



Centre National de la
Recherche Scientifique

Centre de Géochimie
de la Surface



U.F.R. ECOLE ET OBSERVATOIRE DES SCIENCES DE LA TERRE

T H E S E

présentée à

L'UNIVERSITE LOUIS PASTEUR

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE LOUIS PASTEUR DE STRASBOURG
MENTION : SCIENCES DE L'EAU - GEOCHIMIE

par

Amar MESSAÏTFA

TRANSFERT D'EAU, DES SEDIMENTS ET DE POLLUANTS ASSOCIES
SUR LE BASSIN DE L'ILL: CAS DE MERCURE

Soutenue publiquement le 17 octobre 1997 devant la commission d'examen:

Mme. L. SIGG
M.M Ph. BILHARA
P. DEPETRIS
M. LEROY
J.L. PROBST

Professeur à l'ETH, Zurich. rapporteur externe
Chargé de recherches CNRS. examinateur
Professeur à l'Université Nationale de Cordoba. rapporteur externe
Professeur à l'Université Louis Pasteur, ECPM, rapporteur interne
Chargé de Recherches CNRS. directeur de Thèse

INTRODUCTION

Le développement industriel et l'intensification des activités humaines sont à l'origine de l'accroissement et de la dispersion des polluants dans le milieu naturel. Cette dispersion peut s'effectuer par infiltration ou par ruissellement à partir d'une pollution de surface. Si la civilisation humaine a pris naissance au bord des fleuves et des points d'eau en général, l'homme dit "moderne" ignorant la fragilité du système et l'équilibre naturel qui lui sert de cadre de vie, impose de nombreux changements dans le cycle des eaux courantes, par des rejets industriels et urbains. Ainsi il modifie notablement son environnement et notamment les écosystèmes aquatiques. La pollution des eaux d'origine anthropique pose de multiples problèmes liés notamment à la diversité des polluants rejetés dans la nature. La qualité chimique des eaux de surfaces est donc une notion délicate à cerner, l'équilibre est instantané, le milieu est soumis à de nombreuses perturbations extérieures, qui peuvent être soit organique biodégradable d'origine domestique, soit minérale d'origine industrielle.

Si la pollution par les éléments majeurs (NO_3^- en particulier) et leur transport sont dans une large mesure maîtrisés, il n'en est pas de même pour les éléments en traces. L'étude de ces derniers reste donc du domaine de la recherche fondamentale. On observe de nombreuses difficultés liées à la diversité des interactions métal-métal (coprécipitation, piégeage sur les oxydes), métal-solution (complexation, désorption et dilution) et métal-solide (adsorption et méthylation) qui surgissent dans le milieu naturel. En effet, les travaux de FRIED (1975), SCHWEICH et al. (1988) et SARDIN (1990) montrent que la migration des polluants dépend à la fois des propriétés chimiques du polluant et de la solution qui le transporte. Par ailleurs, malgré les faibles teneurs en éléments toxiques dans les eaux (notamment le mercure), le stock accumulé dans les sédiments peut passer en solution et s'infiltrer jusqu'à la surface de la nappe. Des études (GUILLEMIN et ROUX 1992) indiquent qu'un stock de fer et de manganèse dans les sédiments est régi par les conditions physico-chimiques. De plus, l'activité métabolique des micro-organismes influence le comportement et le devenir des polluants minéraux (méthylation) et organiques (biodégradation).

En Alsace, la nappe phréatique constitue une réserve primordiale en eau potable, son alimentation est principalement assurée par les infiltrations des eaux de pluies et des eaux de surface du bassin de l'111. Cependant, la faible distance qui la sépare de la surface du sol à laquelle s'ajoute sa vulnérabilité naturelle (statique et dynamique) augmentent considérablement les risques de dégradation de sa qualité chimique. Au delà de la pollution par les chlorures, les nitrates et les sulfates dont l'étendue et les sources sont bien connues, de multiples micro-polluants menacent le réseau hydrographique qui recharge cette nappe. Au sud du bassin de l'111, la Thur, affluent rive gauche qui rejoint l'111 en amont de Colmar, est fortement perturbé par les rejets industriels des usines d'électrolyse du chlore et de fabrication du dioxyde de titane, situées à Thann.

Hormis quelques investigations ponctuelles effectuées dès les années 1970 qui ont permis néanmoins de prendre conscience de l'ampleur du problème du mercure à la suite des analyses pratiquées sur les poissons et les sédiments du bassin de l'111, aucune étude géochimique complète et coordonnée sur le suivi du devenir du mercure dans le bassin de l'111 n'a été entreprise.

Face à un réel danger de santé publique, la mise en évidence, la quantification et le suivi de la pollution dans le réseau hydrographique prend de plus en plus d'importance. Les enjeux pour les années à venir d'une alimentation en eau potable de la population alsacienne à partir de la nappe phréatique ont motivé cette étude. Loin d'être une finalité, cette étude est sans doute une première approche pour décrire les mécanismes qui contrôlent le comportement et le transport du mercure et de certains métaux traces dans le bassin de l'111. Elle ne prendra toute sa valeur que si des études complémentaires programmées dans le temps et dans l'espace sont réalisées.

L'approche scientifique développée dans cette étude qui rentre dans le cadre du programme GIP Hydrosystèmes (Zone Atelier du Rhin Supérieur) et du programme Environnement, Vie et Sociétés du CNRS (SEAH: Systèmes Ecologiques et Action de l'Homme), consiste à:

- 1- déterminer l'évolution des concentrations en mercure dans l'111 et la Thur en allant du point de rejet jusqu'à l'exutoire du bassin en fonction des changements des conditions physico-chimiques des milieux traversés,
- 2- déterminer les principaux mécanismes qui contrôlent ces transferts dans les cours d'eau du bassin de l'111,
- 3- établir les bilans des transferts amont-aval de ce polluant.

Pour mener à bien cette étude, on s'appuie dans un premier temps sur une analyse de l'évolution amont-aval des débits et de la géochimie des eaux à partir des données disponibles respectivement à la DIREN de Colmar et l'Agence de l'Eau Rhin-Meuse de Metz. Le mémoire de thèse est organisé en 8 chapitres.

Dans le premier chapitre, nous présenterons les caractéristiques physiques, climatiques, hydrologiques et géologiques du bassin de l'111.

Dans le deuxième chapitre, on a fait l'analyse des fluctuations de débits de l'111, correspondant d'une part à une période de 22 ans, allant de 1971 à 1992, et d'autre part aux données obtenues au cours des deux cycles hydrologiques étudiés (1994/1995 et 1995/1996). Afin de connaître la relation hydrodynamique qui existe entre le réseau hydrographique et les eaux souterraines, on calcule les bilans et les transferts d'eau rivière-nappe dans les différentes situations hydrologiques du bassin.

Le chapitre III présente la stratégie d'échantillonnage et les moyens qui ont été utilisés, Il s'agit des moyens analytiques et des traitements de données de l'Agence de l'Eau Rhin-Meuse (période 1971- 1992). L'ensemble des analyses ont été effectuées au laboratoire de Géochimie des eaux du Centre de Géochimie de la Surface.

Dans le chapitre IV, on fait l'analyse des données géochimiques des eaux existantes sur le bassin de l'111 pour une période de 22 ans. Ces données nous ont été communiquées par l'Agence de l'Eau Rhin-Meuse de Metz. On fait aussi l'analyse des données acquises dans cette étude. On étudie l'évolution amont-aval des différents paramètres physico-chimiques, les relations entre ces différents paramètres et leurs relations aux débits de l'III. On détermine les bilans de transferts amont-aval des différents éléments, Enfin, on fait une estimation de la qualité chimique des eaux rechargeant la nappe, par référence aux différentes grilles de qualité.

Les chapitres V, VI et VII sont consacrés au mercure. Le chapitre V fait un rappel sur les caractéristiques physico-chimiques du mercure et son comportement dans les milieux naturels. Ce chapitre est basé sur une analyse bibliographique importante. Les deux chapitres suivants mettent en évidence les variations des teneurs en mercure dans l'espace et dans le temps et dans les différentes fractions (solution, suspensions, sédiments de fond). On décrit aussi les principaux mécanismes qui contrôlent son comportement en fonction des conditions physico-chimiques du milieu (pH, salinité, teneur en matière organique et minérale...). On étudie notamment l'influence sur les transports de mercure de la salinité des eaux, du pH, de la matière organique et de la granulométrie des sédiments. Enfin on établit les bilans des transferts amont-aval dans les différentes phases transportées, Pour compléter les études réalisées sur le terrain, on a développé des expérimentations en laboratoire pour comprendre notamment l'influence de la salinité des eaux sur les échanges entre phases dissoutes et phases particulières.

Le dernier chapitre est réservé à l'étude de l'évolution amont-aval des autres métaux associés ou non à la pollution mercurielle. On analyse dans ce chapitre l'influence de la granulométrie des sédiments sur leur comportement et enfin on établit les bilans de transferts amont-aval.

TABLE DES MATIÈRES

AVANT PROPOS	1
INTRODUCTION	4
CHAPITRE 1: PRESENTATION GÉNÉRALE DU BASSIN AMONT DU L'ILL	7
1- CADRE GÉOGRAPHIQUE ET RESEAU HYDROGRAPHIQUE	7
2- CADRE CLIMATIQUE	10
3- LES CRUES ET LES ÉTIAGES	11
4- CADRE GÉOLOGIQUE	12
CHAPITRE II: HYDROLOGIE DU BASSIN DE L'ILL	15
1- PRECIPITATIONS	15
2- L'ÉVAPORATION ET L'ÉVAPOTRANSPIRATION	18
3- FLUCTUATIONS DES DÉBITS DE L'ILL ENTRE 1971-1992	19
4- REGIMES HYDROLOGIQUES ET VARIATIONS INTERANNUELLES DES DEBITS	22
5- BILAN MOYEN AMONT-AVAL D'ÉCOULEMENT	25
5.1- A l'échelle mensuelle	26
5.2- A l'échelle annuelle	28
CHAPITRE III: MATÉRIELS ET METHODES	30
1- DONNÉES DE L'AGENCE DE L'EAU RHIN-MEUSE	30
2- PRÉLEVEMENT ET TRAITEMENT DES ÉCHANTILLONS	32
2.1- Les eaux	32
2.2- les matières en suspension	33
2.3- Les sédiments de fond	34
2.3.1- Séparation granulométrique	35
3- METHODE D'ANALYSE	36
3.1- Analyse du mercure	36
3.1.1- Réactifs utilisés	36
3.1.2- Principe	37
3.1.3- Courbe d'étalonnage	38
3.1.4- Problèmes d'interférence	39
3.1.5- Minéralisation et dosage du mercure sur les sédiments	40
3.2- Analyse des autres métaux traces	41
3.3- Analyse des éléments majeurs dissous	41
3.4- Analyse minéralogiques des sédiments de fond	41
4- METHODES DE CALCUL DES FLUX DE MATIÈRES	42

CHAPITRE IV: GEOCHIMIE ET QUALITÉ DES EAUX DE SURFACE RECHARGEANT LA NAPPE	45
1- ACQUISITION DU CHIMISME DES EAUX	45
1.1- Minéralisation de l'eau du bassin de l'ILL	46
1.2- Compositions chimiques des eaux	46
1.2- Evolutions dans le temps	50
1.2.1- Evolution de 1971-1992	51
1.2.2- Evolution spatiale et variations saisonnières de teneurs en éléments dissous dans les eaux de l'ILL au cours des deux cycles hydrologiques étudiés	52
1.2.2.1- Eléments d'origines industriels	52
1.2.2.2- Eléments d'origines naturelle	53
1.2.2.3- Eléments d'origine mixte	54
a- Nitrates	54
Source ponctuelle industrielle	56
Source ponctuelle domestique	56
Sources diffuses	56
b- Ammonium	56
1.2.2.4- Eléments d'origines ponctuelles urbaine	57
2- RELATIONS ENTRE LES DIFFÉRENTS ÉLÉMENTS MAJEURS DANS LES EAUX DE L'ILL	61
3- RELATIONS DÉBITS-CONCENTRATIONS ENTRE LES DIFFÉRENTS ÉLÉMENTS DISSOUS	65
4- BILANS DE TRA NSFERT DES ÉLÉMENTS DI S SO U S	67
5- QUALITÉ CHIMIQUE DES EAUX RECHARGEANT LA NAPPE	74
6- LES TRANSPORTS EN SUSPENSION	74
6.1- Compositions chimiques des matières en suspension	75
6.2- Evolutions temporelles des teneurs en suspension dans le temps	76
6.3- Bilans d'exportation des matières en suspension	79
CHAPITRE V: GÉNÉRALITES SUR LA POLLUTION MERCURIELLE	83
1- LE MERCURE DANS LA NATURE	83
2- SOURCES DE POLLUTION MERCURIELLE	84
3- RAPPEL DES PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DU MERCURE	85
3.1- Le mercure inorganique	85
3.2- Le mercure organique (méthylemercure)	86
4- CYCLE DU MERCURE	88
4.1- Dans la Biosphère	88
4.2- Dans l'atmosphère	90
4.3- Dans la chaîne trophique	92

5- TOXICOLOGIE DU MERCURE	93
5.1- Distribution du méthylemercure dans l'organisme	93
5.2- Symptomatologie de l'intoxication	93
6- NORMES SUR LA POTABILITÉ DES EAUX, LES ALIMENTS ET LES REJETS INDUSTRIELS	94
6.1, Normes sur la potabilité des eaux et les aliments	94
6.1.1- Normes sur les aliments	94
6.1.2- Normes sur les eaux d'alimentation	95
6.2- Normes appliquées aux rejets industriels	95
CHAPITRE VI: TRANSFERT DU MERCURE DANS LE BASSIN DE L'ILL, INFLUENCES DES CONDITIONS PHYSICO-CHIMIQUES	
1- VARIATIONS SPATIALES DES TENEURS EN MERCURE TOTAL	98
1.1- Teneur en mercure dans les eaux de surface	98
1.2- Teneur en mercure dans les sédiments	100
1.2.1- Teneur en mercure dans les matières en suspension (MES)	100
1.2.2- Les sédiments de fond	101
2- DETERMINATION DU STANDARD REGIONAL	108
3 - FACTEUR DE CONTAMINATION DES SÉDIMENTS DE L'ILL	109
4- INFLUENCE DES CONDITIONS PHYSICO-CHIMIQUES SUR LE TRANSFERT DU MERCURE DANS LE BASSIN DE L'ILL	111
4.1- Influence de la granulométrie sur la distribution du mercure dans les sédiments de fond	111
4.1.1- Distribution granulométrique du mercure dans les sédiments de fond	112
4.2- Influence de la concentration en chlorures sur la teneur en mercure dans les différentes phases	117
4.2.1.- Etude in situ	117
4.2.2. - Etude in vitro	118
4.3- Influence de la matière organique	127
4.4- Influence du pH	128
CHAPITRE VII: BILANS DU TRANSFERT DU MERCURE DANS LE BASSIN DE L'ILL	
1- BILAN DU MERCURE PARTICULAIRE	132
2- BILAN DU MERCURE DISSOUS	133
3- CYCLE DU MERCURE DANS L'ILL	136

CHAPITRE VIII: POLLUTION DU BASSIN DE L'ILL PAR D'AUTRES MICRO-POLLUANTS MÉTALLIQUES	137
1- GÉNÉRALITÉS	138
1.1- Sources naturelles en métaux	138
1.2- Normes de potabilité	138
2- ÉVOLUTIONS LONGITUDINALES DES TENEURS EN MÉTAUX	140
2.1- La phase dissoute	140
2.2- La phase particulaire	145
2.2.1- Répartition des métaux dans les matières en <i>suspension</i>	145
2.2.2- Répartition dans les sédiments de fond	148
2.2.3- Facteur de contamination	149
3- INFLUENCE DE LA GRANULOMETRIE DES SÉDIMENTS	154
4- BILANS DE TRANSFERT DES MÉTAUX	172
CONCLUSIONS GÉNÉRALES	182
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	186
LISTE DES FIGURES	203
LISTE DES TABLEAUX	205