mais un seul, le plomb 204, existait au tout début de l'histoire de l'univers, et maintenant il ne représente plus que 1,4 % du plomb total qui existe sur Terre. Les trois

7. Deux isotopes sont des atomes possédant le même nombre de protons et d'électrons, mais un nombre de neutrons différents. Leurs propriétés chimiques sont identiques car elles dépendent du cortège électronique. La légère différence de masse de deux isotopes entraîne une différence de certaines propriétés physiques (stabilité notamment).

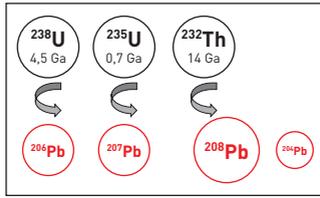


Figure 4

L'origine radiogénique des isotopes 206, 207, 208 du plomb.

autres isotopes représentent la majeure partie du plomb sur Terre et sont non radioactifs. Ils sont radiogéniques, c'est-à-dire générés par la radioactivité à partir des isotopes de l'uranium 238, 235 et du thorium 232, par des chaînes de décroissance radioactive<sup>8</sup> (Figure 4).

Dans les mines de plomb, suivant l'âge de la mine et la composition de la roche qui encaisse le filon<sup>9</sup> plombifère,

8. Lors du phénomène de radioactivité, certains éléments lourds se décomposent jusqu'à parvenir à un atome stable : par exemple, l'uranium 238 possède 238 protons, et il se fragmente en atomes plus légers jusqu'à parvenir à 206 protons, ce qui correspond au plomb 206. La désintégration des atomes s'accompagne d'une émission de rayonnement.

9. Un filon est une masse de métal ou de minéraux se trouvant entre deux couches de roches différentes.

on peut observer des concentrations en uranium et en thorium différentes. Les temps de demi-vie de ces isotopes radioactifs sont en gigannées, et suivant l'âge de mise en place du filon, les rapports entre les quantités des isotopes stables de plomb produits vont être légèrement différents. Tout l'intérêt repose dans ce « légèrement différents » : ces différences sont caractéristiques de la mine et constituent ce qu'on appelle une signature isotopique. Chaque mine a donc son empreinte isotopique qui sera conservée dans les objets fabriqués.

La Figure 5 montre que les relations entre les rapports des isotopes 206/207 et 208/206 des trois isotopes du plomb sont caractéristiques des différentes mines.

Nous avons établi deux graphiques pour mieux différencier les mines (Figure 5), chaque mine ayant sa signature isotopique. Au XIX<sup>e</sup> siècle, au moment de la construction du Paris haussmannien, mais au moment aussi de la dernière réfection de la toiture en plomb de Notre-Dame, c'est l'Espagne qui fournissait le plus de plomb « neuf » à la France. Si l'on considère les trois mines espagnoles (Figure 5 : Rio Tinto, Cartagena, Mazarron), on voit qu'elles ont des signatures isotopiques très différentes. Quand il y a de gros chantiers de ce type, même si le recyclage existait et qu'il était déjà très important, on peut penser qu'il y ait eu effectivement besoin d'importer du plomb « neuf » d'Espagne. En couplant les données économiques et les

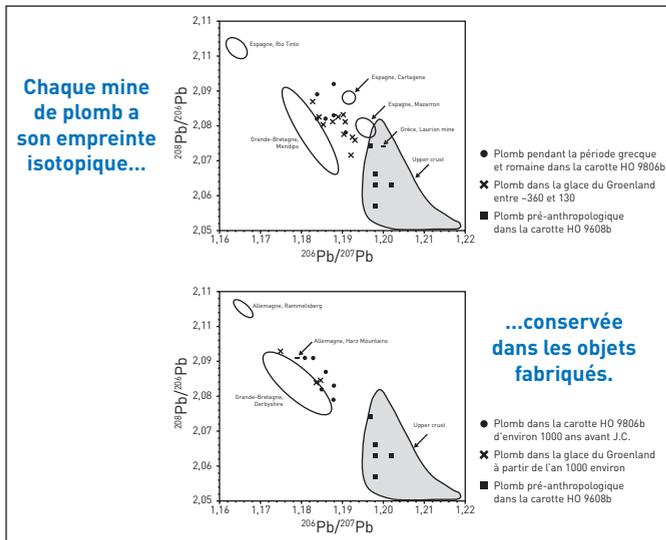
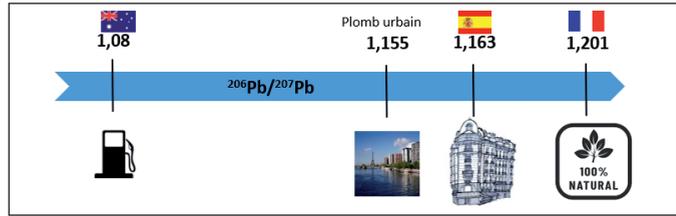


Figure 5

Signature isotopique du plomb selon la mine d'extraction.

Source : d'après Alfonso et coll., 2001.

données isotopiques, on peut donc dater et donner une signature isotopique aux différents plombs qui ont été utilisés dans Notre-Dame depuis sa construction au Moyen Âge, jusqu'à la dernière réfection, même s'il y a eu d'autres travaux après. En théorie tout du moins, car le recyclage potentiel du plomb des anciennes toitures dans les nouvelles peut brouiller le message.



**Figure 6**

Signature des principales sources de plomb à Paris.  
 Source : d'après L. Lestel (CNRS, Paris), Ayrault et coll. (2012, 2014).

**2.2. Signature isotopique d'un plomb selon son origine**

Le fait de connaître ces signatures isotopiques permet d'identifier les sources principales de plomb dans Paris. Ce sont les rapports  $206/207^{10}$  qui sont représentés pour faciliter la lecture (Figure 6).

Dans le cas de l'essence, en France on utilisait des additifs au plomb qui étaient produits par la même entreprise, toujours au même endroit. Donc à partir des archives de cette société, on peut reconstituer quelles sources de plomb métal avaient été utilisées pour ces additifs et en déterminer la signature, ce qui est confirmé dans les prélèvements environnementaux. C'est une signature très spécifique (1,08) extrêmement différente de celle du plomb naturel dans le bassin de la Seine (1,201).

La signature du plomb qui est inhérente à l'infrastructure de la ville de Paris et que l'on retrouve dans les déchets urbains, notamment dans

les eaux usées, est de 1,155 pour le rapport  $206/207$ , que nous avons baptisé « plomb urbain », qui correspond à ce que l'on retrouve très couramment dans les poussières de Paris (Figure 6).

Comme plusieurs objets peuvent avoir des signatures isotopiques du plomb proches, pour mieux discriminer leur origine, on ajoute à ces signatures isotopiques les signatures élémentaires<sup>11</sup>. Pour cela, on dose dans les poussières étudiées les concentrations pour le plus grand nombre possible de métaux, de métalloïdes<sup>12</sup>, mais aussi d'éléments majeurs<sup>13</sup> et autres traces (Figure 7) afin de mieux caractériser leur empreinte géochimique.

11. La signature élémentaire permet de différencier entre eux les différents éléments chimiques de l'échantillon (plomb et cuivre par exemple), tandis que la signature isotopique caractérise deux isotopes d'un même élément (plomb 206 et plomb 207 par exemple).

12. Un métalloïde est un corps qui possède certaines propriétés des métaux et d'autres propriétés opposées.

13. Les éléments majeurs sont les dix éléments qui composent 95 % de la croûte terrestre : Si, Al, Ca, Mg, Na, K, Ti, Fe, Mn et P.

10. 206 et 207 désigne le nombre de neutrons dans les atomes de plomb des échantillons considérés.

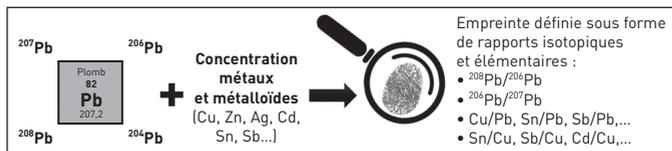


Figure 7

Signatures géochimiques des différentes sources à partir des isotopes du plomb et des concentrations élémentaires contenus dans les échantillons étudiés.



Figure 8

Fumée de l'incendie de Notre-Dame émettant des poussières de plomb.

L'empreinte isotopique et géochimique des poussières émises par le panache de Notre-Dame que l'on voit sur la **Figure 8** et qui part sur la Seine a été ainsi déterminée pour un choix donné de prélèvements.

L'empreinte de ces poussières a ensuite été comparée avec celles de différentes sources de plomb dans Paris (**Figure 9**) : avec celles des éléments de plomb des matériaux de construction contemporains de Notre-Dame, puis avec celles des échantillons qui représentent les sources anthropiques principales telles que le trafic routier et le bâti parisien. Le bâti correspond à tous les bâtiments, avec les toitures, les éléments singuliers des toitures (les toitures en zinc et en ardoise possèdent de nombreux éléments de plomb), les peintures à la céruse ou les peintures antirouilles (« minium ») sur les balcons, les tuyauteries, etc.



Figure 9

Les différentes sources de plombs dans Notre-Dame et Paris.

### 3 Traçage des poussières émises par l'incendie de Notre-Dame

#### 3.1. Choix des prélèvements à analyser dans Notre-Dame

C'est au Laboratoire de recherche des monuments historiques (LRMH), en particulier les chercheuses Aurélia Azéma et Delphine Syvilay, qui ont entre juin 2019 et janvier 2020 récolté dix-neuf échantillons de poussières localisées, comme on peut le voir sur le plan de la **Figure 10**, dans différents endroits de Notre-Dame et si possible pas trop près de la zone de chute de la flèche. La forme des points détermine le niveau d'échantillonnage : au niveau du sol, c'est carré, au niveau des tribunes, c'est rond, au niveau des voûtes, c'est un hexagone (**Figure 10**).

La **Figure 11** montre les différents supports de ces prélèvements. Normalement, on ne doit échantillonner des poussières que sur des supports extrêmement bien nettoyés, prévus à cet effet, totalement inertes, sans contaminants, etc., ce qui n'était pas possible dans le cas de Notre-Dame.

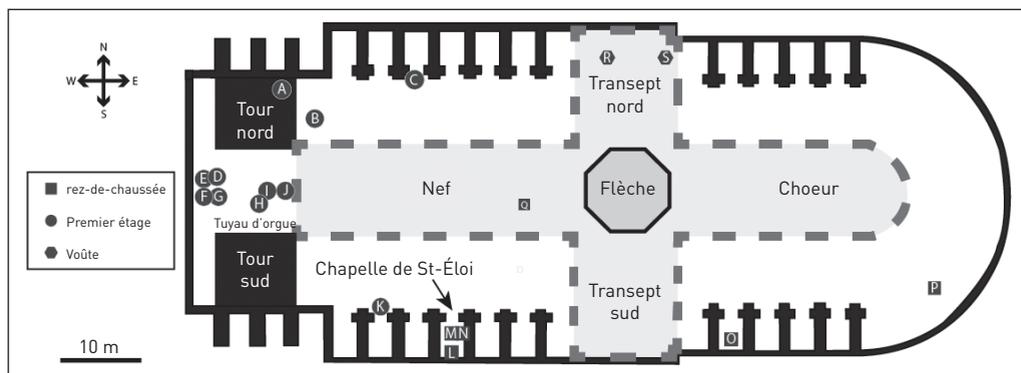


Figure 10

Plan simplifié de Notre-Dame de Paris (modifié d'après Aubert, 1920) montrant la localisation des dix-neuf prélèvements réalisés de juin 2019 à janvier 2020 par Aurélia Azéma et Delphine Syvilay (LRMH).

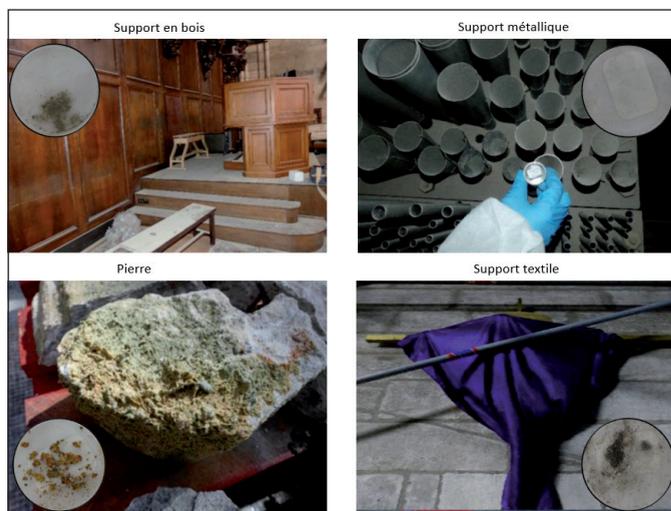


Figure 11

Prélèvements d'échantillons sur différents supports.

Ces dix-neuf prélèvements ont été réalisés sur des supports qui n'étaient pas forcément non contaminants, comme par exemple les poussières récupérées sur des objets métalliques qui peuvent apporter une contamination. Des poussières peuvent aussi contenir non seulement les poussières émises par l'incendie, mais aussi des poussières présentes avant l'incendie. On imagine bien que sur le tissu

représenté sur la **Figure 11** (image du bas à droite), qui avait été mis en place bien avant l'incendie sur une sculpture, il avait pu se déposer un peu ou beaucoup de poussières avant l'incendie (**Figure 12**, image en bas à gauche) ; nous avons aussi du plomb fondu très oxydé, déposé sur une pierre d'un mur d'extrados<sup>14</sup>,

14. L'extrados est la surface extérieure courbée d'une voûte.

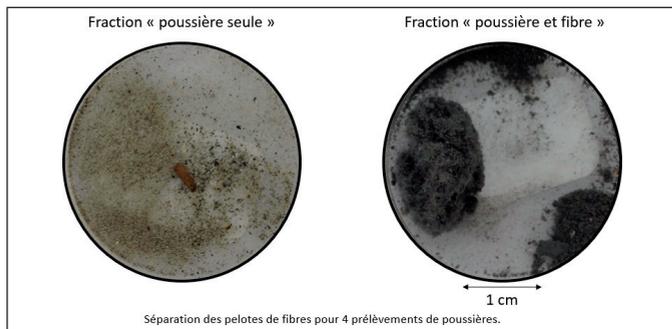


Figure 12

Exemples de types de prélèvement observés à la loupe binoculaire.

des échantillons ont été récupérés sur des supports en bois et notamment sur le banc de l'organiste (Figure 11, en haut à gauche). L'organiste jouait le soir de l'incendie, donc on peut penser que le bois étant un support inerte, cet échantillon n'a pas de métaux. De plus, nettoyé avec soin par l'organiste, ce sera donc un échantillon de choix, probablement pas contaminé par des poussières intérieures à l'incendie.

### 3.2. Analyse des prélèvements

Une observation à la loupe binoculaire des poussières prélevées permet de remarquer qu'on a des fractions qui contiennent effectivement seulement des poussières (Figure 12 à gauche), avec un petit morceau de bois facilement séparable, mais aussi d'autres échantillons qui contiennent des pelotes de fibres toutes emmêlées les unes avec les autres (Figure 12 à droite). Nous avons pu séparer les poussières de ces pelotes de fibres.

Les échantillons sont ensuite traités dans des digesteurs (Figure 13) pour décomposer la matière organique et minérale.

Le digesteur est un four à micro-ondes sous pression où

les échantillons de poussières sont traités par des acides fluorhydrique, nitrique, chlorhydrique et perchlorique<sup>15</sup> concentrés. On obtient une solution qui est injectée dans un spectromètre de masse<sup>16</sup>, ici, à couplage inductif<sup>17</sup> (Figure 14).

Ce spectromètre de masse permet d'obtenir les analyses élémentaires de trente ou quarante éléments et les rapports isotopiques du plomb dans les échantillons. La Figure 15 présente les résultats obtenus pour différents substrats dans différents endroits de la cathédrale. La concentration exprimée en g/g pour l'argent, l'antimoine, le cadmium, le bismuth, l'étain, le cuivre est reportée en fonction de la concentration en plomb exprimée en g/kg.

On observe que certains échantillons contiennent des quantités extrêmement importantes de plomb. La couleur des points symbolise le type de support : les points marron sont pris sur du bois, les points roses sur un échantillon de peinture trouvé dans un échantillon de poussière, que l'on a séparé et analysé séparément. La forme du point, rond, carré ou hexagonal, détermine le niveau d'échantillonnage (Figure 10). Pour



Figure 13

Décomposition de la matière organique et minérale des prélèvements pour obtenir une solution grâce à un digesteur.

15. Acide perchlorique :  $\text{HClO}_4$ .

16. Un spectromètre de masse permet de séparer des éléments de masses différentes. Les atomes sont fondus, vaporisés, ionisés et accélérés. Ils atteignent des vitesses différentes selon leurs masses, ce qui permet de les séparer et de mesurer leur concentration.

17. Lors d'un chauffage par induction, un courant électrique variable circule dans des bobines ; cela crée un champ magnétique variable, qui est lui-même responsable du chauffage du gaz étudié.



Figure 14

Analyses élémentaires et isotopiques par spectrométrie de masse.

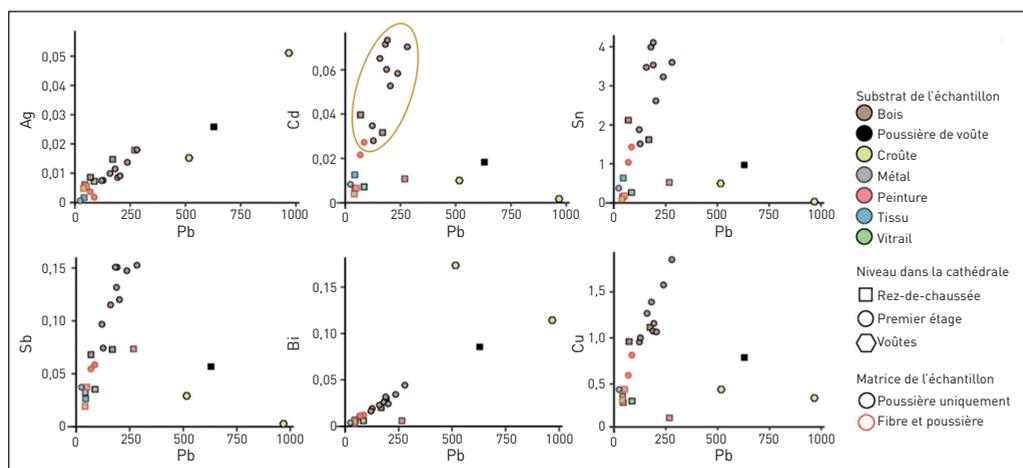


Figure 15

Concentrations élémentaires exprimées en g/kg.

la couleur du tour du point : si c'est noir, c'est juste de la poussière ; si c'est rouge, cela veut dire que c'est issu d'une pelote de fibres.

On voit que les échantillons pris sur des supports en bois

sont très homogènes en termes de concentration en plomb (Figure 15, voir zone entourée en jaune), et que c'est le cas pour tous les éléments étudiés.

Ce sont des échantillons qui sont typiquement plus attractifs

pour ce type de détermination parce que l'on peut constater qu'ils ne sont pas contaminés par le support, ce qui est normal puisque le bois contient de faibles concentrations en métaux, voire aucune.

À partir de ces analyses, on peut tracer des droites de corrélations<sup>18</sup> qui vont permettre de produire des rapports entre les concentrations des éléments et les concentrations en plomb qui vont être typiques des poussières de Notre-Dame. Ils vont pouvoir donner un premier indice et constituer la première partie de l'empreinte des poussières émises par l'incendie de Notre-Dame (Figure 16).

La deuxième partie de l'empreinte est obtenue à partir des rapports isotopiques du

plomb. Les résultats pour tous les échantillons sont reportés sur la Figure 17 : c'est le rapport entre les isotopes 206/207 en fonction du rapport entre les isotopes 208/206. On y retrouve les échantillons sur le bois (Figure 17, points marron), la peinture qui se distingue très précisément du reste (Figure 17, carré rose, en bas à droite) et les échantillons de fibres (Figure 17, figurés entourés en rouge), qui semblent regroupés dans une zone différente de celle du bois.

Et effectivement, on a bien ici la signature isotopique des poussières émises par l'incendie de Notre-Dame qui est bien représentée par les échantillons prélevés à l'étage des tribunes et sur support en bois (Figure 17, zone entourée).

Une autre représentation intéressante est le rapport 206/207 des isotopes du plomb en fonction de l'inverse de la concentration en plomb (Figure 18). Cette représentation est très

18. La droite de corrélation montre une relation entre deux quantités ; ici, la concentration en métaux tels que l'argent, le cadmium... est une fonction affine de la concentration en plomb.

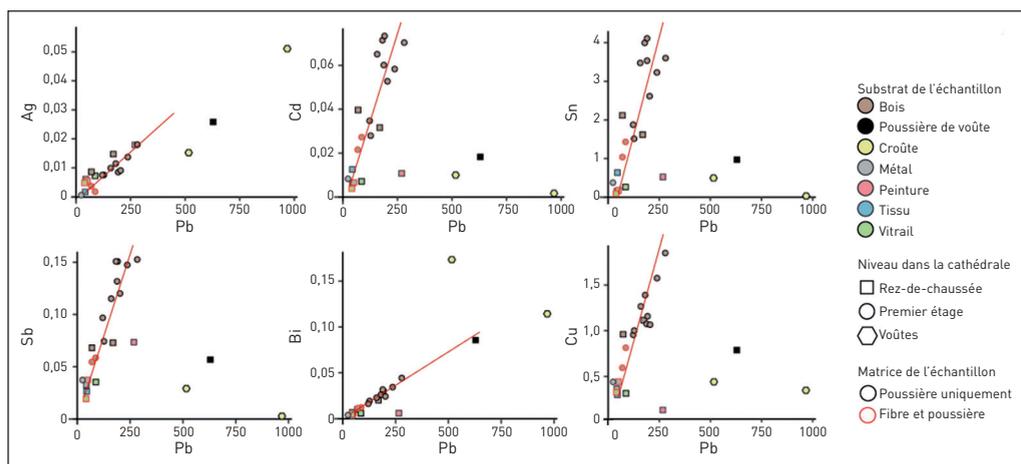
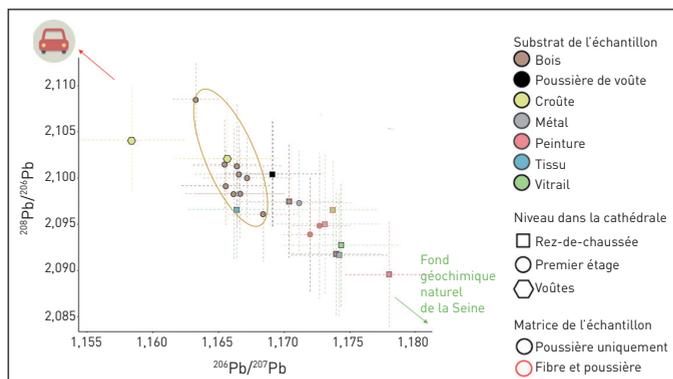


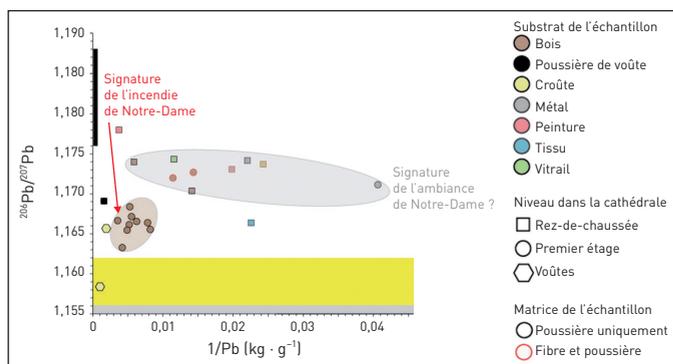
Figure 16

Empreintes des poussières émises par l'incendie de Notre-Dame : corrélations entre les concentrations des éléments en g/kg et les concentrations en plomb en g par kg.



**Figure 17**

Rapports isotopiques du plomb des poussières de l'incendie de Notre-Dame.



**Figure 18**

Échantillons représentatifs de l'incendie de Notre-Dame de Paris.  
 Exclusion des échantillons collectés sur des supports contaminants (pollution du signal).  
 Exclusion des échantillons à matrices fibreuses (pollution et/ou dilution du signal).  
 Exclusion des échantillons provenant du RDC (dilution du signal).

souvent utilisée en recherche environnementale parce qu'elle permet de mettre en évidence des pôles de mélange ; dans le cas de Notre-Dame, si le plomb de l'incendie était issu de multiples sources de plomb, cela s'étalerait sur une droite. Or, on voit que les prélèvements sont extrêmement bien groupés.

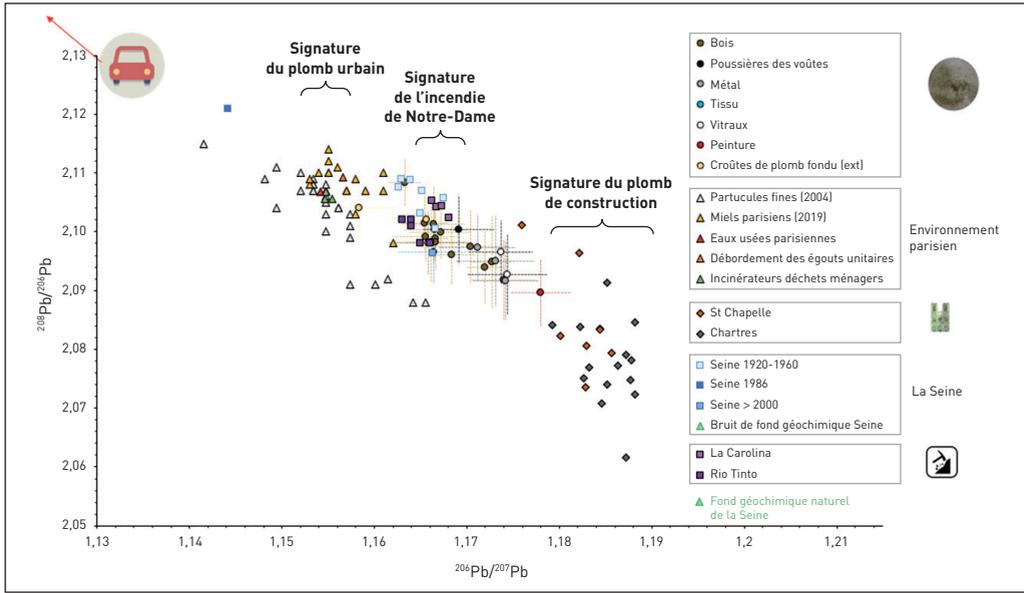
C'est donc bien la signature isotopique du plomb de l'incendie : l'empreinte de l'incendie de Notre-Dame.

L'autre zone, plus linéaire, représente probablement l'ambiance de Notre-Dame avant l'incendie puisqu'on voit ici que les échantillons de fibres en particulier sont dans cette zone.

## L'empreinte isotopique de l'incendie de Notre-Dame dans Paris

Nous avons voulu resituer l'empreinte isotopique de l'incendie de Notre-Dame dans les signatures isotopiques de l'ensemble des sources de plomb que l'on connaît pour Paris, ainsi que pour des monuments tels que la Sainte Chapelle et la cathédrale de Chartres, qui ont été construits en même temps que Notre-Dame.

Nous avons donc aussi situé sur le graphique de la **Figure 19** les signatures isotopiques de ce qui caractérise le plomb urbain, le plomb que l'on va trouver dans les eaux usées parisiennes, ainsi que tout ce qui est incinérateur de déchets urbains (**Figure 19**, zone en haut à gauche, présence de triangles rouges, oranges et verts). Pour le plomb atmosphérique, nous avons aussi utilisé des poussières atmosphériques prélevées dans les rues de Paris en 2003-2004 (triangles blancs) parce qu'avec l'arrêt total des additifs au plomb dans l'essence en 2000, les analyses isotopiques du plomb dans l'atmosphère parisienne ont été arrêtées. En revanche, les triangles jaunes représentent des échantillons récents puisque ce sont des miels qui ont été prélevés dans les ruchers parisiens. Ce sont des ruchers *intramuros* qui sont à l'intérieur du périphérique, et c'est le travail d'une équipe canadienne, réalisé dans les mois qui ont suivi l'incendie. On voit que les miels se distinguent vraiment de la signature isotopique de l'incendie (**Figure 18** au milieu). Nous avons aussi les plombs de construction (**Figure 19** à droite, losanges gris et orange). Cette signature de l'incendie est très proche de la signature des sédiments de la Seine (un travail fait bien avant l'incendie de Notre-Dame). On y retrouve aussi la croûte de plomb



**Figure 19**

L’empreinte isotopique de l’incendie de Notre-Dame de Paris dans les sources de plomb à Paris.

que l’on a récoltée sur la crête de faîtage<sup>19</sup>, qui est une œuvre de Viollet-le-Duc. Et cette signature de l’incendie se situe entre les signatures isotopiques de deux mines espagnoles : Rio Tinto et La Carolina. L’Espagne était le plus grand fournisseur de plomb neuf en France au XIX<sup>e</sup> siècle, époque de la dernière réfection. Les autres échantillons collectés dans Notre-Dame racontent une histoire différente, notamment cet échantillon ici sur la **Figure 19**, point rouge, qui est l’échantillon de peinture et qui tend à ressembler à des plombs de construction moyenâgeux.

19. Le faîtage est la ligne de rencontre des versants de la toiture.