

**T H E S E**

Présentée à

**L'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE**

par

**M . MIR SAID EMAMI**

Pour obtenir le grade de **Docteur DE 3<sup>e</sup> cycle**

**SPECIALITE: GEOLOGIE DYNAMIQUE**

**OPTION : HYDROGEOLOGIE**

**CONTRIBUTION A C ETUDE  
GEOCHIMIQUE ET ISOTOPIQUE DES  
CONDITIONS DE POLLUTION PAR LES SULFATES  
DANS LA NAPPE DU RHIN  
AU NORD DE STRASBOURG**

soutenue le **Novembre 1975** devant la **Commission d'Examen**

**MM. G.LUCAS**

**R. LETOLLE**

**J. NICOLAS**

**J.C.FONTES**

**L. SIMLER**

**Président**

**Examineur**

99

99

19



n° **4863**

## PLAPI GNERAL DE LA THESE

### INTRODUCTION

#### PREMIERE PARTIE - GENERAL :

- Cycle géochimique du soufre
- Géochimie isotopique du soufre

#### DEUXIEME PARTIE - ETUDE DE LA NAPPE

- Situation géologique
- Caractéristiques de la nappe
- Echantillonnage (choix des points)

#### TROISIEME PARTIE - ETUDE PHYSICO-CHEMIQUE DES EAUX - (Problème des fortes teneurs en soufre dissous et de leur augmentation dans les eaux de la région).

- Méthodes employées :
- Analyse de terrain
- Analyse de laboratoire
- Résultats des analyses physico-chimiques
- Classification des eaux selon le diagramme triangulaire de PIPER.
- Corrélation entre les teneurs en sulfate et les autres paramètres chimiques
- Résultats et discussion

#### QUATRIEME PARTIE - L'ŒILISOTOPIQUE OXYGENE 18 ET SOUFRE 34

- Méthodes

Chapitre 1 - Analyse isotopique de l'oxygène 18 ( $^{18}\text{O}$ ) et Résultats

Chapitre 2 - Analyse isotopique du soufre 34 ( $^{34}\text{S}$ ) et Résultats

#### CONCLUSION GENERALE

- Annexes
- Bibliographies

## INTRODUCTION

Depuis 1968, une forte teneur en sulfates dans les eaux souterraines du secteur nord de Strasbourg a été constatée. Cette joue correspond à une forte implantation industrielle.

L'étude de la nappe a été effectuée par le Comité Technique de l'Eau et la Commission Interministérielle d'étude de la nappe phréatique.

Ensuite à la demande du Service des Vines, le Service Géologique d'Alsace et Lorraine a commencé en Juillet 1973 une enquête sur l'extension et les causes de la pollution par les sulfates dans la nappe (91).

Plus tard, en Janvier 1974 la poursuite de l'étude à l'aide des méthodes isotopiques me fut confiée par P.M. FONTES et SIPILFR.

Le travail entrepris portera sur **les** sujets suivants :

### PREMIERE PARTIE

- Généralités, rappel sur le cycle géochimique du soufre dans les différents milieux, afin de procurer une idée générale de la répartition du soufre, notamment dans **les** milieux hydrogéologiques.

Puis nous décrivons les méthodes existantes pour obtenir les dérivés soufrés, particulièrement l'acide sulfurique à partir du gypse et du soufre natif.

- La géochimie isotopique du soufre sera abordée à la fin de la première partie. L'étude isotopique de  $^{18}\text{O}$  et  $^{34}\text{S}$  constituant une partie essentielle de ce travail, nous en parlerons donc plus tard.

### DEUXIEME PARTIE

La deuxième partie est consacrée à l'étude de la nappe. Nos points de prélèvement ont été choisis sur l'ensemble de la formation géologique (Quaternaire<sup>1</sup> et dans la nappe, dont l'étude avait été parfaitement réalisée auparavant.

Le nombre des points de prélèvement sélectionnés est de 25, de nature différente.

### TROISIEME PARTIE

Elle traite des études physico-chimiques des eaux de la région. Les mesures effectuées, selon les **diverses** méthodes qui permettent ensuite l'interprétation physico-chimique **de la** qualité de l'eau souterraine.

Puis les résultats des analyses, leur variation dans **le** temps et dans l'espace, seront envisagés.

### QUATRIEME PARTIE

Au cours de cette partie. l'étude des corrélations entre les teneurs en sulfates et les autres paramètres chimique, nous précisera **s'il** y a relation, tendance ou indépendance complète entre eux.

Une discussion sera présentée à **la** fin de cette partie.

### CINQUIEME PARTIE

Elle relève des études isotopiques, au cours de laquelle, **les** isotopes stables de l'oxygène ( $^{18}\text{O}$ ), du soufre ( $^{34}\text{S}$ ) et de leur emploi seront présentés.

### CONCLUSION GENERALE DE LA THESE

**Nous** concluons en rappelant les principaux résultats des analyses chimiques et isotopiques **de** soufre et de l'oxygène ( $^{18}\text{O}$  et  $^{34}\text{S}$ ). À l'aide des conclusions physico-chimiques et des résultats isotopiques. nous émettrons quelques hypothèses relatives à l'origine de pollution par le soufre et notamment par **le** sulfate dans **les** eaux de la nappe phréatique du Rhin au nord de Strasbourg.

Des annexes contenant **les** tableaux et la carte géologique de la région seront jointes à **la** fin. de **la** 5<sup>ème</sup> partie.

Les résultats des analyses chimiques (Anions et Cations) ont été portés sur une carte sous forme d'histogramme correspondant à chaque prélèvement.

Les résultats physico-chimiques (Eh - pH) sont portés sur **le** diagramme de stabilité du soufre à  $25^{\circ}\text{C}$ .

Quant aux corrélations entre sulfate-calcium, Magnésium, bicarbonates, stc... Elles seront portées graphiquement en abscis et ordonnées.

Enfin, **les** résultats des variations saisonnières isotopiques du soufre et de l'oxygène seront portés sur des graphiques.

**Le** reste d'autres analyses qui complète notre étude par exemple la température, la conductivité, O.R.O., D.C.O. etc... est porté sur **les tableaux** à la fin de cette thèse.

PREMIERE PARTIE

- Plan -

GENERALITES

- 1 - Rappel sur le cycle géochimique du *soufre*
  - 1.1 - Formes du soufre dans le sol, la roche et l'atmosphère
  - 1.2 - Formes du soufre et son comportement dans l'eau
  - 1.3 - Solubilité des sulfates
  - 1.4 - Solubilité de  $H_2SO_4$
  - 1.5 - Salubilité des sulfures
    - 1.5.1 - Altération des sulfures
- 2 - Utilisation du soufre
  - 2.1 - Composés importants du soufre
- 3 - Géochimie isotopique du soufre
  - 3.1 - Les isotopes du soufre
    - 3.1.1 - Isotopes stables
    - 3.1.2 - Isotopes radioactifs
- 4 - Composition isotopique
  - 4.1 - Isotope du soufre dans les milieux naturels
    - 4.1.1 - Les isotopes du soufre dans le cosmos
    - 4.1.2 - Les isotopes du soufre dans l'hydrosphère
    - 4.1.3 - Les isotopes du soufre dans le soufre natif
    - 4.1.4 - Les isotopes du soufre dans **les** minerais soufrés
    - 4.1.5 - Les isotopes du soufre dans **les** matières biogéniques
      - 4.1.5.1 - La réduction bactérienne de sulfate
      - 4.1.5.2 - L'oxydation chimique des sulfures
      - 4.1.5.3 - L'oxydation photosynthétique bactérienne de sulfure

## CONCLUSION GENERALE

La nappe phréatique de la vallée du Rhin, au Nord de Strasbourg, étant dépourvue de formations évaporitiques, l'existence d'une **zone** massive et locale de sulfate s'étendant entre Reischtett, Hoerdt et la Wantzenau, nous conduit à penser à une pollution industrielle.

Les analyses chimiques complètes des eaux indiquent, la plupart du temps, une perturbation notable dans le secteur pollué, alors qu'en amont et en aval de ce secteur les eaux sont de bonne qualité chimique.

Les résultats des analyses effectuées sur les échantillons de trois campagnes de prélèvement montrent que l'augmentation de teneur en sulfates présente les caractères suivants en fonction d'autres facteurs :

- Corrélation avec calcium et magnésium : cette corrélation entre le **sulfate** et **les** alcalinoterreux peut nous donner l'idée **sur les** types **de** sulfates **les** plus fréquents qui se présentent dans l'eau de l'aquifère.
- Corrélation négative significative avec la teneur en  $\text{HCO}_3^-$  et parfois absence de bicarbonates à cause d'un **PH** très acide. Cela peut s'expliquer par un rejet éventuel sous forme d'eaux acides.
- Indépendance avec les teneurs en fluorures, chlorures, nitrates, phosphates, ammonium et détergents. La présence de chlorure sans ion commun augmente la solubilité des sulfates alcalins et alcalinoterreux. Ex. : **les** eaux triasiques sont salées (L. Moret 1946) [25].

Les résultats ci-dessus correspondent à la prédominance d'un sulfate soluble dont l'origine n'est ni par l'effet d'une dissolution d'une évaporite, ni d'une pollution de surface de type agricole ou ménagère.

- Les analyses isotopiques de l'oxygène 18 ont montré, par leur faible variation de - 7 à - 9 ‰, que la dimension de la nappe est assez grande

et que l'eau qui circule dans la nappe a plusieurs origines, notamment du fait d'un fort appel d'eau, par **les** industries pétrolières et l'usine de Polysar.

Nous avons constaté l'influence de l'effet d'altitude, car **les** rivières **Ill**, Zorn et Rhin proviennent de plus haute altitude.

La teneur isotopique en  $^{18}\text{O}$  du piézomètre **7/40**, **situé** à l'angle droit de la raffinerie, semble être anormale car cette teneur en décembre possède un  $\delta$  plus positif qu'en juin. **Cela** peut être expliqué par une contribution d'eau **chaude** à l'occasion d'un **éventuel** rejet de cette industrie.

La composition des teneurs en  $^{18}\text{O}$  au cours du temps **montre**, **en** décembre. La présence d'eau qui ne relève pas de la **même** origine qu'en janvier et en juin.

• Les résultats des isotopes  $^{34}\text{S}$  montrent une large **gamme** qui varie de - 16 à + 10 pour mille par rapport à l'étalon de Canon Diablo. La **gamme** enregistrée ne correspond pas strictement à une source unique du soufre dissous dans l'eau, mais plutôt à un mélange.

En considérant **les** résultats chimiques et isotopiques, nous concluons à une introduction probable d'ions sulfate dans quelques points de la nappe sous forme d'acide sulfurique. **A** côté de ce phénomène interviennent d'autres facteurs parmi lesquels on peut rappeler, en premier lieu. Le phénomène d'oxydoréduction bactérienne des sulfates, l'intervention éventuelle du soufre de **pétrole**, à cause de divers accidents \* et une faible contribution de

- 
- Note concernant **lez** pollutions par hydrocarbures en Alsace, 12 Janvier 1973  
11 A **la** suite de la mauvaise fermeture d'une vanne, **le** 18.2.1953,  $60\text{ m}^3$  de brut se sont déversés et écoulés dans **le** Neubachel, au Nord de Reichstett et pipe line sud européen. Ensuite, ce brut s'est écoulé dans **la** Landgraben. Des piézomètres à proximité **de ces** points d'eau ont montré la présence d'hydrocarbures dans **les** eaux de la nappe phréatique.



sulfate sous l'effet du lessivage des terrains gypseux dont l'affleurement est cependant éloigné de la zone polluée et, enfin, une partie infime de sulfate d'origine atmosphérique et agricole peut être intervenue dans le bilan d'augmentation de la teneur en sulfate de cette zone.

---

\* Suite du nota :

- 2) Le 29.9.71, au terminal de Strasbourg, s'est produit un accident au cours duquel s'est renversé 500 m<sup>3</sup> de pétrole dans la nappe. Des piézomètres de contrôle à l'aval de la station ont décelé des hydrocarbures.
- 31 A Hoenheim, le 27.9.71, déversement de 7000 litres de supercarburant (Nord de Strasbourg, Sud de Reichstett).
- 41 A 1û Wantzenau, le 7.10.70, déversement de 10.000 litres de white spirit  
Le 23/1/70 : 4 m<sup>3</sup> de super  
Le 8/1/70 : 10 m<sup>3</sup> du fuel.