

**Evaluation de l'incidence des implantations anthropiques sur la nature des écoulements et la composition des eaux de surface du Rhin entre St Louis et Neuf-Brisach : apport d'une étude géochimique et de tomographie de résistivité électrique.**

*Février – Juin 2018*

*Stagiaire : H. Reiller*

*Sous la direction de : F. Chabaux, J.F. Girard*

*Encadré par : T. Perrone, D. Lemarchand, C. Faurtet, R. Boutin.*

*LHyGeS / IPGS*



## Sommaire :

1) Introduction .....	p.3
2) Approches utilisées.....	p.5
2.1) La tomographie de résistivité électrique .....	p.5
2.2) La géochimie .....	P 5
2.2.1) Analyses élémentaires des eaux : pH, alcalinité, éléments majeurs et traces, silice dissoute, .....	p. 6
2.2.2) Le spectre des terres rares : anomalie en gadolinium .....	p. 7
2.2.3) Analyses isotopiques .....	p. 8
3) Echantillonnage.....	p. 9
3.1) Géochimie .....	p. 9
3.2) Géophysique .....	p. 10
4) Méthodes.....	p. 11
4.1) Les profils de tomographie de résistivité électrique .....	p. 11
4.2) Les méthodes d'analyses en géochimie.....	p. 11
4.2.1) L'isotopie et la quantification du Bore .....	p. 12
4.2.2) L'isotopie du Strontium .....	p. 12
5) Résultats.....	p. 13
5.1) Tomographie de résistivité électrique .....	p. 13
5.1.1) Profil de Petit-Landeu .....	p. 13
5.1.2) Le profil de Geiswasser.....	p. 14
5.2) Géochimie .....	p. 15
5.2.1) Les éléments majeurs.....	p. 15
5.2.2) Les éléments traces .....	p. 19
5.2.3) Rapports isotopiques du bore et du strontium.....	p. 22
6) Discussions .....	p. 24
6.1) Origine de la signature chimique du Rhin et impact des infrastructures anthropiques le long du Grand Canal d'Alsace. ....	p. 24
6.2) Mise en évidence de potentielle fuite depuis le GCA avec la tomographie de résistivité électrique.....	p. 27
6.2.1) Le profil de Petit-Landeu : risque de perte de charge hydraulique depuis le GCA vers la nappe. ....	p. 27
6.2.2) Le profil de Geiswasser.....	p. 31
6.2.3) Variations chimiques temporelles des eaux du Rhin .....	p. 32
7) Conclusions .....	p. 33
8) Remerciement.....	p. 33
9) Bibliographies .....	p. 33
10) Annexes.....	p. 35

## **1) Introduction**

Cette étude a été réalisée au sein de LHyGeS. Elle s'intègre au projet IDEX Juxta Rhenum qui réunit plusieurs disciplines (Chimie, Géochimie, Géographie, Droit et Informatique) afin de comprendre les impacts de l'implantation mais aussi du futur démantèlement d'une centrale nucléaire (ici la CNPE (Centrale Nucléaire Productrice d'Electricité) de Fessenheim) sur son socio-écosystème. Il sera ici appliqué des approches de traçage géochimique pour caractériser l'origine des flux chimiques transportés par le Rhin sur un tronçon fortement anthropisé (activité urbaine, industrielle et agricole) du Rhin : le tronçon entre Village-Neuf et Neuf-Brisach, marqué respectivement par la divergence du Rhin en un canal bétonné (le Grand Canal d'Alsace) et le Rhin en restauration (Vieux Rhin) jusqu'à la confluence de ces deux tronçons (52 Km plus en aval), sur lequel est installé la centrale de Fessenheim. Il s'agit également au cours de ce travail d'évaluer le potentiel de la tomographie de résistivité électrique pour tracer les transferts hydrologiques éventuels entre Grand Canal d'Alsace (GCA) et le Vieux Rhin (VR) et entre ces eaux de surface et la nappe alluviale sous-jacente.

Historiquement l'aménagement du Rhin a pour cause les inondations fréquentes dans cette zone où la nappe phréatique est peu profonde. Ces aménagements ont mené à une réduction de la longueur du Rhin et donc à une augmentation de son débit le rendant alors difficilement navigable (notamment au niveau de la barre d'Istein). Il s'en est suivi alors, au 20<sup>e</sup> siècle, période des débuts de l'énergie hydroélectrique, une forte politique de régularisation avec notamment la construction de 1932 à 1961 du Grand Canal d'Alsace (GCA) et ses quatre systèmes en feston (bief avec un côté barrage hydroélectrique pour la production énergétique et de l'autre des écluses pour la navigation) ayant un double objectif : la production d'électricité et la pérennité de la navigation, deux facteurs prépondérants au fort développement de zones urbaines, agricoles et industrielles dans la région. La mise en place d'un cours d'eau à débit élevé et constant aux cours de l'année a sûrement été un argument pour implanter la CNPE de Fessenheim sur ce tronçon, en amont du barrage hydroélectrique de Fessenheim. En effet, cela a permis la construction d'une centrale nucléaire totalement refroidie par l'eau du canal, permettant ainsi l'économie de la construction de tours de refroidissement

D'utilité publique pour la santé (eau potable) mais aussi pour les activités agricoles et industrielles, la Nappe Rhénane est une des plus grandes nappes phréatiques alluviales et réserves d'eau douce d'Europe. Elle est fortement utilisée dans une région densément peuplée. Le Rhin est, sur pratiquement tout le long de son trajet, en communication quasi-directe avec la Nappe Rhénane du fait des terrains perméables (alluvions essentiellement) qui les séparent. Cette réserve d'eau douce est donc particulièrement vulnérable à l'ensemble des activités humaines qui se sont développées le long du Rhin (agricoles, industrielles, urbaines...) : la surveillance de la qualité de l'eau qui la compose et qui alimente cette réserve vulnérable est donc essentielle pour l'ensemble des pays qui dépendent de cette réserve d'eau (France, Suisse Allemagne, Pays Bas...). Le problème de la qualité de l'eau du Rhin a pris une tournure internationale en 1952 avec la création de la Commission Internationale de Protection du Rhin (CIPR) créé conjointement par la France, l'Allemagne, la Suisse le Luxembourg et les Pays — Bas (pays très concerné de par la vulnérabilité de ses Polders alimentés par l'eau du Rhin). C'est en 1976 que les travaux de cette commission ont abouti à la signature de la Convention de Bonn qui prévoit alors la réduction des rejets industriels surtout des pays en amont (notamment la Suisse et la France) mais financée collectivement. Cet effort collectif se manifeste par exemple par la multiplication des stations d'épuration (qu'elles soient pour traiter les eaux usées urbaines ou industrielles) et de façon plus générale par le contrôle des rejets des eaux arrivant au Rhin : c'est ainsi que les premières réglementations dès 1976 ont imposé des mesures strictes quant au niveau de salinité des eaux provenant des Mines De Potasse d'Alsace pouvant être rejetées dans le GCA en aval du barrage de Fessenheim via le Saumoduc.

Le site d'étude retenue est entre Village Neuf et Neuf Brisach, de par la diversité des aménagements et implantations anthropiques qu'il comporte (CNPE, canal bétonné avec quatre systèmes en feston, divers rejets d'eau usée urbaine, zones agricole et industrielle directement en contact avec les eaux de surface) il est ainsi un site très emblématique, pour ne pas dire de référence, des systèmes fluviaux aménagés en contexte de plaine alluviale. Ce site est donc idéal pour évaluer les conséquences de ces aménagements et implantations sur la nature des écoulements et la qualité des eaux de tels systèmes fluviaux.

C'est dans ce contexte général que se place le stage de master effectué au LHyGeS et à l'IPGS, qui se fixe donc deux objectifs: a- appliquer les approches de géochimie élémentaire et isotopique pour caractériser la qualité des eaux du GCA et du VR et évaluer l'origine les flux chimiques dissous qu'ils transportent ; b- évaluer le potentiel de la tomographie de résistivité électrique pour caractériser les transferts d'eau entre la Nappe Rhénane (NP), le Grand Canal d'Alsace (GCA) et le Vieux Rhin (VR).

Les résultats obtenus au cours de ce travail contribueront à l'établissement d'un état des lieux du fonctionnement actuel du socio-écosystème impacté par le CNPE de Fessenheim avant son démantèlement. L'établissement d'un tel état des lieux, qui constituera « l'état zéro » de la phase de démantèlement sera important pour évaluer l'impact réel du démantèlement d'une CNPE sur le fonctionnement de son socio-écosystème. Ces résultats permettront aussi, en les comparant à des données chimiques et isotopiques antérieures (banques de données régionales pouvant remonter jusqu'aux années 50), de discuter de l'efficacité des mesures réglementaires prises pour diminuer le niveau de pollution des eaux du Rhin.

## **2) Approches utilisées**

Ce travail est centré sur l'application des approches de traçage géochimique pour identifier, s'il existe, des traceurs, des signatures géochimiques propres à des types d'implantations anthropiques qui permettraient potentiellement de suivre l'impact de ces implantations dans l'espace. Cette étude sera complétée par une approche géophysique (tomographie de résistivité électrique) où l'on évaluera son intérêt pour comprendre voire quantifier les transferts nappe – rivière en subsurface. Tandis que l'approche géochimique se concentre sur l'étude des eaux de surface, l'approche géophysique devrait nous permettre de comprendre les chemins d'écoulement de ces eaux en subsurface.

### *2.1) La tomographie de résistivité électrique.*

Les côtés du canal sont bétonnés jusqu'au fond qui repose sur des terrains argileux pour éviter toute pertes de charges hydrauliques. Sachant que dans la zone d'étude la NR et le VR sont étroitement liés, l'objectif premier était alors de caractériser la présence ou non de perte hydraulique venant du canal qui serait plus affecté par les activités anthropiques que le VR. La tomographie de résistivité électrique a été proposée pour essayer de répondre à cet objectif, nous voulons ici tester la pertinence de cette approche. En effet, elle est une méthode caractérisant la résistivité d'un milieu, elle apporte donc des informations indirectes sur plusieurs paramètres tel que la présence d'eau ou le type de roche du sous-sol. De ces informations nous pourrions alors comprendre comment se font les transferts d'eau, s'il existe, entre le GCA, le VR et la NR. Nous espérons aussi avoir une conductivité relative des trois types d'eau (GCA, NR et VR) qui soit assez grande pour pouvoir les différencier sur un profil de tomographie électrique, il serait alors aisé de comprendre dans quels sens se font les transferts.

Ronan Bourgnier, stagiaire en M2 au sein du projet Juxta Rhenum, nous a fourni une carte de l'occupation des sols en 1838 montrée en figure 21. Nous constatons que le Rhin n'était pas canalisé mais qu'il se divisait en plusieurs méandres, maintenant anciens chenaux sédimentés susceptible d'être des chemins préférentiels de circulation des fluides. Imager ces anciens chenaux par tomographie électrique est faisable s'ils se différencient de l'encaissant par une teneur en eau différente. Nous serions alors en mesure de mieux comprendre comment se font les transferts d'eau en subsurface.

### *2.2) Géochimie*

Le choix des approches géochimiques utilisées pour ce travail est lié à l'objectif de pouvoir distinguer et si possible suivre la nature des différents flux chimiques transportés dans le Rhin, en fonction de leurs origines notamment anthropiques. Concernant les flux d'origine anthropique, entre Village Neuf et Neuf-Brisach, il s'agit évidemment des flux issus de la CNPE de Fessenheim dont les eaux de refroidissement se jettent dans le GCA. Il s'agit aussi des rejets urbains, avec en particulier le canal des égouts de Mulhouse qui se jette au sud de Chalampé dans le GCA, des rejets de stations d'épuration construites le long de ce secteur, de rejets industriels avec plusieurs zones industrielles réparties le long de ce tronçon, le saumoduc, et aussi potentiellement de rejets agricoles, cette zone étant également une zone d'activité agricole importante (culture céréalière dans la plaine). À ces rejets doit être également ajouté l'impact chimique potentiel que pourraient avoir les matériaux de construction du Grand canal lui-même ainsi que les infrastructures installées sur le Grand canal à savoir écluses et usines hydro-électriques qui contiennent des structures métalliques importantes.

En termes d'analyses chimiques, nous avons complété l'analyse chimique classique des eaux en éléments majeurs par l'analyse d'éléments en trace, notamment terres rares et métaux. Nous avons également analysé les rapports isotopiques du Sr et du B.

### *2.2.1) Analyse élémentaire des eaux : pH, alcalinité, éléments majeurs et traces, silice dissoute, COD.*

L'analyse chimique classique des eaux en éléments majeurs comprend la détermination du pH, de l'alcalinité, de la conductivité, l'analyse de la concentration en silice, des concentrations en cations (Na, K, Ca, Mg) et anions (Cl, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>) majeur et la détermination de la concentration en matière organique dissoute. La température, particulièrement intéressante dans notre cas (effet de la CNPE sur la température de l'eau du GCA (source : EDF)), complète ces données. Ces différentes grandeurs varient en effet en fonction des types d'eau (eau de pluie, eau de rivière, eau de nappe) et de l'origine des flux chimiques qu'elles contiennent : nature des lithologies drainées, nature des impacts anthropiques. A titre d'exemple, pour les impacts anthropiques, il peut être rappelé que les activités agricoles, par l'épandage d'engrais, peuvent impacter fortement les teneurs en nitrates des eaux, mais aussi en Cl, K, et phosphates. Dans le cas du GCA le rejet du saumoduc est connu pour avoir (eu) un effet sur la salinité du Rhin. Les teneurs en phosphates peuvent également être influencées par les rejets urbains (lessives et autres produits ménagers). Ce sont alors des paramètres classiquement mesurés dans des études portant sur la qualité et les transferts d'eaux car comme sensibles à beaucoup de facteurs, ils peuvent aider à différencier les différentes masses d'eau et à distinguer l'origine des flux qu'elles portent.

Parallèlement aux analyses élémentaires précédentes, l'analyse des concentrations en éléments en trace, c'est-à-dire en très faible quantité dans ces eaux, est rendue possible grâce aux outils analytiques disponibles aujourd'hui, notamment les méthodes ICP-AES/MS qui sont capables de mesurer la concentration d'un grand nombre d'éléments en même temps dans un même échantillon. Cela permet d'avoir des données sur un panel très large d'éléments. Ces analyses de concentrations en éléments en trace sont quasiment devenues des analyses de routine aujourd'hui pour pratiquement l'ensemble des éléments du tableau de Mendeleïev dès lors que la concentration de ces éléments dans les eaux est supérieure à un seuil de détection compris généralement entre 4 et 0.06 µg / L selon les éléments.

Cette approche analytique globale, dans le cas de notre étude, pourrait être intéressante pour évaluer s'il est possible de trouver des traceurs élémentaires spécifiques de certaines activités anthropiques, qui pourraient être ultérieurement utilisées de façon plus spécifiques pour tracer l'impact de ces activités dans le milieu naturel. Dans le temps imparti nous avons néanmoins décidé de ne pas étudier l'ensemble des éléments mais de nous limiter à quelques-uns typiques qu'ils nous semblaient pertinent d'étudier.

Nous nous sommes alors intéressés plus spécifiquement à des éléments en trace, liés à des procédés industriels et agricoles connus, ou reconnus comme traceur anthropique spécifique. Il s'agit des métaux de la première série de transition, notamment Cu, Zn, Co, Ni dont les teneurs dans l'environnement sont fortement impactées par les activités humaines, industrielles mais aussi agricoles. Le Cu est en effet utilisé fortement dans les pesticides, en agriculture conventionnelle mais aussi biologique (bouillie bordelaise), il est aussi souvent associé au nickel dans l'industrie chimique. Il s'avère également que le Cu et le Zn ont été pendant longtemps utilisés dans les matériaux constituant les circuits de refroidissement de la CNPE de Fessenheim – Ils peuvent être également impliqués dans les métaux utilisés pour la construction des turbines des Centrales hydroélectriques installés sur le GCA. Leur étude dans les eaux nous semble donc importante pour discuter de la source des flux chimiques du grand Canal et du Vieux Rhin. Nous avons complété les analyses des métaux de la première série de transition par l'étude du plomb, et de certains métaux de la seconde série de

transition (Cd, Mo ...) dont les teneurs pouvant être fortement impactées par des activités anthropiques.

### *2.2.2) Le spectre des Terres rares : anomalie en Gadolinium.*

Pour ce travail nous nous sommes également intéressés à l'analyse des concentrations en terres rares ou lanthanides. La famille des terres rares comprend 14 éléments chimiques n'occupant qu'une case dans le tableau périodique de Mendeleïev, du fait de la similitude de leur propriété chimique : du lanthane (Z=57) au lutétium (Z=71). Ces éléments ou au moins certains d'entre eux sont de plus en plus utilisés dans un large panel d'activités industriels et présents dans la majorité des appareils électroniques. Ils occupent ainsi aujourd'hui une importance économique forte et leur exploitation devient un enjeu géostratégique majeur.

Néanmoins au-delà de cet intérêt économique récent, ces éléments se sont révélés être des traceurs géochimiques importants et puissants, dont l'utilisation en science de la terre s'est fortement développée à partir des années 1970. Les propriétés physico-chimiques des terres rares sont en effet voisines mais ne sont pas identiques : elles varient progressivement en fonction de leur numéro atomique. Au cours d'un processus géologique (magmatisme, altération des roches, sédimentation...) la répartition des terres rares dans les différents matériaux en présence varie en fonction de leur numéro atomique. La répartition des terres dans ces matériaux donne donc potentiellement, et cela a été largement validé et utilisé en sciences de la terre, des informations sur la nature et l'intensité des processus à l'origine de ces matériaux.

Ces approches reposent sur la comparaison de la répartition de l'ensemble des terres rares dans les matériaux géologiques : ce que l'on appelle le spectre des terres rares. Il ne s'agit néanmoins pas de l'étude du spectre des concentrations brutes, qui serait essentiellement marqué par les variations d'abondance naturelle (solaire), mais des spectres de concentrations normalisées à la concentration des Terres rares dans un matériel de référence, pour mettre en évidence les variations faibles mais significatives, liées au processus géologique que l'on veut étudier. Le matériel de référence dépend du contexte d'étude : pour l'étude des météoriques ou des processus magmatiques, on utilise le plus souvent la concentration moyenne dans les chondrites. Pour l'étude des processus d'altération, des matériaux continentaux on utilise généralement comme matériel de référence ou standard, la concentration des terres rares dans un matériel continental moyen, souvent le « North American Shale Composite » [David Z. Piper and Michael Bau., \(2013\)](#).

Le développement de ces études notamment des études en contexte de milieu anthropique, a montré que des spectres de terres rares qui ont généralement des allures assez régulières, pouvaient être marqués par des fortes anomalies de concentration en Gadolinium (Gd). Cette anomalie est symptomatique de rejets issus de contextes urbains, notamment liés aux activités hospitalières [J.P Goullé et al., \(2011\)](#). Les anomalies en Gadolinium dans le spectre des terres rares peuvent donc être utilisées comme traceur pour caractériser les eaux impactées par les rejets urbains : c'est pour cette raison que nous avons décidé de nous intéresser à l'analyse des terres rares dans notre étude.

### 2.2.3) Analyses isotopiques

Nous avons complété les analyses élémentaires précédentes par les analyses des rapports isotopiques  $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$  et  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ .

- **Le strontium** : le rapport isotopique du strontium  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ , est devenu un traceur classique de l'étude de la source des éléments dans les matériaux géologiques, avec des applications nombreuses dans des domaines aussi variés que l'étude des sources des magmas et de l'évolution du manteau terrestre, ou l'étude de l'origine des flux de matière transportés par les eaux de surface ou transitant dans le système eaux sol plante (e.g. ; Allègre, 2005 ; Vidal, 1998)

Le strontium a quatre isotopes naturels, le  $^{85}\text{Sr}$ , le  $^{86}\text{Sr}$ , le  $^{87}\text{Sr}$  et le  $^{88}\text{Sr}$ . Tous sont des isotopes stables, mais seul le  $^{87}\text{Sr}$  est radiogénique c'est à dire produit par désintégration radioactive du  $^{87}\text{Rb}$  en  $^{87}\text{Sr}$  (radioactivité de type  $\beta$  avec demi vie pour  $^{87}\text{Rb}$  de  $48.8 \times 10^9$  années (Steiger et Jäger., 1977)). Du fait de cette particularité, le rapport isotopique  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  à la différence des rapports isotopiques entre les autres isotopes du strontium, peut varier fortement d'une roche à l'autre ou d'un minéral à l'autre, en fonction de l'histoire Rb/Sr de ces roches et minéraux. Des roches ou minéraux anciens aux rapports Rb/Sr élevés auront des rapports isotopiques  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  élevés, alors que les roches ou minéraux aux rapports Rb/Sr faibles auront des rapports  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  plus faibles. L'analyse des variations des rapports isotopiques du Sr dans les eaux est de ce fait devenu un traceur traditionnel pour caractériser la source des éléments chimiques transportés par les eaux de surface. Cela nécessite néanmoins de pouvoir le mesurer avec une précision suffisante, de  $10^{-3}$  à  $10^{-4}$ , ou plus pour déterminer des variations significatives. Cela est obtenu par analyse sur spectrométrie de masse (cf. partie 4.2.2).

- **Le bore** : Il possède 14 isotopes (du  $^6\text{B}$  au  $^{19}\text{B}$ ) dont seulement deux sont stables ; le  $^{10}\text{B}$  et le  $^{11}\text{B}$ , les autres isotopes sont radioactifs avec de très courte demi-vie. Tandis que le  $^{87}\text{Sr}$  est radiogénique modifiant au cours du temps le rapport  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ , le bore, que ce soit l'isotope  $^{10}\text{B}$  ou  $^{11}\text{B}$ , n'est pas radiogénique. Ce sont en fait les fractionnements isotopiques liés aux différences de masses qui induisent de larges variations isotopiques dans le milieu naturel. Ces variations sont exprimées en notation delta c'est à dire en comparaison au rapport d'un standard :

$$\delta^{11}\text{B} = (R_{\text{échantillon}} / R_{\text{standard}} - 1) \times 1000$$

où  $R_{\text{échantillon}}$  est le rapport isotopique  $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$  mesuré dans nos échantillons et  $R_{\text{standard}}$  est le rapport isotopique  $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$  du standard mesuré à  $4,64010 \pm 0,01272$  ( $2\sigma$ ) en moyenne.

Le bore est très utilisé dans les lessives et autres détergents : il est classique de le retrouver en forte concentration dans les eaux usées urbaines (Schlesinger, W.H., Vengosh, A., 2016). Comparés aux valeurs  $\delta^{11}\text{B}$  des eaux alluviales, ce bore des lessives provenant de mine a un rapport ( $\delta \approx 0\%$ ) bien différent de celui attendu pour les eaux alluviales (Lemarchand et al., 2002). L'étude des concentrations en bore et du rapport isotopique  $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$  devrait donc permettre de quantifier l'apport de ce type de pollution via les rejets des eaux usées urbaines dans les eaux du Rhin.

Parallèlement,  $^{10}\text{B}$ , est l'un des seuls éléments du tableau de Mendeleïev qui a l'approche d'un flux neutronique s'enrichit en  $^{11}\text{B}$  (lui aussi naturellement présent) et reste

stable. Le  $^{10}\text{B}$  a alors une grande utilité dans les CNPE pour absorber les flux de neutrons émis par les réacteurs ; notamment en cas d'accident ou, plus spécifiquement dans notre cas dans le circuit de refroidissement primaire enrichi en bore (source : ASN) pour pallier les potentiels neutrons s'échappant du réacteur. Ces flux de neutrons pourraient atteindre le circuit de refroidissement secondaire qui se rejette dans le GCA. Si c'était le cas il y aurait alors un enrichissement en  $^{11}\text{B}$  du bore rejeté dans le canal par les eaux issues du circuit de refroidissement secondaire de la centrale. Ce rapport pourrait devenir ainsi un traceur spécifique des flux d'eau transitant dans le circuit de refroidissement secondaire de la centrale de Fessenheim et rejetés dans le Rhin, qui impliquerait néanmoins, si c'était le cas, un dysfonctionnement de l'étanchéité neutronique de la CNPE. Ces deux aspects nous ont semblé suffisamment intéressants pour inclure à notre étude l'étude des isotopes du bore.

### **3) Echantillonnage**



Figure 1 : Carte (GoogleEarth) de la zone d'étude. Le réseau hydrographique est matérialisé par des traits bleus. Le VR et le GCA sont les deux cours d'eau parallèle le plus au nord, le VR est celui le plus au nord. Voir en annexe 1 pour le détail de cette carte : localisation profil ERT, échantillon d'eau etc.

#### **3.1) Géochimie**

Chaque implantation anthropique susceptible d'avoir des rejets que l'on pourrait mesurer par la suite est isolée (c'est-à-dire que nous avons prélevé un échantillon avant et un échantillon après cette implantation anthropique). Dans ce cas s'il y a un rejet assez conséquent nous le verrons et le quantifierons avec les méthodes géochimiques en comparant le point en amont et le point en aval de l'implantation anthropique. Dans le cas du GCA il y a plusieurs types d'aménagement potentiellement polluant : une grande zone industrielle à Chalampé, quatre systèmes en feston (la dynamique de transfert des flux chimique au travers d'un barrage ou d'une écluse n'est encore pas bien comprise), des zones agricoles, des stations d'épurations ayant leurs points de rejet directement dans le GCA et la centrale nucléaire de Fessenheim. Dans le Vieux Rhin nous avons privilégié les endroits il y avait des ponts, pour échantillonner au milieu de la masse d'eau, ce qui est le plus représentatif de l'ensemble. Nous avons aussi échantillonné le contre canal de drainage du GCA (qui prend sa source dans le Rhin à environ un kilomètre en amont du début du GCA et se jette après le système en feston de Kembs), les égouts de Mulhouse (qui se jettent dans le GCA), le Saumoduc en amont et en aval de la centrale nucléaire de Fessenheim (qui se jette en théorie après le système en feston de

Fessenheim) et un affluent du Vieux Rhin côté Allemand à Vieux-Brisach pour avoir un premier aperçu des signature chimiques se jetant dans le Rhin.

Une systématique, lorsque cela était possible, a été mis en place pour les systèmes en festons : pour les quatre barrages hydroélectriques et les écluses de Village-Neuf (car il n'y a pas de barrage à côté, ce n'est qu'une écluse et non un système en feston) et Fessenheim (car nous voulions un échantillonnage très précis autour de la centrale nucléaire) nous avons échantillonné en amont et en aval, pour les autres écluses nous avons seulement échantillonné en aval de l'écluse.

Les échantillons d'eau JXR – 18 – 22 et JXR – 18 – 23 ont été pris au même endroit mais à des moments différents : JXR – 18 – 22 a été échantillonné le 6 / 03 / 2018 et JXR – 18 – 23 le 7 / 03 / 2018. Le but ici étant d'évaluer l'amplitude des variations temporelles devant les variations spatiales lorsque que l'on veut comparer des échantillons pris à des jours différents.

### 3.2) Géophysique.

La tomographie électrique est une méthode couramment mise en œuvre pour imager le sous-sol, et sous certaines conditions détecter la présence d'eau. Imager en dessous et sur les côtés du canal sans utiliser d'électrodes au fond du canal pose un sérieux problème technique. Une étude d'un dispositif pôle dipôle serait possible à mettre en œuvre. Mais l'étude de faisabilité avec un logiciel d'inversion sur des données synthétiques a montré que cette approche semblait peu appropriée pour les faibles profondeurs d'investigation recherchées. Il a alors été décidé de disposer les profils sur la partie émergée entre le GCA et le VR tout en essayant d'atteindre la nappe phréatique, les pertes d'eau venant du canal seraient moins bien imagées mais il serait alors possible d'identifier des potentielles masses d'eau et des chemins d'écoulement préférentiels entre le GCA et le VR. Ces masses d'eau seraient alors interprétées comme des pertes d'eau depuis le GCA qui se transfèreraient directement dans le VR sans que la nappe interagisse.

Etant donnée l'objectif, il est intéressant de noter qu'une différence majeure d'architecture a été relevée avant la campagne d'échantillonnage dans une Annale de Géographie (A. Cholley et al., 1957). A l'époque le canal serait construit de sorte à limiter les pertes d'eau, il serait alors bétonné à partir du kilomètre 29, là où le niveau de la nappe est inférieur à celui du canal, en revanche en amont ce n'est pas le cas et un simple revêtement en bentonite ou en terre végétal suffirait. Sur cette base, nous avons donc choisit de réaliser un profil en aval et un profil en amont du kilomètre 29 mais l'information sur la localisation du bétonnage du fond du canal a été infirmé par L. Schmitt après la campagne de mesure. Le fond du canal est en fait bétonné tous les cinquante mètres en amont d'un barrage, pour éviter les pertes de charge hydraulique par infiltration à ces endroits stratégiques.



Figure 2 : Profil de tomographie électrique en rouge à côté de Petit-Landau, en amont du kilomètre 29.

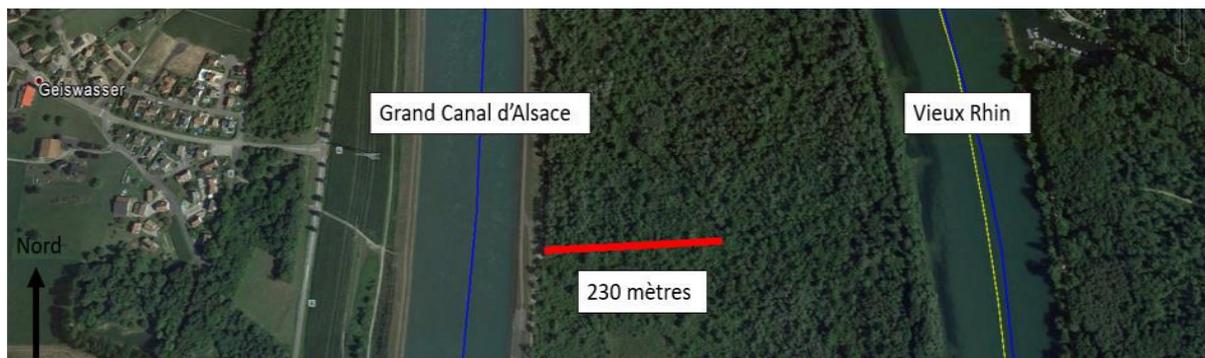


Figure 3 : Profil de tomographie électrique en rouge à côté de Geiswasser, en aval du kilomètre 29.

## **4) Méthodes**

### *4.1) Les profils de tomographie de résistivité électrique.*

Nous avons choisi de faire un profil en amont et un profil en aval du kilomètre 29. Pour chaque profil deux modes de mesures ont été utilisés : Wenner-Schlumberger et Dipôle-Dipôle.

Les relevés de topographie pour les deux profils ont été réalisés avec une mire et un théodolite de chez Leica. L'injection de courant et les mesures de potentiels se font avec un Syscal junior de chez iris-instrument 2\*24 électrodes.

Le profil « Petit-Landeau » montré en figure 2, en amont du kilomètre 29 comporte 46 électrodes espacées de 5 mètres, les deux électrodes les plus à l'est n'ont pas fonctionné (même après les avoir doublés et rajoutés de l'eau, on soupçonne un revêtement bétonné proche de la surface). Le profil « Geiswasser », montré en figure 3, comporte 48 électrodes espacées de 5 mètres.

Les données de résistivité sont acquises avec le Syscal junior grâce au logiciel Field View, puis transférées via le logiciel Prosys 2 où une sélection des données est réalisée (toutes les mesures inférieures ou supérieures à trois fois l'écart type ne sont pas gardées) pour écarter les données aberrantes. Les données sont ensuite inversées grâce au logiciel res2Dinv en couplant les données acquises avec les deux dispositifs Wenner-Schlumberger et Dipôle-Dipôle. Seules les meilleures inversions, c'est-à-dire celles qui ont une erreur RMS entre les données mesurées et les données calculées (d'après le modèle issu de l'inversion) la plus petite, seront montrées dans la partie 5) Résultats.

### *4.2) Les méthodes d'analyse en géochimie.*

Pour cette étude étant donné le temps imparti (4 mois) nous nous sommes limités à l'étude du flux dissous des eaux c'est à dire les flux chimiques contenus dans l'eau filtrée à 0.2µm, seuil de filtration classiquement retenu pour séparer le flux ou la charge dissoute du flux ou de la charge particulaire en suspension. Cette fraction filtrée contient en outre les ions en solutions des composés colloïdaux qui peuvent avoir un rôle important sur le transport de nombreux éléments chimiques.

Les techniques d'analyses (élémentaire et isotopiques au strontium) inspirées par [Gangloff et al., \(2016\)](#) et [Durand et al., \(2205\)](#). Le pH a été mesuré avec une électrode combinée en verre calibré avec des solutions standards NISC (à pH 4,0 et pH 7,0). L'alcalinité a été mesuré par titrage acido-basique (Titrand 905). Les concentrations en anions (Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) et en cations (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, CA<sub>2</sub><sup>+</sup>) ont été simultanément mesuré par chromatographie ionique (ICS 5000 – Thermo Fisher Scientific©) avec une incertitude de 3% et une limite de détection de 0,1 µmol/L ; voir l'annexe 2 pour le protocole et le principe de mesure. Le carbone organique dissout a été mesuré par méthode

thermique (Shimadzu TOC VPH - Shimadzu©) avec une incertitude de 2% et une limite de détection de 0,3 mg/L. Les éléments majeurs ont été mesurés par spectrométrie d'émission atomique à induction à plasma (ICP/AES) (Thermo Fisher iCAP 6000 SERIES -Thermo Fisher Scientific©) et les éléments traces par spectrométrie de masse à induction à plasma (ICP/MS) (Thermo Fisher X Series 2 -Thermo Fisher Scientific©) avec une calibration utilisant une solution multi élémentaire. La validité et la reproductibilité des données de ces analyses ont été vérifiées avec les standards certifiés SLRS5 et Perade – 20.

#### *4.2.1) L'isotopie et la quantification du Bore*

La concentration en bore a été déterminée par dilution isotopique en utilisant le standard NIST SRM 952 enrichi en  $^{10}\text{B}$  avec une précision supérieure à 99%.

La détermination du rapport isotopique  $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$  est menée selon la méthode établie par [Lemarchand et al., \(2002a, b\)](#). Le bore est extrait des échantillons par chromatographie avec la résine sélective Amberlite IRA743. Le rapport isotopique  $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$  a été déterminé par spectrométrie de masse à source plasma et multi collection (MC - ICPMS Neptune).

#### *4.2.2) L'isotopie du Strontium*

La détermination du rapport isotopique  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  est menée selon la méthode classiquement utilisée au LhyGeS. Le strontium a été extrait des échantillons par chromatographie avec la résine sélective Sr - spec. Le rapport isotopique  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  a été déterminé par spectrométrie de masse à source plasma et multi collection (MC – ICPMS Neptune). La teneur en Sr du blanc est inférieure à 100 pg ce qui est négligeable devant la quantité de strontium introduite sur la résine (1  $\mu\text{g}$  environ). La reproductibilité des mesures a été établie en dupliquant l'échantillon JXR – 18 – 18, la différence de rapport isotopique entre les deux mesures est inférieure à l'erreur standard qui est de  $5 \cdot 10^{-6}$ .

## 5) Résultats

### 5.1) Tomographie de résistivité électrique.

#### 5.1.1) Profil Petit-Landeau

Cette inversion présente une erreur absolue (norme L1) de 2.8% entre les données mesurées et les données recalculées avec les résultats d'inversion, ces 2.8% sont répartis sur l'ensemble de la coupe en non localisées à un endroit.

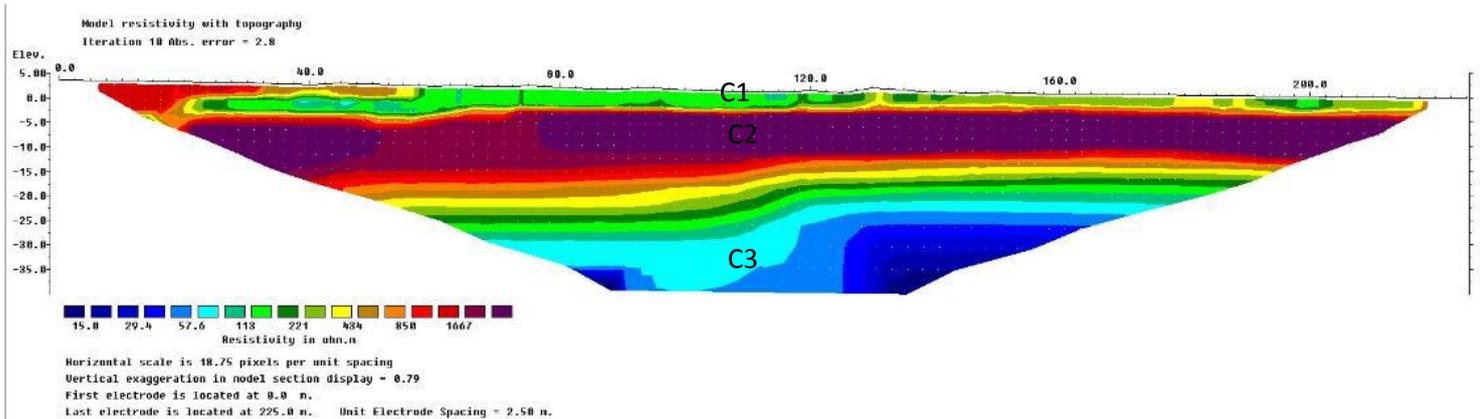


Figure 4 : Résultat de l'inversion des données acquises près de Petit-Landeau. Les fortes hétérogénéités de proche surface nous ont amené à utiliser l'option réduction de l'échelle de discrétisation. L'échelle de couleur pour la résistivité est logarithmique. L'inversion est menée en mode « Robust ».

La figure 4 nous montre un profil jusqu'à 35 mètres de profondeur où l'on observe une structure tabulaire composée essentiellement de trois couches : une couche conductrice en surface C1 sur environ 5 mètres puis une couche plus résistante C2 d'environ une dizaine de mètres et enfin une troisième couche très conductrice C3. On peut noter une remontée de la couche C3 vers l'est. Ces structures se sont retrouvées dans toute les inversions que l'on a pu mener.

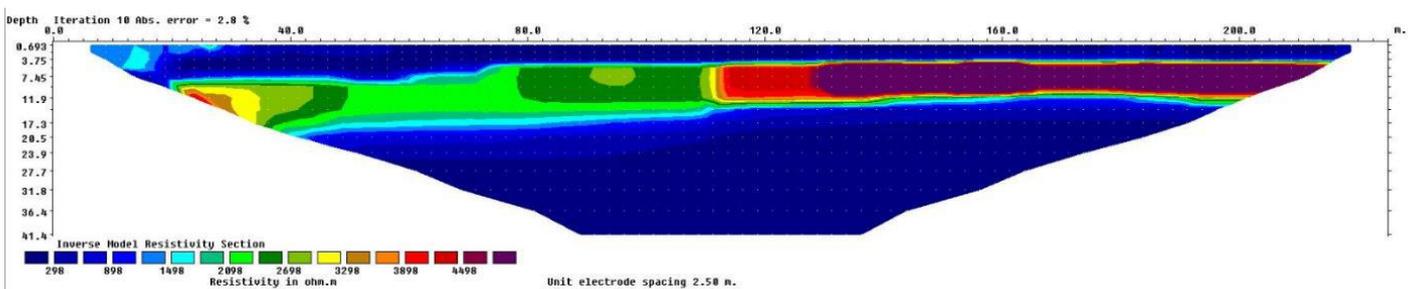


Figure 5 : Même résultat d'inversion que le figure 4 à part la dynamique de l'échelle de couleurs qui a changé : ici nous avons une échelle qui met en évidence les variations de résistivités autour de 3000 Ohm.m. La topographie n'est ici pas prise en compte mais elle n'influence pas l'information que l'on veut dégager de cette figure.

La figure 5 nous informe sur l'hétérogénéité de C2 du profil, apparue comme une couche plutôt homogène sur la figure 4 par l'échelle de couleur logarithmique utilisée, cette information sera largement utilisée dans la partie 6) Discussion. La zone de plus faible

conductivité est située environ vers le mètre 50 du profil, la conductivité augmente graduellement horizontalement vers l'est et l'ouest de cette zone dans la couche C2.

### 5.1.2) Le profil de Geiswasser.

Cette inversion présente une erreur absolue (norme L1) de 18.0% entre les données mesurées et les données recalculées avec les résultats d'inversion.

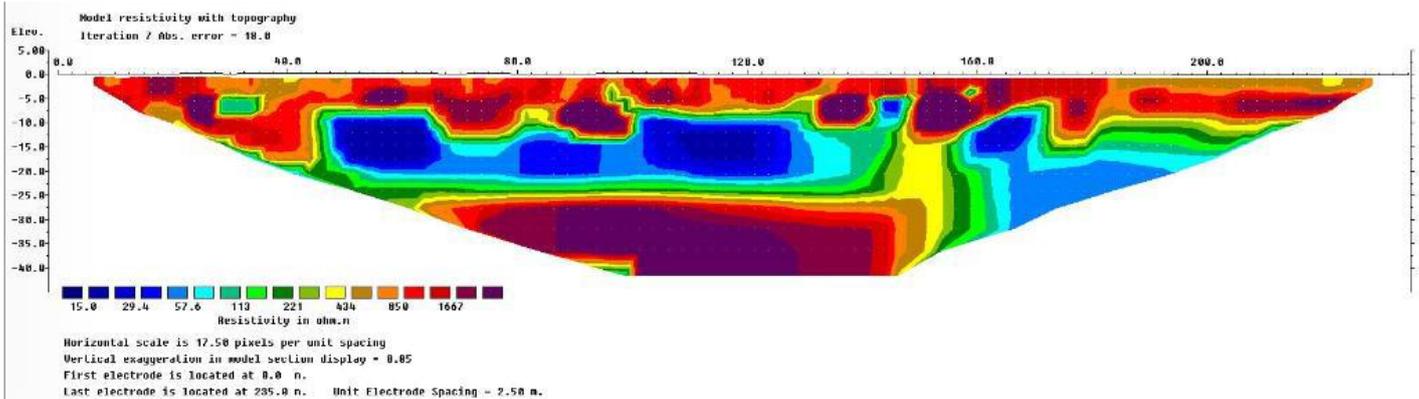


Figure 6 : Résultat de l'inversion des données acquises près de Geiswasser. Les fortes hétérogénéités de proche surface nous ont amené à utiliser l'option réduction de l'échelle de discrétisation. L'échelle de couleur pour la résistivité est logarithmique. L'inversion est menée en mode « Robust ».

La structure montrée par la figure 6 est beaucoup plus chaotique (i.e. fortes variations horizontales et verticales) que celle du profil de Petit-Landau. Néanmoins on peut quand même identifier 3 blocs conducteurs situés au centre et à l'ouest du profil entre 5 et 20 mètres de profondeur et qui surplombent un bloc (ou une couche) plus résistant. Un autre bloc conducteur est présent à l'est du profil, il est à la même profondeur que les autres blocs conducteurs mais ne surplombe pas de bloc résistant. La couche entre 0 et 5 mètres est très hétérogène et plutôt résistante. Les informations dégagées ici ont été retrouvées dans la plupart des inversions menées.

## 5.2) Géochimie

Les résultats de géochimie élémentaire et de géochimie isotopique obtenus au cours de ce travail sont donnés en Annexe : tables 1 pour les données élémentaires, table 2 pour les données isotopiques.

### 5.2.1) Les éléments majeurs

D'une façon générale et quelles que soient les grandeurs considérées (conductivité pH, concentrations des différents éléments) on constate une très grande similitude entre les caractéristiques des eaux du Vieux Rhin et celles du Grand Canal. L'ensemble des échantillons défini ainsi un domaine représentatif très similaire dans les diagrammes de Piper (Fig. 7).

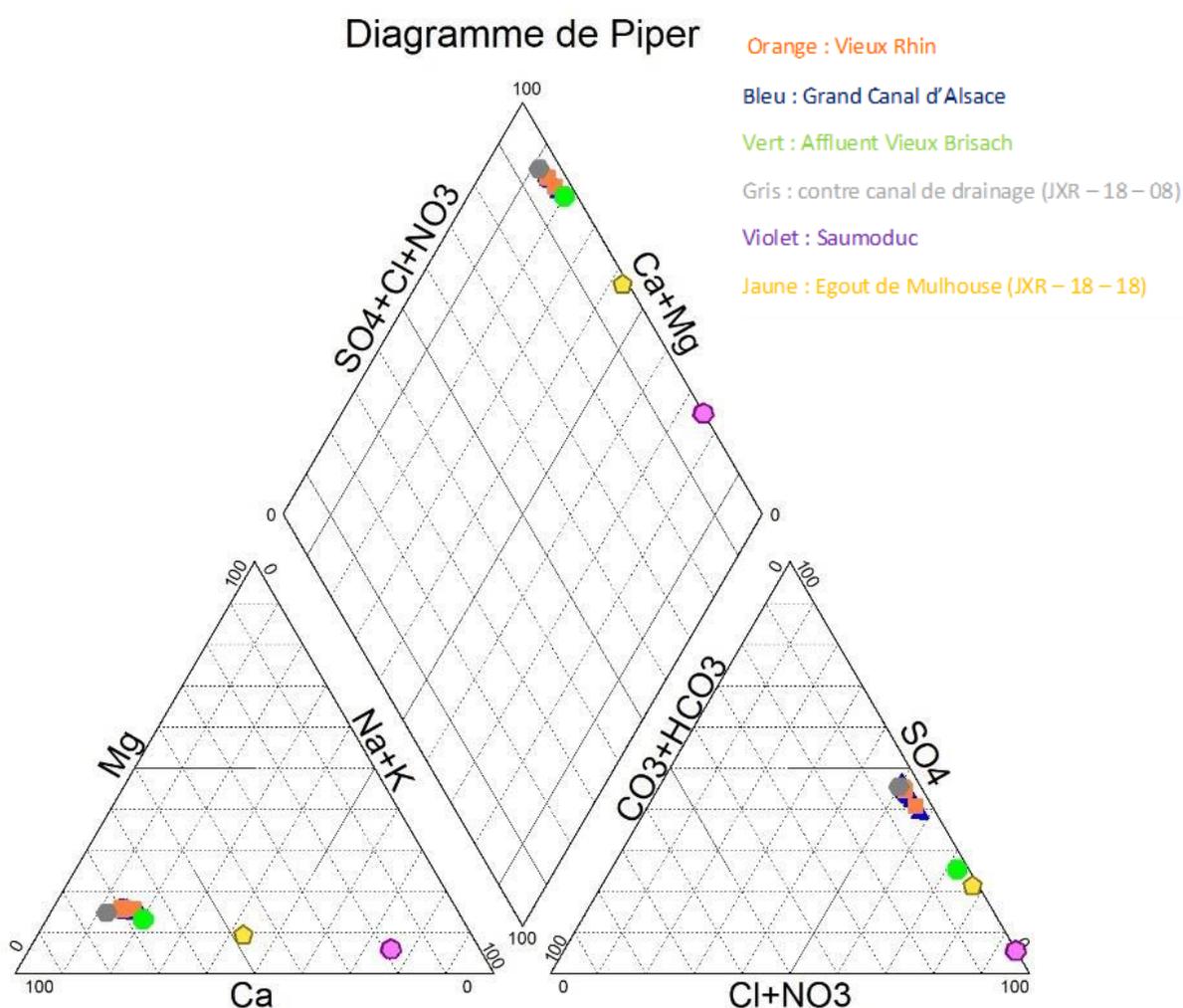


Figure 7 : Les concentrations en éléments sur les arrêtes des triangles/losanges est ramener à 100% pour chaque échantillon puis ils sont placés à l'intérieur du polygone. CO<sub>3</sub> + HCO<sub>3</sub> représente l'alcalinité. Ces digrammes sont réalisés avec le logiciel « Diagramme » développé à l'université d'Avignon

Les échantillons du saumoduc et du canal des égouts de Mulhouse ont des caractéristiques différentes : outre leurs concentrations beaucoup plus élevées, comparées aux eaux du Rhin le saumoduc est marqué par des teneurs relatives en Na, K et CL, bien plus

fortes que celles des eaux du Rhin et du vieux canal, plus calciques et alcalines. Cette différence est à relier au fait que les eaux du Saumoduc dissolvent les terrils des mines de potasse d'Alsace (Tricca et al., 1997) très riches en NaCl et KCl. Les eaux des égouts de Mulhouse, sont marquées par des concentrations élevées mais moins fortes que celles du saumoduc : leurs signatures géochimiques différentes indiquent des eaux avec des flux chimiques différents de ceux transportés par le Rhin. On constate aussi une forte concentration en Carbone Organique Dissous dans les égouts de Mulhouse, 4.39 ppm, alors que les eaux du Rhin et du Saumoduc sont autour de 1.4 ppm. Comparées aux eaux du Rhin et du GCA, les eaux de l'affluent au niveau de Vieux Brisach et du contre canal ont également des caractéristiques chimiques différentes de celles du GCA et du VR. Cela n'est pas surprenant pour l'affluent du Rhin qui prend sa source dans la Forêt noire et draine des terrains différents de ceux du Rhin, mais peut surprendre pour le contre canal, qui dérive du Rhin en amont de Village Neuf.

Lorsque l'on regarde en détail les données pour le Vieux Rhin et le Grand Canal (figure 8 et 9), malgré leur grande similitude, on constate des différences pour quelques éléments. Alors que de façon assez générale les variations des concentrations en éléments majeurs ne varient pratiquement pas de façon systématique d'amont en aval du Grand Canal, on observe pour le Vieux Rhin que les concentrations en Silice, nitrates et phosphates tendent à diminuer légèrement mais significativement d'amont en aval.

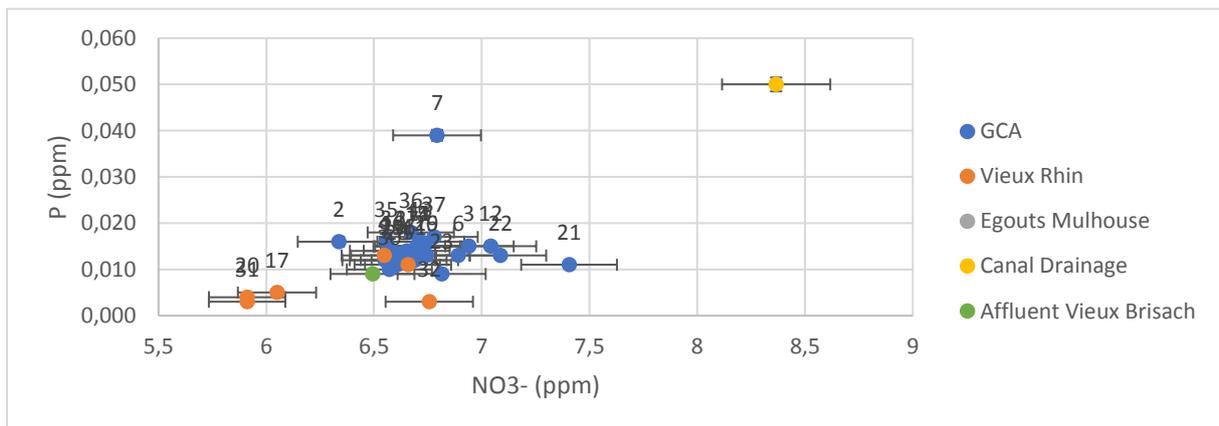


Figure 8 : Diagramme de mélange de la concentration en Phosphore en fonction de celle en Nitrate. Les barres d'erreurs sont de 5%.

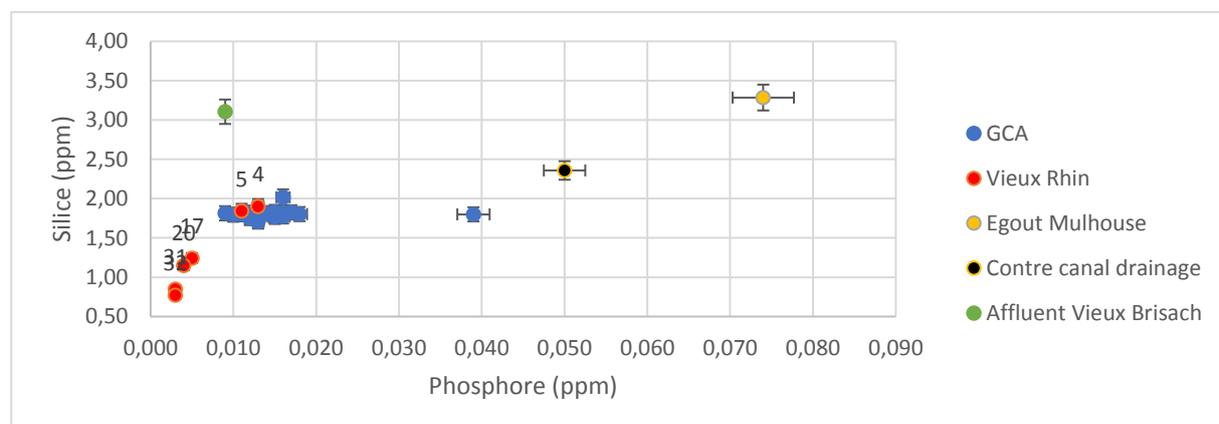


Figure 9 : Diagramme de mélange de la concentration en Silice en fonction de celle en Phosphore. Les étiquette sur les échantillons du GCA n'ont pas été mise pour des raison de visibilité mais il est intéressant de noter que le point isolé correspond à l'échantillon JxR – 18 – 07 (juste après la station d'épuration de Village Neuf). Les barres d'erreurs sont de 5%.

Nous remarquons conformément à l'observation faite sur les diagrammes de Piper, que le contre canal de drainage et l'affluent au niveau de Vieux – Brisach se distinguent chimiquement par rapport aux autres masses d'eaux. La figure 9 montre notamment que l'affluent se distingue par sa forte concentration en silice et le contre canal de drainage par sa forte concentration en phosphore. La figure 8 nous montre aussi une distinction du contre canal de drainage de par sa forte concentration en nitrate.

Par ailleurs pour le Grand Canal de façon générale les eaux ont des concentrations en éléments majeurs très uniformes avec des variations très faibles et proches des incertitudes analytiques le long de son cours. Généralement on ne constate aucune variation systématique en amont et aval des différentes infrastructures étudiées, sauf pour le Na et Cl qui tendent à augmenter légèrement en aval de la station d'épuration de Village-Neuf et aussi dans la zone en amont du Barrage Hydroélectrique de Fessenheim et en aval de la CNPE (figure 10).

Sur le site du SIERM (Système d'Information sur l'Eau Rhin-Meuse) cinq rejets dans le GCA de station d'épuration d'eau usée urbaines ont été relevé : la station d'épuration de Village Neuf (entre JxR – 18 – 06 et JxR – 18 – 07), la station d'épuration de Petit Landau (entre JxR – 18 – 12 et JxR – 18 – 13), les rejets des différentes stations d'épuration via les égouts de Mulhouse (entre JxR – 18 – 15 & 16 et JxR – 18 – 19), la station d'épuration de Bantzenheim (entre JxR – 18 – 19 et JxR – 18 – 21) et la station d'épuration de Namsheim (entre JxR – 18 – 28 & 30 et JxR – 18 – 34). Aucune systématique n'est remarquable, une augmentation de phosphore significative de 0.013 à 0.039 mg/L encore au niveau du rejet de la station d'épuration de Village-Neuf et une augmentation de 0.010 à 0.014 mg/L au niveau du rejet de la station d'épuration de Namsheim peuvent correspondre à des traceurs d'eaux urbaines usées. On peut aussi noter une forte augmentation de la concentration en potassium (de 2 mg/L en JxR – 18 - 06 à 2.2 mg/L en JxR – 18 - 07) en aval du rejet de la station d'épuration de Village-Neuf, c'est la seule variation de potassium notable.

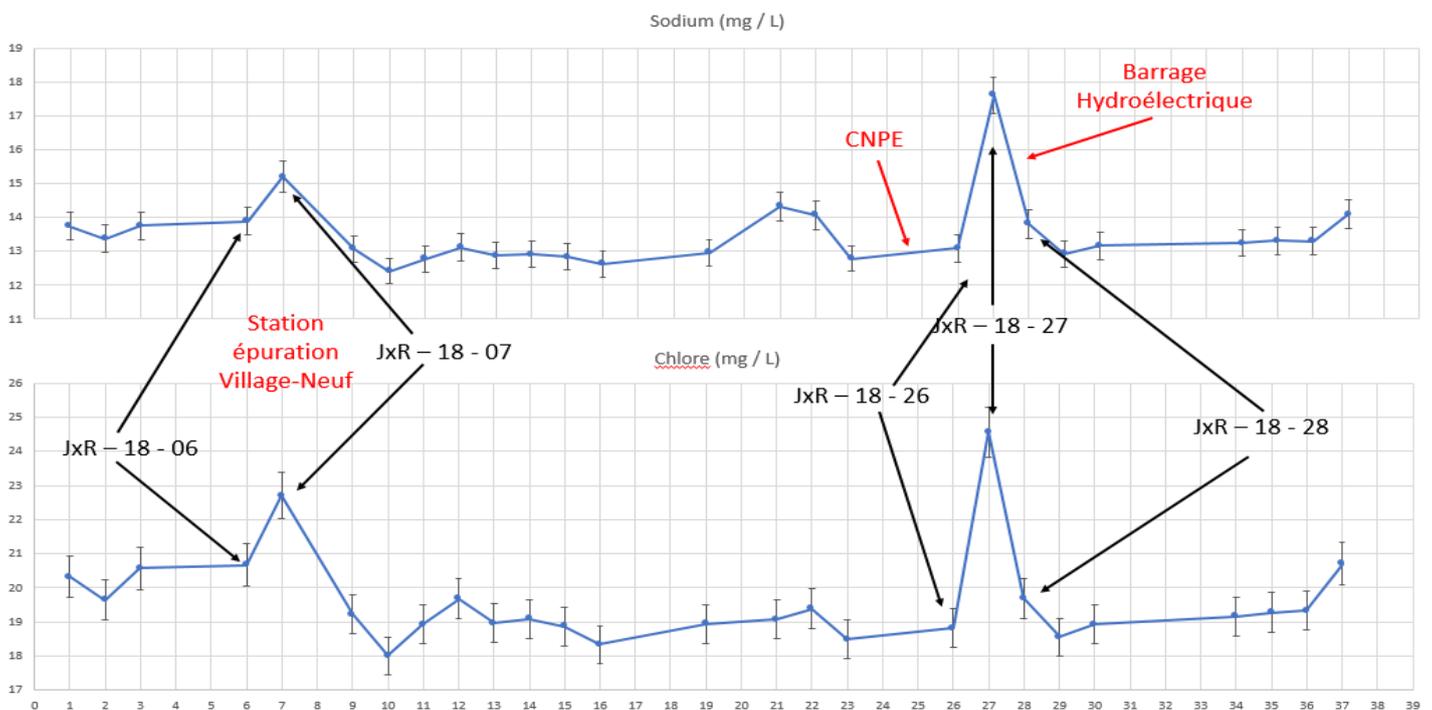


Figure 10 : Concentration en sodium et en Chlore le long du GCA. L'abscisse correspond au numéro de l'échantillon. Les barres d'erreurs sont de 5 %. Le barrage hydroélectrique légendé est celui de Fessenheim.

Les augmentations ponctuelles de sodium et de chlore dans l'échantillon JXR – 18 – 27 nous font fortement penser à la signature chimique du Saumoduc car d'après la DREAL (Direction Régionale de l'Environnement, de l'Aménagement et du Logement), le rejet du Saumoduc est localisé en aval du barrage hydroélectrique de Fessenheim (en aval de l'échantillon JXR – 18 – 28) or l'augmentation en Na et Cl est observée au niveau de l'échantillon JXR – 18 – 27 donc en amont du Barrage hydroélectrique de Fessenheim. En plus de la proximité des rejets en Na / Cl et des informations de la DREAL, aucun rejet de stations d'épurations (source : SIERM), comme celle de Village Neuf entre JXR – 18 – 06 et JXR – 18 – 07, n'est présente entre JXR – 18 – 26 et JXR – 18 – 27. Ces anomalies sont donc attribuées au Saumoduc.

Au niveau de la CNPE de Fessenheim nous n'avons observé aucune modification notable de concentration mais une anomalie de température est présente.

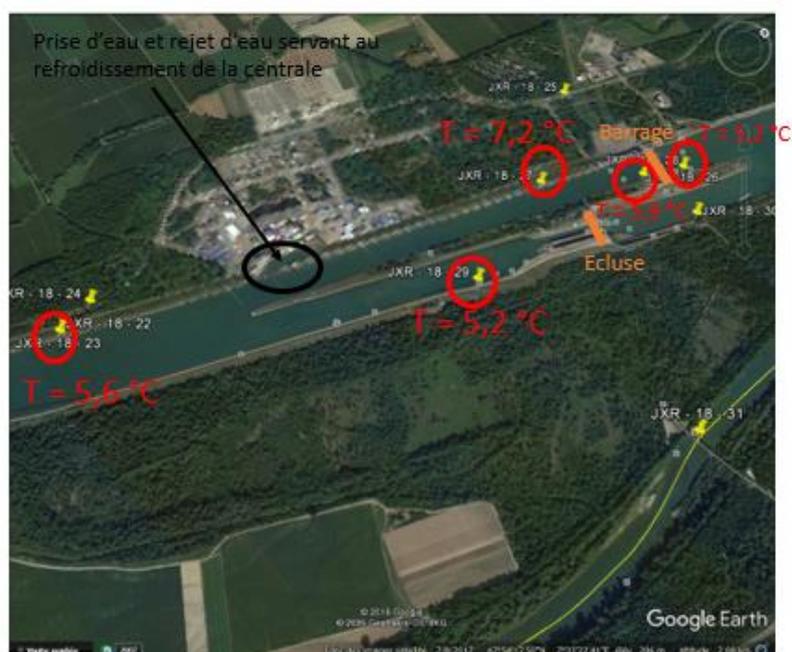


Figure 11 : Représentation des résultats de la température. Les marqueurs jaunes localisent les échantillons autour de la CNPE de Fessenheim. La température est indiquée en rouge à côté de l'échantillon correspondant.

On constate une augmentation de la température de 1,6°C entre les points d'échantillonnage JXR – 18 – 23 et JXR – 18 - 26 (figure 11) qui encadrent la CNPE du côté du barrage hydroélectrique. Comme la variation moyenne que l'on a pu précédemment observer entre deux points de mesure est de 0.2°C, on attribue cette variation au système de refroidissement de la CN qui utilise l'eau du grand canal d'Alsace pour son fonctionnement. Du côté de l'écluse on ne constate aucune variation de température significative, l'impact de la CN ne se fait pas ressentir. On en déduit que le côté écluse du feston n'est pas affecté par la CN, on peut alors émettre l'hypothèse que la totalité de l'eau utilisée dans le circuit de refroidissement de la centrale circule du côté barrage du feston.

### 5.2.2) Eléments traces

- Les métaux : Pour cette étude nous nous sommes limités à l'analyse de quelques métaux notamment ceux de la première série de transition, quelques-uns de la deuxième (Cadmium, Molybdène) et le Plomb. Ce sont en effet des éléments très symptomatiques des pollutions urbaines, agricoles (cuivre par exemple) et industrielles (Fer, Zinc). De plus le site de SIERM, qui recense tous les sites industriels dangereux avec le type de pollution émise et la localisation des rejets, nous a permis de mettre en évidence des rejets directs dans le GCA de Cadmium d'une industrie située dans la zone de Chalampé.

Les égouts de Mulhouse et le Saumoduc présentent aussi des concentrations atypiques en certains métaux. Les égouts de Mulhouse sont plus concentrés en cuivre et en zinc notamment, mais aussi en molybdène, cobalt et nickel. La signature atypique du Saumoduc est notamment due aux fortes concentrations en strontium, cobalt, nickel et rubidium.

Comme pour les éléments majeurs, au premier ordre les concentrations en éléments traces ne semblent pas différencier les masses d'eau du Grand Canal et du Vieux Rhin. Seules les concentrations en manganèse semblent montrer une différence de comportement entre les eaux du Canal et du Vieux Rhin.

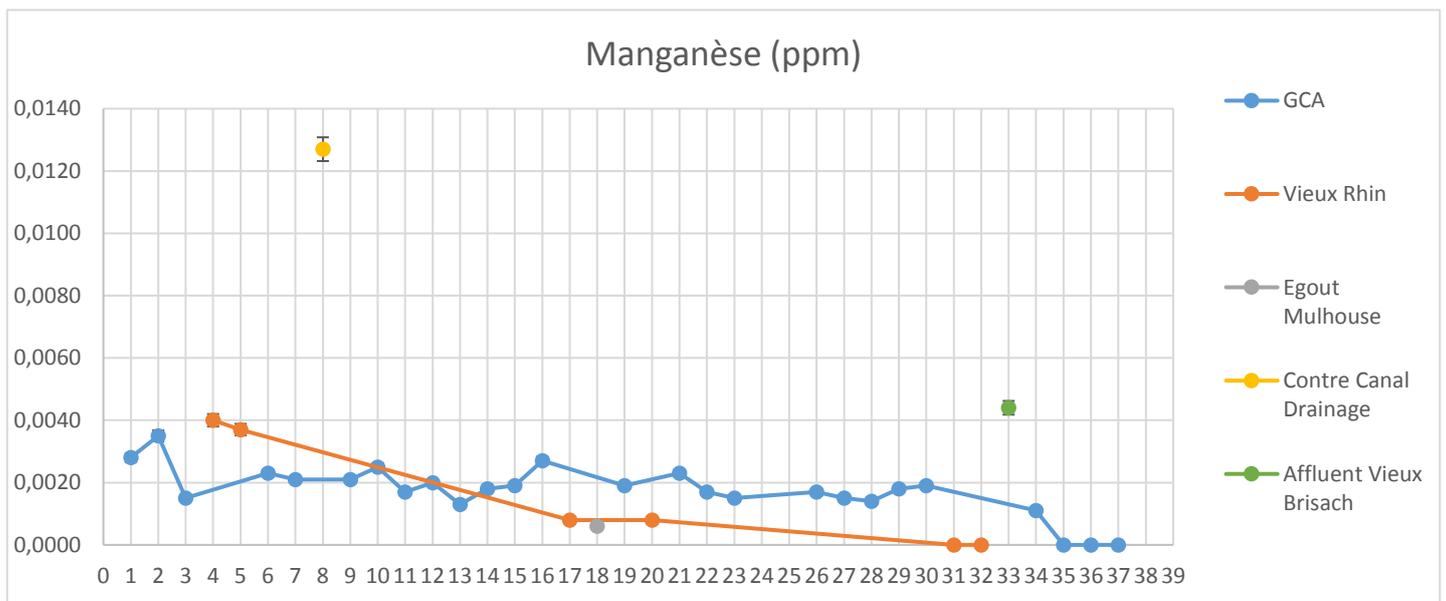


Figure 12 : Concentration en manganèse en fonction du numéro de l'échantillon. Les barres d'erreurs sont de 5%. La limite de détection est de 0.0002 ppm.

Les concentrations en manganèse diminuent d'amont en aval dans le Vieux Rhin alors qu'elles ne semblent pas varier significativement dans le GCA (Fig. 12). On constate donc pour ce métal un comportement similaire à la silice, au nitrate ou encore au phosphore mais avec ici une telle diminution que la concentration dans les deux derniers échantillons du Vieux Rhin ne sont plus mesurable (inférieur à la limite de détection).

Parmi les rejets de métaux lourds on peut relever une augmentation (concentration doublée) en Cadmium de 0.005 à 0.011 µg/L entre JXR – 18 – 15 & 16 et JXR – 18 – 19, échantillons encadrant la zone industrielle. Le cadmium est un sous-produit de l'extraction du Zinc, du Plomb et du Cuivre qui eux, ne présentent pas de variation particulière.

Pour mettre en évidence un traceur chimique des barrages hydroélectriques nous avons opté pour une stratégie de représentation adaptée à la systématique d'échantillonnage : elle met en avant les impacts dus à chaque barrage en comparant la chimie des eaux en amont et en aval de chacun de ces derniers. Afin de mettre en avant une systématique, seuls les éléments pour lesquels une variation commune a été analysée pour 3 des 4 barrages sont représentés dans la figure 13.

Sur la figure 13 est aussi représenté l'amont et l'aval des écluses lorsque cela été possible, c'est-à-dire pour l'écluse du système en feston de Fessenheim et de Kembs.

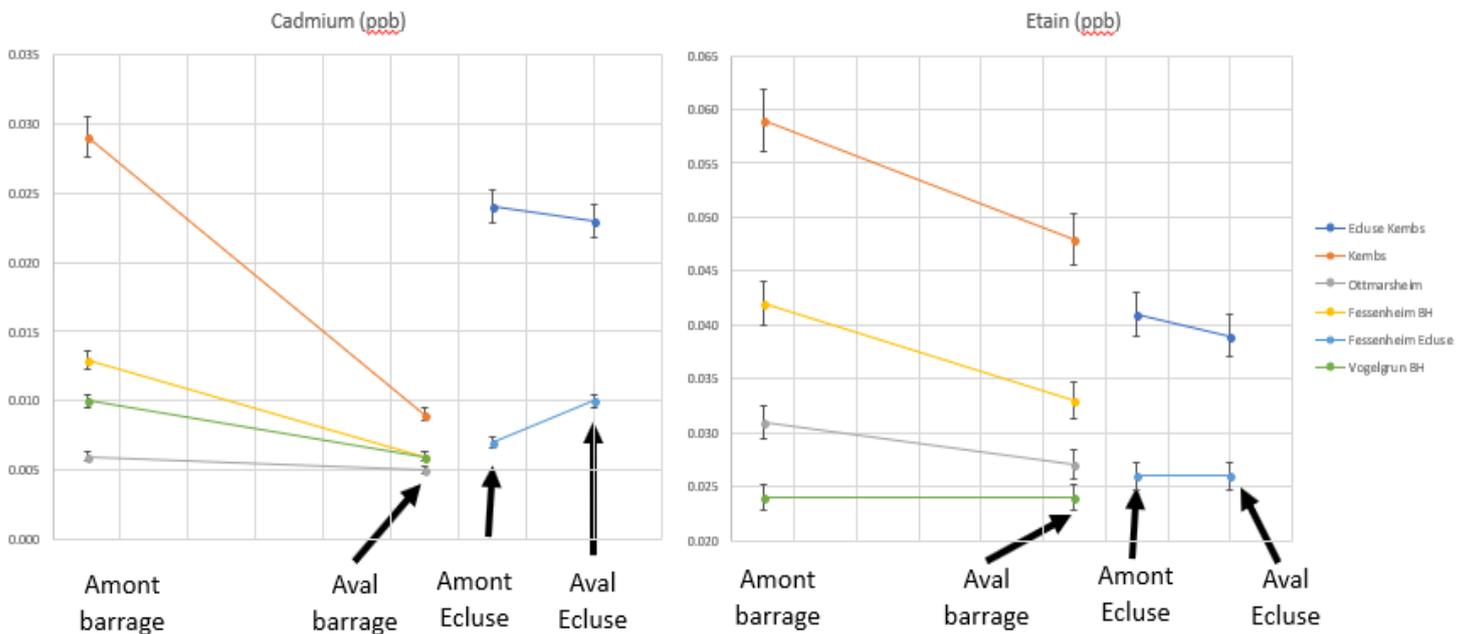


Figure 13 : Représentation graphique comparant les systématiques au niveau des systèmes en feston : en amont et en aval de chaque barrage hydroélectrique et en aval de de l'écluse de Kembs et de Ottmarsheim. L'amont et l'aval des écluses de Kembs et Fessenheim est aussi représenté en bleue (respectivement bleue foncé et bleue clair). Les barres d'erreurs sont de 10%.

Les quatre barrages hydroélectriques semblent avoir un effet sur le cadmium et l'étain, à savoir une diminution de la concentration qui est observée pour ces métaux sur au moins 3 des quatre barrages (figure 13). Aucune variation systématique, c'est-à-dire supérieur aux barres d'erreurs n'apparaît pour les écluses.

- Les terres rares : Seules les concentrations de 14 des 15 (le prométhium est manquant) terres rares ont été mesurées et sont représentées. Seul le Lanthane, le Cérium, le Néodyme et le Gadolinium sont au moins trois fois plus concentrés que la limite de détection de 0.001 ng/L pour tous les échantillons du GCA et du VR. Quand la concentration en un élément pour un échantillon était inférieure à la limite de détection (0.001 ng/L), le rapport était ramené à 0.



Figure 14 : Spectre normalisé de la concentration en terres rares pour les échantillons du VR sur le graphique A), pour les échantillons du GCA sur le graphique B), pour égouts de Mulhouse (courbe rouge) sur le graphique C) et pour le Saumoduc sur le graphique D). La limite de détection est la courbe bleue sur les graphique (pour le graphique D, elle est légendée avec la notation LD). L'échelle verticale est la même pour les graphiques A B et D.

L'observation marquante quand on compare l'ensemble des données est qu'à l'exception des eaux du Saumoduc, tous les autres échantillons ont des teneurs en terre rares environ égale aux limites de détections à l'exception du gadolinium qui montre une anomalie très forte pour chacun des échantillons.

La figure 14 montre que l'anomalie en Gd à la plus forte intensité pour les égouts de Mulhouse (2.6), cette masse d'eau est alors environs 3 fois plus concentré que les le GCA ou le VR en Gd. Le Saumoduc est moins concentré en Gd que les égouts mais il l'est plus que le GCA et le VR. En outre son spectre (figure 14), très différents de ceux du GCA, du VR et des égouts de Mulhouse montre des fortes teneurs pour tous les éléments excepté le Cérium et le Samarium.

### 5.2.3) Rapports isotopiques du Strontium et du Bore.

Pour cette étude nous avons sélectionné 20 échantillons pour les analyses en Sr et 19 pour les analyses en Bore. Seule une première série de 10 échantillons a pu être réalisée durant les 4 mois de stage, ne permettant pour le mémoire qu'une présentation et discussion préliminaire des données.

Les échantillons étudiés sont les égouts de Mulhouse, cinq échantillons du GCA (JXR – 18 - 06, 07, 13, 19, 23, 26) et trois du VR (JXR – 18 – 05, 20, 31).

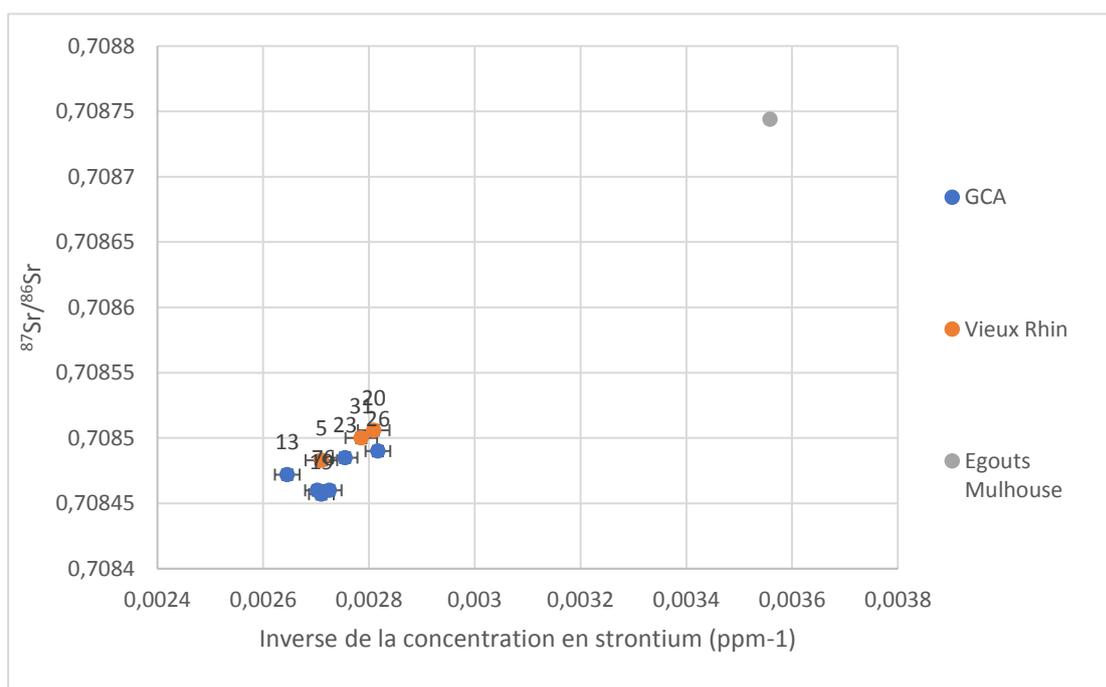


Figure 15 : Rapport isotopique du Strontium en fonction de l'inverse de sa concentrations pour des échantillons du GCA, du VR et des égouts de Mulhouse.

Sur la base des données (figure 15), il apparaît que les eaux des égouts de Mulhouse ont un rapport isotopique en Sr supérieur à celle des eaux du Vieux-Rhin et du Grand Canal. Cette masse d'eau est aussi caractérisée par une faible concentration. Au premier ordre les eaux du GCA et du VR ne semblent pas avoir de signatures isotopiques différentes. Au deuxième ordre on constate que tous les échantillons représentant le VR (sauf JXR – 18 – 05, le plus en amont de la zone d'étude et donc le moins différencié) ont un rapport isotopique

légèrement plus élevé que les échantillons représentant le GCA. Il ressort globalement que moins une eau est concentrée, plus elle est radiogénique.

Parmi les échantillons représentés ici il y a les égouts de Mulhouse, cinq échantillons du GCA (JXR – 18 - 06, 07, 13, 19, 23, 26) et deux du VR (JXR – 18 – 20, 31).

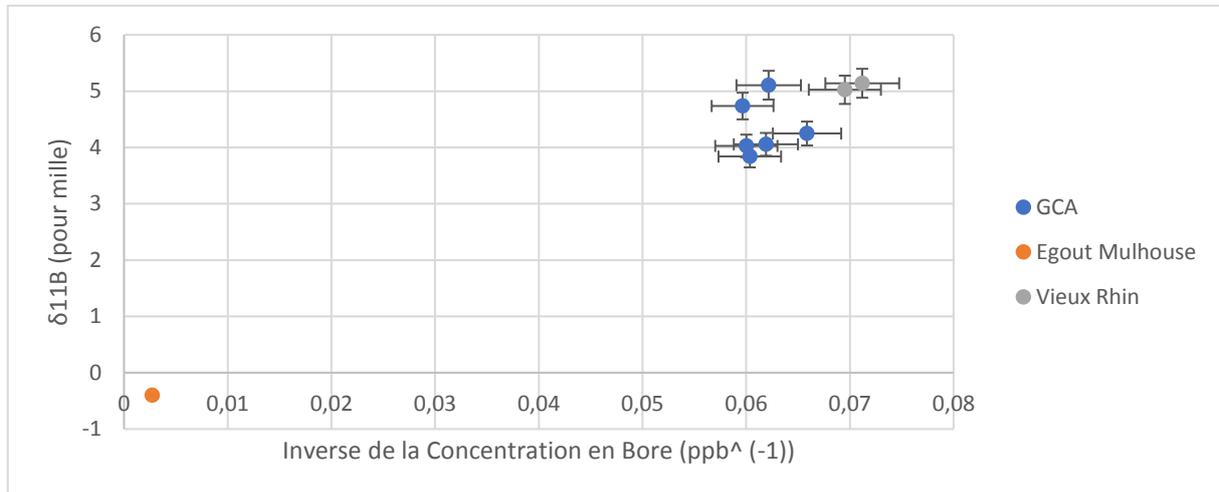


Figure 16 : Rapport isotopique du Bore en fonction de l'inverse de sa concentration.

Comme pour le rapport isotopique en Sr, on constate que la signature isotopique en bore est très différente entre les eaux des égouts de Mulhouse et les eaux du Rhin (GCA et VR), avec des  $\delta B$  pour les égouts de Mulhouse proches de 0‰ et des valeurs des eaux du Rhin autour de 4 à 5 ‰. Comme cela est illustré en figure 16 une légère différence apparaît entre les eaux du Vieux Rhin et du Grand Canal avec un  $\delta B$  légèrement plus élevé et des concentrations en B légèrement plus faible pour le vieux Rhin que pour le grand Canal.

## **6) Discussions**

### *6.1) Origine de la signature chimique du Rhin et impact des infrastructures anthropiques le long du Grand Canal d'Alsace.*

Les rejets en cadmium au niveau de la zone industrielle de Chalampé et de sodium et chlore dans le système en feston de Fessenheim sont les seuls signaux clairement établis comme étant caractéristiques respectivement d'un rejet direct d'une industrie dans les eaux du GCA et du Saumoduc. Il s'agit néanmoins de pics très localisés, indiquant que ces rejets sont a priori très vite dilués dans le grand canal.

Actuellement, seul un effet sur la température peut être réellement attribué à l'implantation de la CNPE, aucun flux chimique, qu'il soit isotopique notamment avec le Bore ou élémentaire, n'a été observé. En cela on peut dire que cette installation nucléaire n'émet pas, au moins pour la période d'étude, de rejet traçable chimiquement dans le GCA.

Que ce soit au niveau des barrages ou des écluses, les résultats montrent que nous ne pouvons trouver aucune augmentation en métaux dans les eaux à leur niveau. Au contraire, nous observons une diminution de métaux là où nous nous attendions à une augmentation. L'origine de cette diminution n'est pas claire à ce stade : ce travail devra être complété par des études ultérieures pour valider cette observation et en comprendre l'origine.

Hormis la station d'épuration de Village-Neuf, nous ne pouvons affirmer que les autres ont un effet direct sur la chimie de l'eau du Grand Canal. Les faibles mais néanmoins significative augmentations de concentrations, notamment en élément majeur, observées entre les échantillons JxR – 18 – 06 et 07 sont attribuées au rejet de la station de Village-Neuf. Il faut noter que ces augmentations sont à nouveau très ponctuelles, elles ne persistent pas dans les autres échantillons plus en aval. L'échantillon JxR – 18 – 07, étant pris sur la même rive que la station d'épuration, est sûrement plus influencé par ces rejets d'eaux urbaine usées que la moyenne des eaux du canal. Comme pour la zone de Chalampé, l'impact des rejets des stations d'épuration, lorsqu'il se voit reste très localisé géographiquement et semble donc à nouveau très vite dilué.

Les égouts de Mulhouse ont une signature chimique atypique caractéristique d'eau usée urbaine et industrielle avec des fortes concentrations en certains métaux lourds et ions majeurs. La forte anomalie en gadolinium dans le spectre des terres rares témoigne de déchets hospitaliers évacués par le biais de cette rigole qui se déverse directement dans le Grand Canal d'Alsace. Néanmoins les échantillons en aval de ce rejet ne montrent pas d'augmentations de concentrations d'un élément typique des égouts de Mulhouse.

Les différents résultats montrent donc que les apports d'origines anthropiques, s'ils peuvent avoir de légers impacts locaux, ne modifient pas significativement la composition chimique de l'eau du GCA. Ce dernier reste homogène chimiquement sur tout son long avec des compositions chimiques de ces eaux en amont et en aval très similaires. Le fort débit du GCA, comparativement aux débits des sources de pollutions anthropiques, est certainement la cause principale de l'absence d'impact visible des infrastructures anthropique sur la chimie des eaux du GCA. Nous avons aussi dans notre étude restreint les analyses aux matières dissoutes et donc négligé, du fait du temps imparti, tout l'aspect complexation des métaux à la matière organique que nous avons filtrée en partie avant nos analyses. Ces processus de

complexations/précipitations, pourraient avoir en effet un impact non négligeable sur les flux métalliques dissous transportés par les eaux. Néanmoins, de telles réactions sont difficiles à invoquer pour expliquer la stabilité des concentrations en éléments solubles comme la silice ou le sodium, connus pour être très peu affectés par ces processus.

Contrairement au GCA, très stable chimiquement, le Vieux Rhin présente des variations, comme la diminution de la concentration en silice ou en phosphore, suggérant des mélanges avec d'autres masses d'eaux. Des apports d'eaux par les affluents prenant leurs sources côté Allemand et se jetant dans le VR et dont le débit n'est pas négligeable devant celui du VR, pourraient être invoqués pour expliquer les variations chimiques observées. La position des différentes données dans les diagrammes binaires, silice phosphore (figure 9) par exemple, n'est cependant pas compatible avec cette hypothèse. Des échanges avec la nappe, chimiquement différente des eaux superficielles, pourraient être la cause de ces variations. La comparaison des données en strontium obtenues dans ce travail avec des valeurs des rapports isotopiques de  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  et de concentration en strontium obtenus dans les eaux de nappes dans A. Tricca, (1997) ou Durand et al. (2005) (figure 17) montre que la faible différence du rapport isotopique de  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  des eaux du GCA et du VR peut tout à fait s'expliquer par des apports d'eau de type nappe rhénane dans le Vieux Rhin. Cette hypothèse est cohérente avec le fait que la Nappe Rhénane est peu profonde et non recouverte pas des terrains perméables. Une telle contribution serait faible ou inexistante pour le grand Canal.

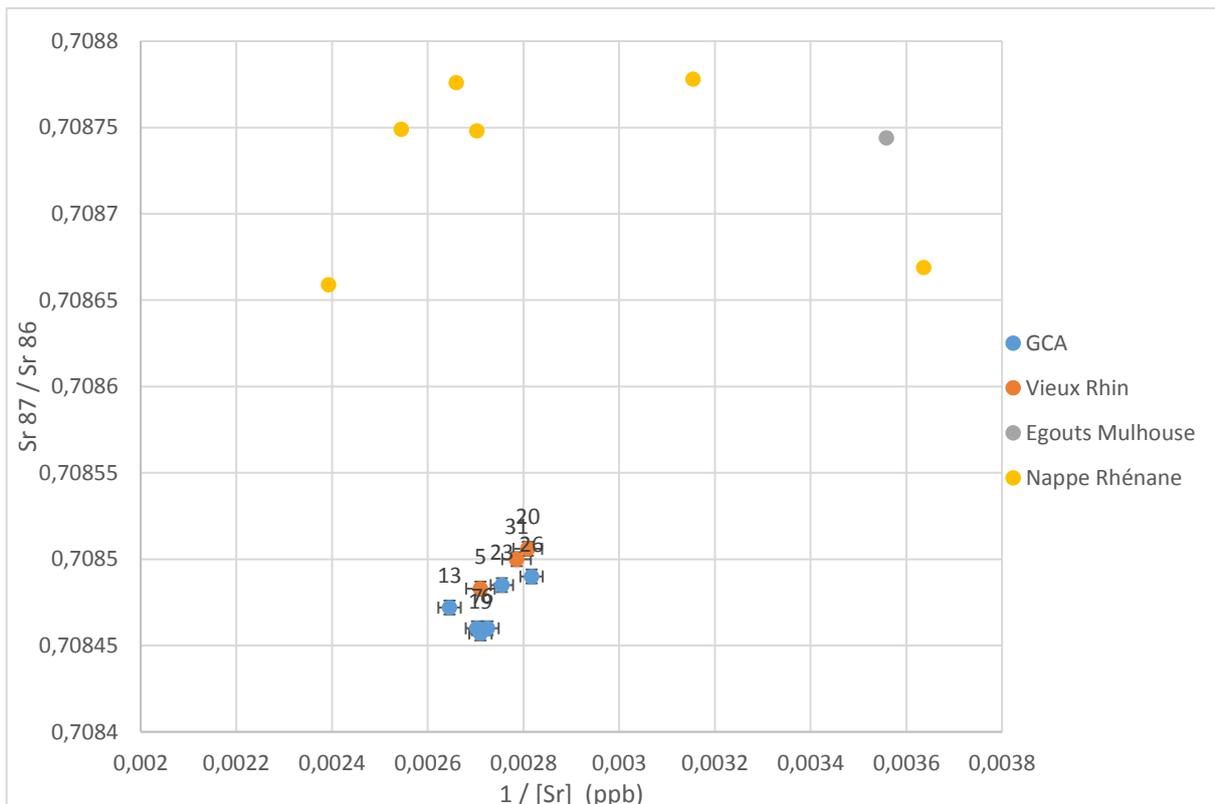


Figure 17 : Même graphique que la figure 14 avec les échantillons de la nappe phréatique en plus.

Les données en B (figure 18) confirment cette interprétation. Les travaux sur l'étude des compositions isotopiques en B des rivières montrent que ce rapport est assez constant et homogène

à l'échelle mondiale dans les rivières des plaines alluviales (Lemarchand et al., 2002). Si on compare les données obtenues sur les eaux du Grand canal et du Vieux Rhin avec ces valeurs attendues de fleuves moins soumis à des influences anthropiques que le Rhin (données tirées de Lemarchand et al., 2002) (figure 18), on constate que le vieux Rhin a des caractéristiques isotopiques légèrement plus proches de ces eaux alluviales théoriques, pouvant impliquer une contribution d'eau de type nappe moins affectées par les apports anthropiques, dans le vieux Rhin par rapport au Grand Canal.

On constate aussi et c'est sans aucun doute une observation importante, que comparées à ce « pôle » non anthropique, les eaux du Grand Canal et du Vieux Rhin ont des valeurs de  $^{11}\text{B}$  et  $1/\text{B}$  bien plus faibles que les valeurs de ce pôle alluvial naturel, et assez proches des valeurs que l'on peut trouver dans les effluents urbains. L'interprétation simple de ces données en termes de mélange binaire impliquerait que le B du Rhin aurait une très forte contribution anthropique acquise en amont de la zone d'étude, c'est à dire très certainement lors du transfert des eaux du Rhin dans l'agglomération Baloise.

Cette interprétation et conclusion reste néanmoins très préliminaire, et est très dépendante du très faible nombre de données actuellement disponibles pour notre zone d'étude : il conviendra pour préciser cette estimation de la contribution du flux anthropique dans les eaux du Rhin, d'analyser quelques échantillons en amont de Bâle. L'étude comparative des données isotopiques de B et de Sr devrait également aider à préciser le nombre et la nature des masses d'eau impliquées dans la composition géochimique des eaux du Rhin. Cela sera fait dans un second temps lorsque les nouvelles mesures seront acquises.

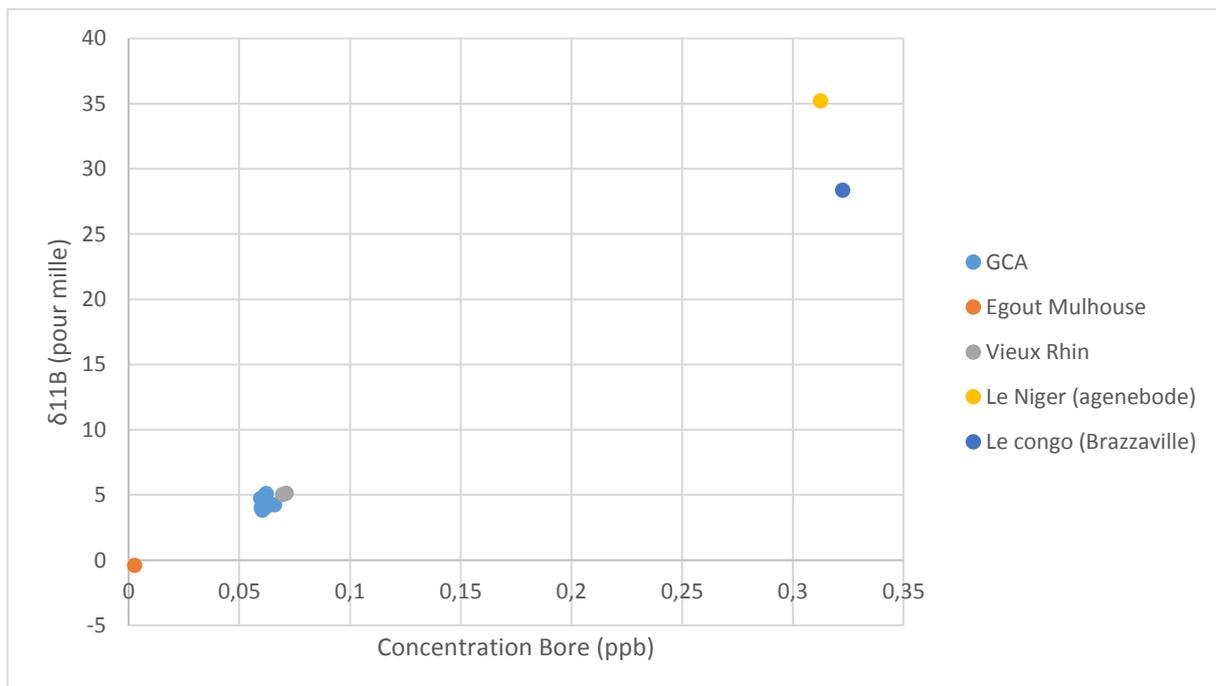


Figure 18 : Même figure que la figure 14 avec deux signatures isotopiques en plus : Le Niger échantillonné à Agenebode et Le Congo échantillonné à Brazzaville.

Cette interprétation que la signature géochimique du Rhin est fortement impactée par les activités anthropiques, en amont de la zone d'étude, est confirmée néanmoins par les

données en terres rares. L'ensemble des échantillons est en effet marqué par des anomalies en Gd d'intensité voisines pour le Vieux Rhin et le Grand Canal. Cette anomalie signe clairement comme expliqué en paragraphe 5.2.2, des rejets d'origine anthropique (rejets hospitaliers), qui affectent donc le Rhin en amont de notre zone d'étude ; le signal chimique des eaux entrant dans le Vieux Rhin et dans le GCA a donc déjà subi des influences d'activités anthropiques dans la zone de Bâle ou plus en amont.

En résumé, les eaux du Rhin étudiées pour ce travail, qu'elles s'écoulent dans le Vieux Rhin ou dans le GCA, portent des traces chimiques de l'influence d'activités anthropiques présentes en amont de notre zone d'étude. La chimie des deux masses d'eau se différencie légèrement durant les 52 kilomètres de la zone d'étude en lien avec des apports d'eau de type nappe pour le Vieux Rhin que l'on ne verrait pas dans le Grand Canal : soit parce que le flux d'eau transitant dans le GCA est vingt fois plus important que celui transitant dans le Vieux Rhin, soit parce que ces échanges ne se produisent pas du fait des caractéristiques géotechniques du Canal. L'étude géophysique entreprise se place dans ce cadre d'évaluer les échanges possibles ou non entre GCA et nappe.

#### *6.2) Mise en évidence de potentiel fuite depuis le GCA avec la tomographie de résistivité électrique.*

Les deux profils seront traités séparément avec pour chacun des informations à priori sur la géologie : des données de forages ont été prise sur le site InfoTerre et des cartes de l'occupation des sols en 1838 (source : EDF) nous ont été fournies par Ronan Bourgnier.

Une mise en contexte a aussi été effectuée pour les deux profils, elle permet de mieux visualiser la hauteur entre le fond du GCA, la nappe et le Vieux Rhin.

##### *6.2.1) Le profil de Petit-Landeu : risque de perte de charge hydraulique depuis le GCA vers la nappe.*

Bien que les données de diagraphie correspondent à des terrains situés à environ 3 kilomètres du profil Petit-Landeu, les informations qu'elles apportent peuvent être mises en relation de manière cohérente avec les résultats de l'inversion.

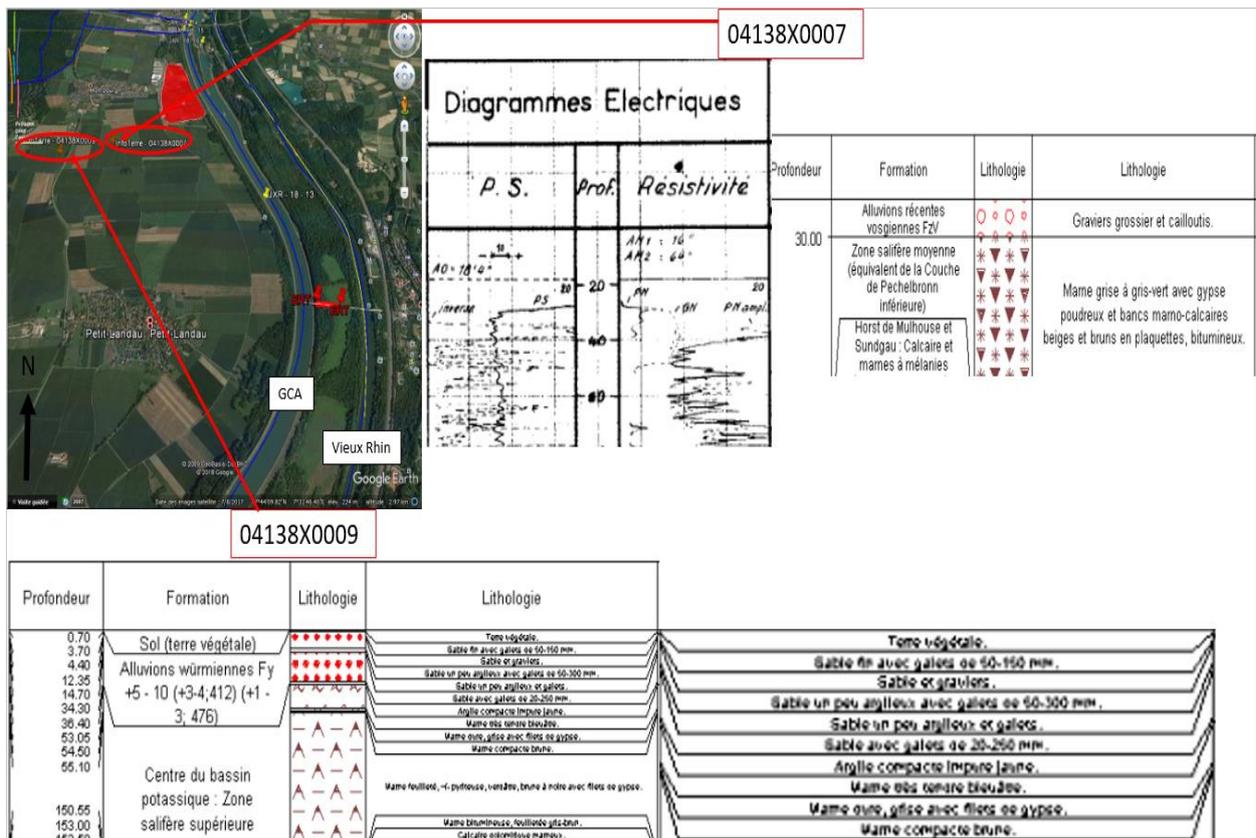


Figure 19 : Localisation sur Google Earth du profil de tomographie électrique (trait rouge entre le GCA et le Vieux Rhin) acquis près de Petit-Landau. Localisation des deux forages (ronds rouges) trouvés sur InfoTerre aidant à l'interprétation.

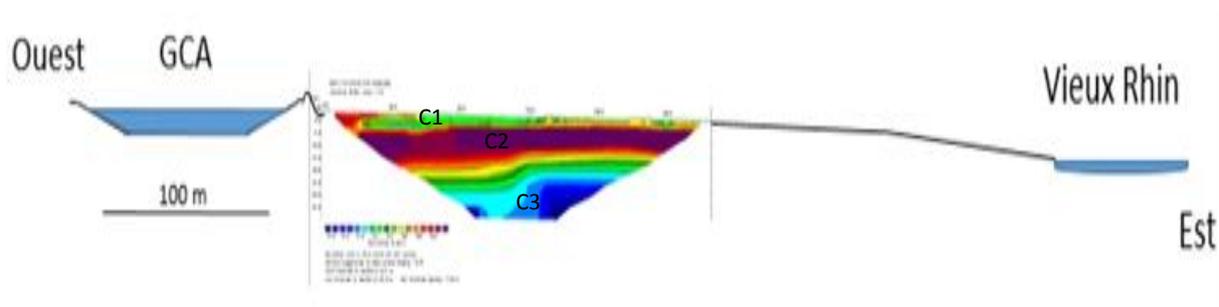


Figure 20 : Mise en contexte du profil de tomographie électrique. Il y a un rapport de 2 entre l'échelle verticale et l'échelle horizontale.

D'après l'analyse des données du forage 04138X0007 (Fig. 17) :

- Une couche très résistante électriquement est présente jusqu'à 40 mètres de profondeur et qui sur le log lithologique est renseignée jusqu'à 30m de profondeur comme étant des graviers et cailloutis.
- En dessous de 30m, la lithologie est composée de marnes avec du gypse et des bancs marno-calcaires en plaquettes : une couche de faible perméabilité qui apparaît conductrice sur le log électrique

D'après ces données, on peut émettre l'hypothèse que C3 correspond à cette couche imperméable, et que C2 correspond à une zone perméable partiellement saturée en eau. Le

niveau supérieur de la nappe serait dans C2, et si elle est visible, elle serait près de la transition entre C2 et C3.

En effet, si la base de C2 n'est pas le toit de la nappe, dans ce cas-là, l'altitude du Vieux Rhin n'est pas logique. Dans ce cas, la différence de conductivité entre C2 et C3 ne s'explique que par une différence de lithologie.

C1 qui a une épaisseur de quelques mètres, correspond sûrement à des terrains remaniés lors de la construction du canal, et correspondrait à un mélange d'alluvions récentes composées de graviers de tailles variables et de sol / limons (ce qui expliquerait ses propriétés conductrices), et humide (il a plu les jours précédant les mesures).

Le forage 04138X0009 présente les mêmes strates que le forage 04138X0007 mais à des profondeurs légèrement différentes, les mêmes hypothèses sont établies en regardant ces deuxièmes données diagraphiques.

Etant donnée la structure quasi-tabulaire, on peut raisonnablement imaginer que la structure sous-jacente au GCA est similaire à celle que l'on observe ici. D'après la figure 20 le fond du GCA est au niveau de la couche C2, une couche alors perméable qui permettrait les infiltrations, ce qui n'était pas le but recherché lors de la construction du canal. Des transferts de fluide entre la nappe et le canal seraient alors possible.

Si l'on garde comme hypothèse que le toit de la nappe est proche de la base de C2, alors ces transferts se font depuis le GCA vers la nappe. De plus, on peut expliquer la variation latérale de C2 par une variation de lithologie et/ou de teneur en eau.

L'hétérogénéité de C2 est la conséquence de la variation de plusieurs paramètres. La conductivité électrique macroscopique peut s'exprimer suivant la loi de Waxman et Smits généralisée pour une saturation variable :

$$\sigma = \frac{S_w}{F} \sigma_{\text{water}} + \sigma_{\text{clay}}$$

Avec  $S_w$  le terme de saturation égal à un pour saturation en eau total,  $\sigma_{\text{clay}}$  le terme de conductivité de surface (dû principalement aux argiles),  $F$  le facteur de formation intrinsèque. D'après Archie, 1942 :

$$F = \phi^{-m}$$

Avec  $\phi$  la porosité connectée et  $m$  le facteur de cimentation.

D'après ces formules on constate qu'une variation latérale de conductivité de la couche C2 peut être due essentiellement à trois paramètres : une variation de lithologie qui entraîne une variation du terme  $\sigma_{\text{clay}}$ , une variation la conductivité de l'eau à travers  $\sigma_{\text{water}}$  ou une variation de la teneur en eau à travers  $\phi$  et à travers  $S_w$ .

L'eau du GCA est plus conductrice que l'eau du Vieux Rhin, on pourrait alors émettre l'hypothèse que l'hétérogénéité graduelle de C2 vient du fait que l'est du profil est plus influencé par l'eau de Vieux Rhin et l'ouest par l'eau du GCA. La partie ouest plus conductrice le serait car l'eau qui l'infiltrer est plus conductrice, pour cela il faudrait envisager des fuites assez conséquentes au niveau du GCA. La différence de résistivité entre les eaux du GCA et du VR, est inférieure à 10 ohm\*mètre, ce qui est trop peu pour être perçu étant donné les gammes de résistivité avec lesquelles nous travaillons. Nous ne retiendrons pas comme hypothèse une

variation de  $\sigma_{\text{water}}$  pour expliquer les hétérogénéités. De plus, la baisse la plus forte de conductivité dans C2 est au niveau du mètre 50 du profil, elle n'est pas graduelle depuis l'extrémité ouest, ce qui pose un problème pour émettre une hypothèse quant à une fuite provenant du GCA.

Si l'on prend  $m = 2$ , alors il faut une augmentation de la porosité d'un facteur  $\sim 1.4$  pour doubler la conductivité du milieu. Une telle variation latérale dans des alluvions est possible sur des distances de seulement quelques dizaines de mètres, cette hypothèse est donc retenue. En revanche il faut que cette couche soit saturée pour que cette hypothèse soit valide, si  $S_w$  est inférieur à 1, alors il faut une plus grande augmentation de la porosité pour doubler la conductivité.

Une variation latérale de lithologie ou de  $S_w$  est aussi tout à fait possible mais nous n'avons pas d'informations pour aller plus loin dans cette hypothèse.

Nous expliquons donc la variation latérale de conductivité par : soit par une variation de teneur en eau à travers  $S_w$  ou  $\phi$ , soit une variation de lithologie. Comme les eaux du VR et du GCA ont une conductivité trop proche il nous est impossible de conclure quant aux transferts qui ont lieu entre ces deux masses d'eaux.

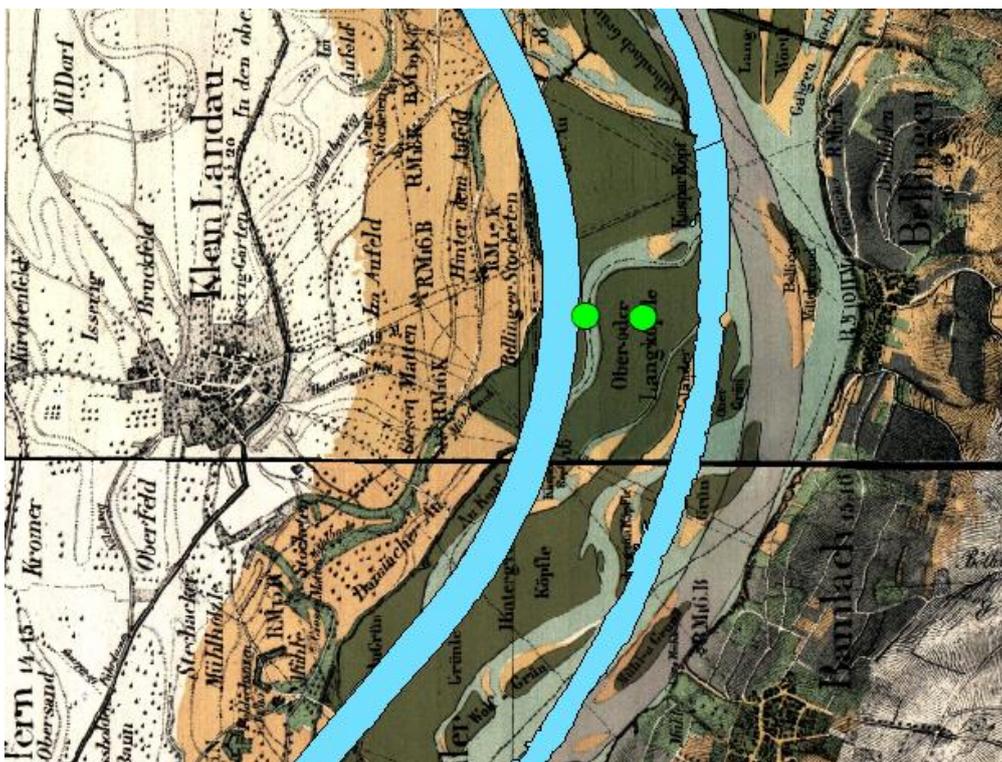


Figure 21 : En arrière-plan carte de l'occupation des sols en 1838 (source : EDF). En gris on peut voir les anciens bras du Rhin. En bleu, le réseau hydrographique actuel. Les points verts délimitent le profil de tomographie de résistivité électrique.

Nous constatons, d'après la figure 21 que l'ouest de notre profil se situe sur un ancien bras du Rhin, une zone préférentielle d'écoulement pour des eaux. Nous pouvons alors émettre l'hypothèse que cet ancien chenal correspond à une zone de faible résistivité de la couche C2, il serait en effet composé de dépôts plus grossiers entraînant alors une hausse de la porosité et donc de la teneur en eau.

Il est intéressant de noter que l'ancien bras du Rhin passe en dessous du GCA à moins de 400 mètres plus au sud du profil réalisé. A cette distance, nous pouvons interpoler et

supposer que la structure du sous-sol n'est que très peu différente. A cet endroit, le fond du GCA serait alors posé sur un ancien bras du Rhin et les infiltrations depuis le GCA seraient plus conséquente et drainées jusqu'au VR un peu plus au nord (là où l'ancien bras du Rhin rejoint le VR). Dans le cadre de ces hypothèses, des transferts non latéraux mais guidés par les anciens chenaux seraient envisageable ; le sens de ces transferts dépendrait des hauteurs relatives entre la nappe et le GCA.

### 6.2.2) Le profil de Geiswasser.

Il est beaucoup plus délicat de tirer des conclusions avec ce résultat d'inversion car il présente une erreur absolue bien plus grande.

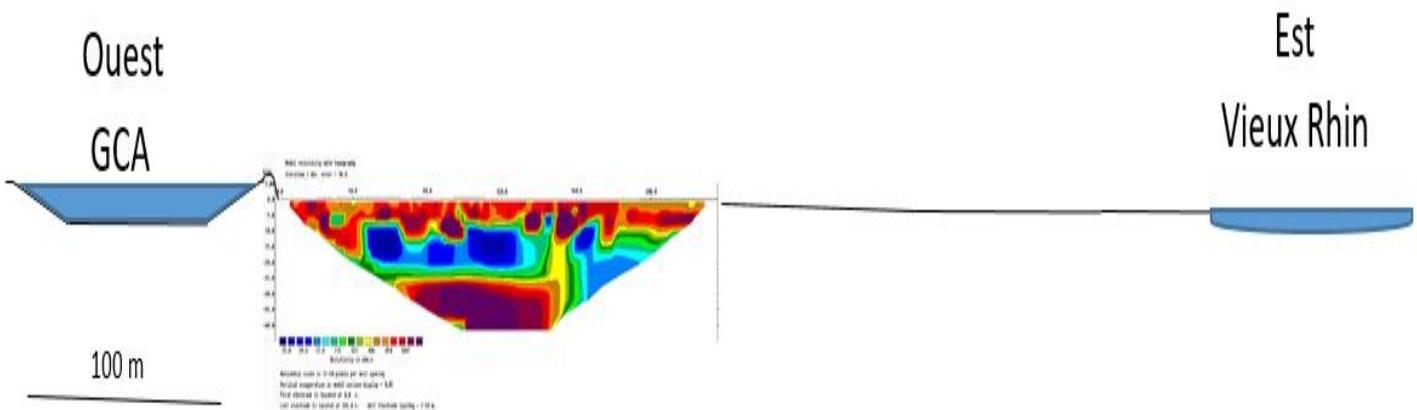


Figure 22 : Mise en contexte du profil de tomographie électrique. Il y a un rapport de 2 entre l'échelle verticale et l'échelle horizontale.

La couche superficielle apparaît ici résistante. Le sol (dans cet environnement de forêt, le sol est très poreux - humus) est bien plus sec que sur le précédent profil, et a posé un problème pour obtenir des résistances de prises satisfaisantes. C'est d'ailleurs la principale cause de la mauvaise qualité de ce profil électrique. Cette couche résistante de surface est donc interprétée comme une couche perméable désaturée.

Le toit de la couche conductrice, observée tout le long du profil, marquerait le toit de la nappe pour être cohérent avec le niveau du VR. Une grande hétérogénéité dans les premiers mètres (terrains remaniés lors de la construction du GCA ?) est observée.

La zone résistante en profondeur sous la partie ouest est sujette à caution. Il semble bien qu'il y ait une hétérogénéité, mais elle est mal résolue. Pour réaliser de bonnes mesures dans un cas comme celui-ci, il faudrait améliorer significativement les résistances de contact à chaque électrode. L'arrosage limité que nous avons utilisé n'était pas suffisant. Il faudrait dans ce cas prévoir un temps d'installation nettement plus conséquent (sans garantie à 100% si l'hétérogénéité est aussi contrastée qu'elle apparaît sur ces résultats).

Sur le profil Petit-Landeau nous pouvions imaginer que C2 était continue, ici, étant donné le milieu très hétérogène horizontalement, nous ne souhaitons pas extrapoler ce qui compose le milieu sous-jacent au canal.

Nous ne décelons pas ici de marqueur évident d'un flux géochimique.

### 6.3) Variations chimiques temporelles des eaux du Rhin.

La collaboration avec Louis Hubert, stagiaire M2 au sien du projet Juxta Rhenum, nous a permis d'obtenir des informations sur les concentrations en Plomb et en Chlorure durant les 50 dernières années. Notre zone d'étude se trouve entre les deux points de prélèvement (Village Neuf et Seltz).

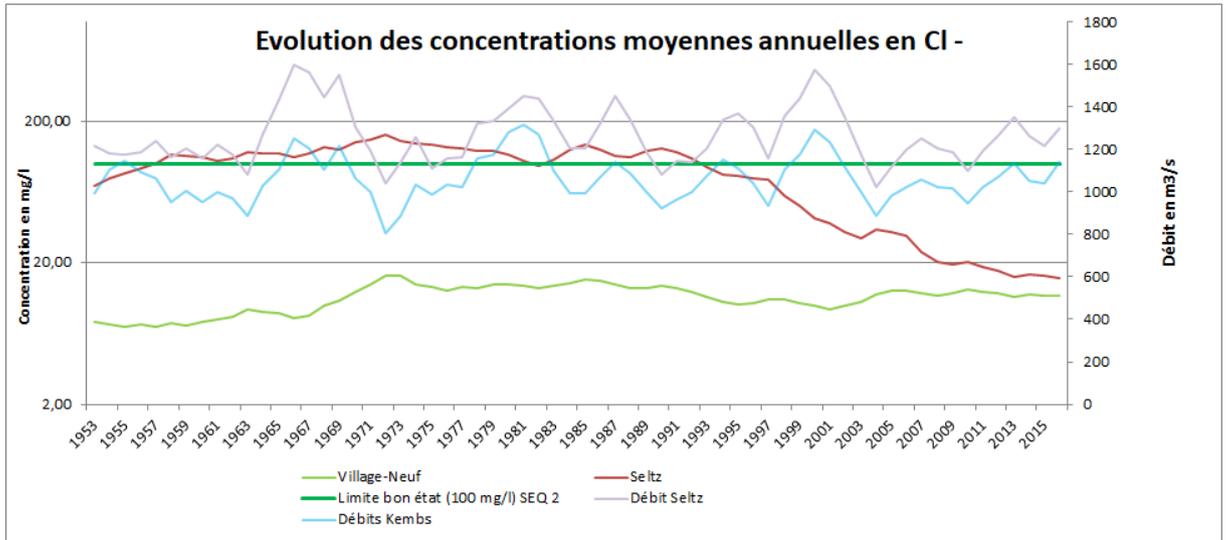


Figure 23 : ce graphique a été réalisé par Louis Hubert.

On constate d'après la figure 23 que les rejets entre Village Neuf en amont et Seltz en aval, donc a fortiori dans le Grand Canal d'Alsace, ont fortement diminués au cours des cinquante dernières années. La signature chimique actuelle des eaux du Rhin n'est donc pas représentative de la signature passée. Une étude de géochimie élémentaire et isotopique de carotte sédimentaire au seins du Vieux et du GCA pourrait nous permettre de suivre l'évolution des signatures chimiques de ces deux cours d'eaux.

## **7) Conclusions**

Le Vieux Rhin a une signature qui peut être modifiée par les échanges avec la nappe Rhénane aux cours de son trajet ; ce qui n'est pas le cas du Grand Canal d'Alsace. Ce dernier transfère ainsi l'eau sans en modifier la signature chimique.

Les deux cours d'eaux ont une signature chimique déjà fortement anthropisée acquise en amont de la zone d'étude. L'aménagement de type Grand Canal d'Alsace ne fait que transférer cette pollution au travers de la plaine en échangeant potentiellement par endroit avec la nappe.

Des chemins préférentiels d'écoulement des eaux de nappe et/ou de ruissellement, qui sont des anciens bras du Rhin, ont été mis en évidence par le biais de la tomographie électrique sur un profil près de Petit-Landeu. Les échanges nappe – canal pourraient être amplifiés aux endroits où le canal est construit sur ces anciens bras du Rhin.

## **8) Remerciements**

Je tiens tout d'abord à remercier François Chabaux (LHyGeS) et Jean-François Girard (IPGS), mes deux maîtres de stage qui ont supervisés cette étude alliant à la fois une partie géochimie et géophysique.

Une attention particulière est portée aux personnels du LHyGeS comme T. Perrone qui a été d'une précieuse aide pour toutes les mesures de strontium, D. Lemarchand pour les mesures de bore, C. Faurtet et R. Boutin pour les mesures d'éléments majeurs et traces, sans qui ce stage n'aurait pas été possible.

Je voudrais aussi remercier M. Granet, J. Ackerer et L. Pauchot pour les conseils durant toute la durée de l'étude ainsi que Luc Moutote pour son travail préliminaire en tomographie de résistivité électrique.

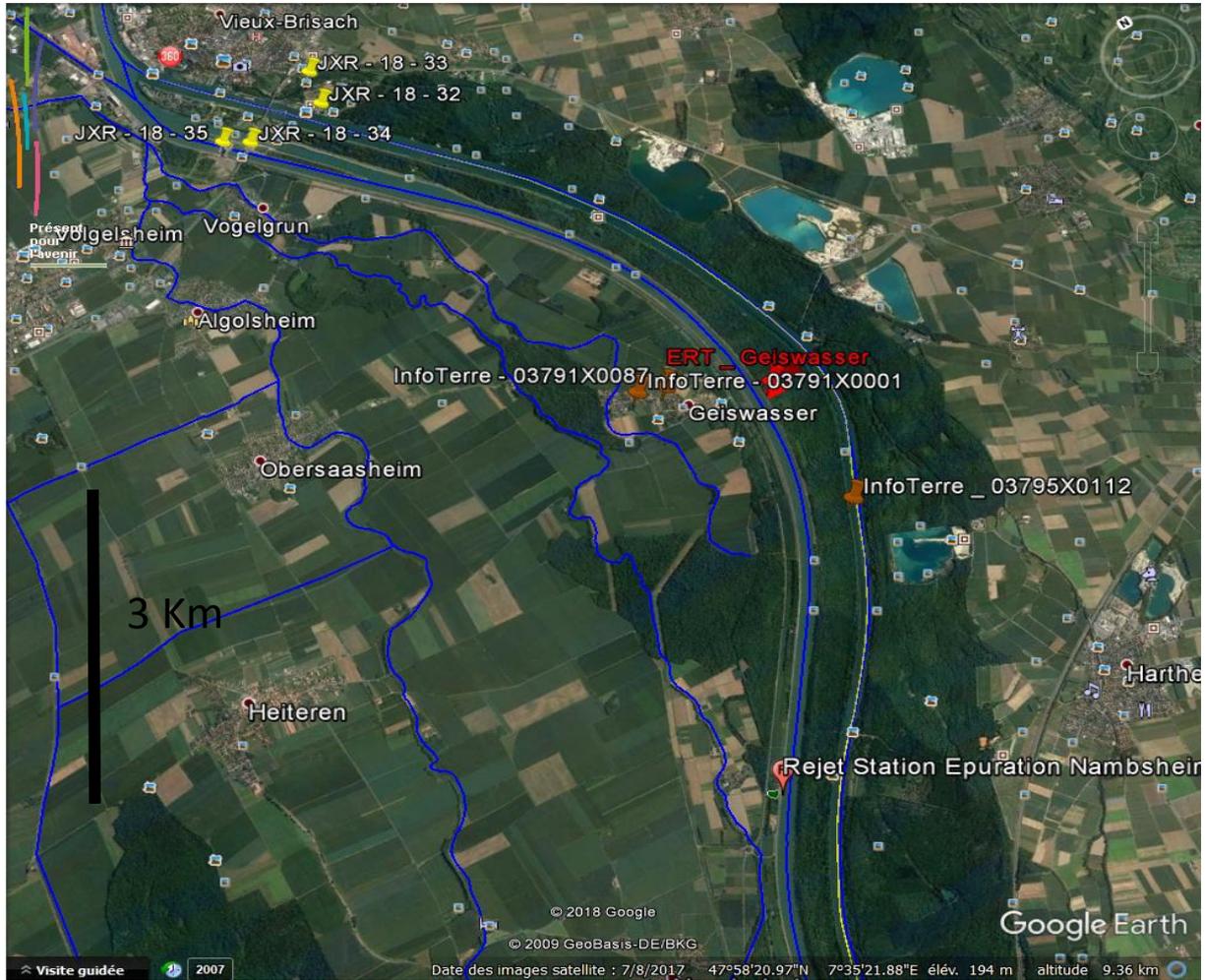
## **9) Bibliographie**

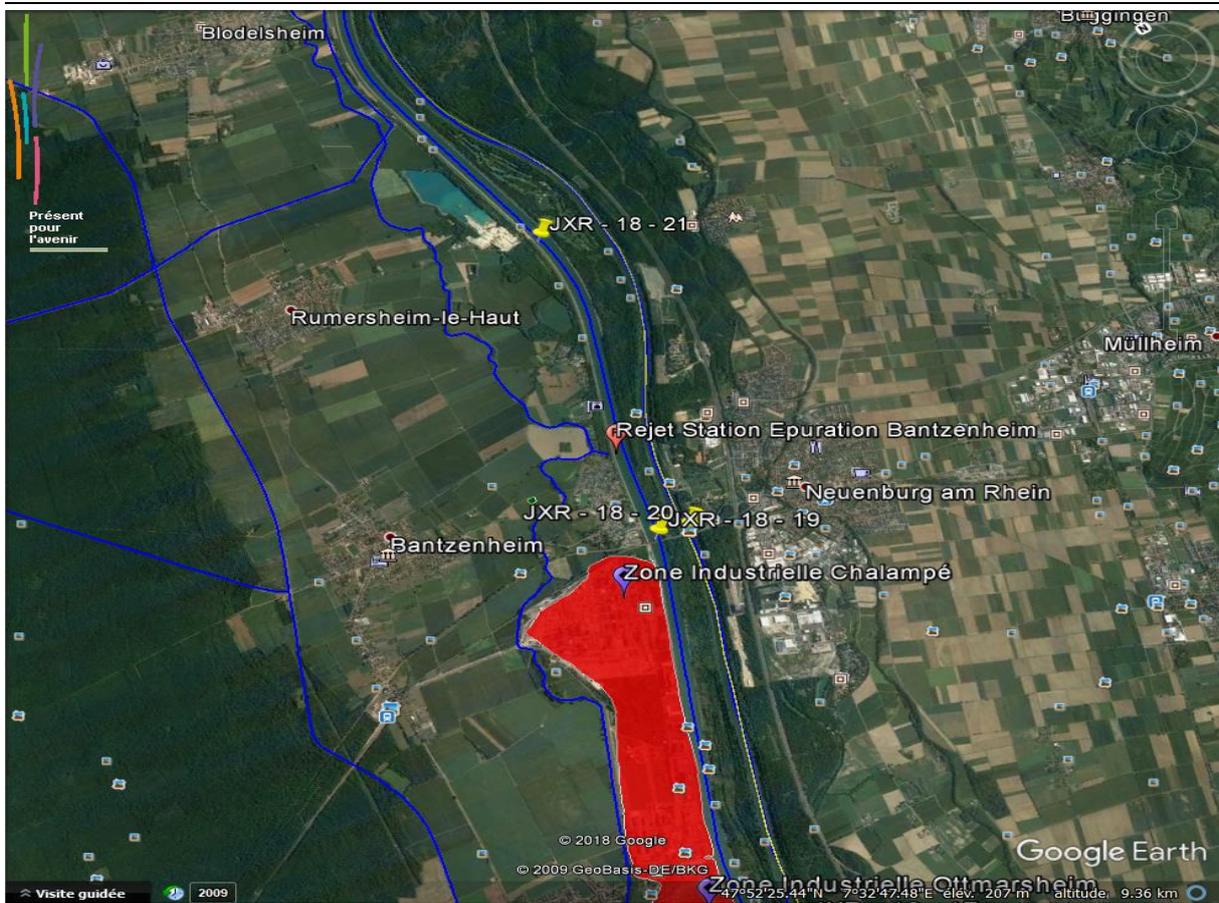
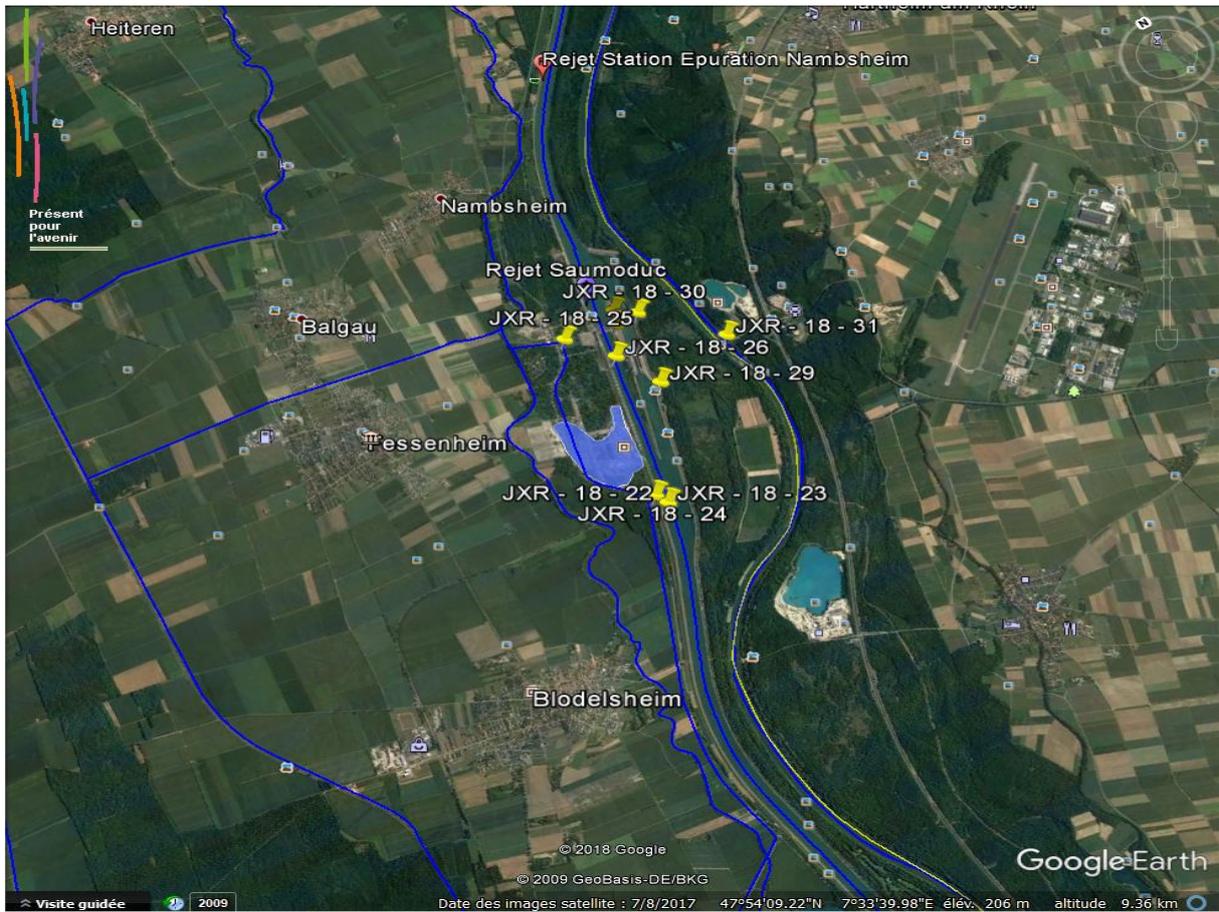
- Allègre C. (2005) Géologie isotopique. *Belin* (495)
  
- A., Tricca, P., Andersson, M., Bau, J., Eikenberg, B., Fritz, B., Grambow, M., Leroy, P., Still, 1997. Mécanismes de transport des métaux lourds dans les eaux de surface et souterraines. *Thèse Université Louis Pasteur*
  
- D. Z. Piper, M. Bau. Normalized Rare Earth Elements in Water, Sediments, and Wine: Identifying Sources and Environmental Redox Conditions. *American Journal of Analytical Chemistry*, 2013, 4, 69-83
  
- Gangloff S., Stille P., Schmitt A.D., Chabaux F. (2016). Factors controlling the chemical composition of colloidal and dissolved fractions in soil solutions and the mobility of trace elements in soils. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 189 37–57.
  
- J.P. Goullé, Christian Lacroix, É. Saussereau, L. Mahieu, D. Bouige, Joël Spiroux, Michel Guerbet. Four mineral elements as biomarkers of medical activities in wastewaters. *Ann Toxicol Anal.* 2011 ; 23(2) : 53-59
  
- J., Ritter, 1957. La poursuite des travaux du Grand Canal d'Alsace. *Annale de géographie* 66 549 – 553.
  
- Lemarchand D., Gaillardet J., Göpel C. and Manhe`s G. (2002a) An optimized procedure for boron separation and mass spectrometry analysis for river samples. *Chem. Geol.* 182(2–4), 323–334.
  
- Lemarchand D., Gaillardet J., Lewin E. and Allègre C. J. (2002b) Boron isotope systematics in large rivers: implications for the marine boron budget and paleo-pH reconstruction over the Cenozoic. *Chem. Geol.* 190(1–4), 123–140
  
- Lemarchand, D., Gaillardet, J., Lewin, É., Allègre, C.J., 2002. Boron isotope systematics in large rivers: implications for the marine boron budget and paleo-pH reconstruction over the Cenozoic. *Chem. Geol.* 190, 123–140
  
- Vidal P. (1998) Géochimie. *DUNOD* (188 pages)
  
- S. Durand, F. Chabaux, S. Rihs, Ph. Düringer Ph. Elsass (2005) U isotope ratios as tracers of groundwater inputs into surface waters: Example of the Upper Rhine hydrosystem. *Chemical Geology*, 220, 1-19
  
- Schlesinger, W.H., Vengosh, A., 2016. Global boron cycle in the Anthropocene. *Global Biogeochem. Cycles* 30, 219–230

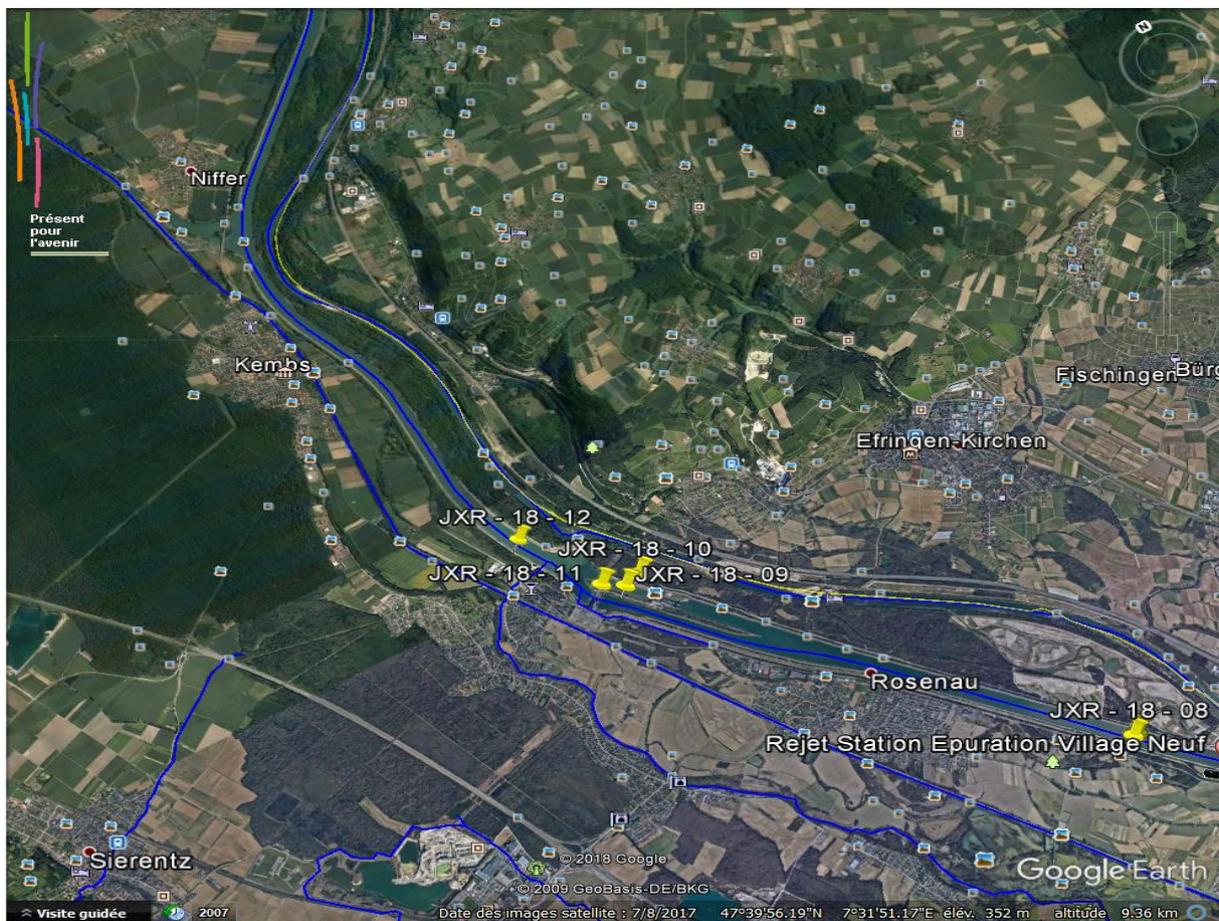
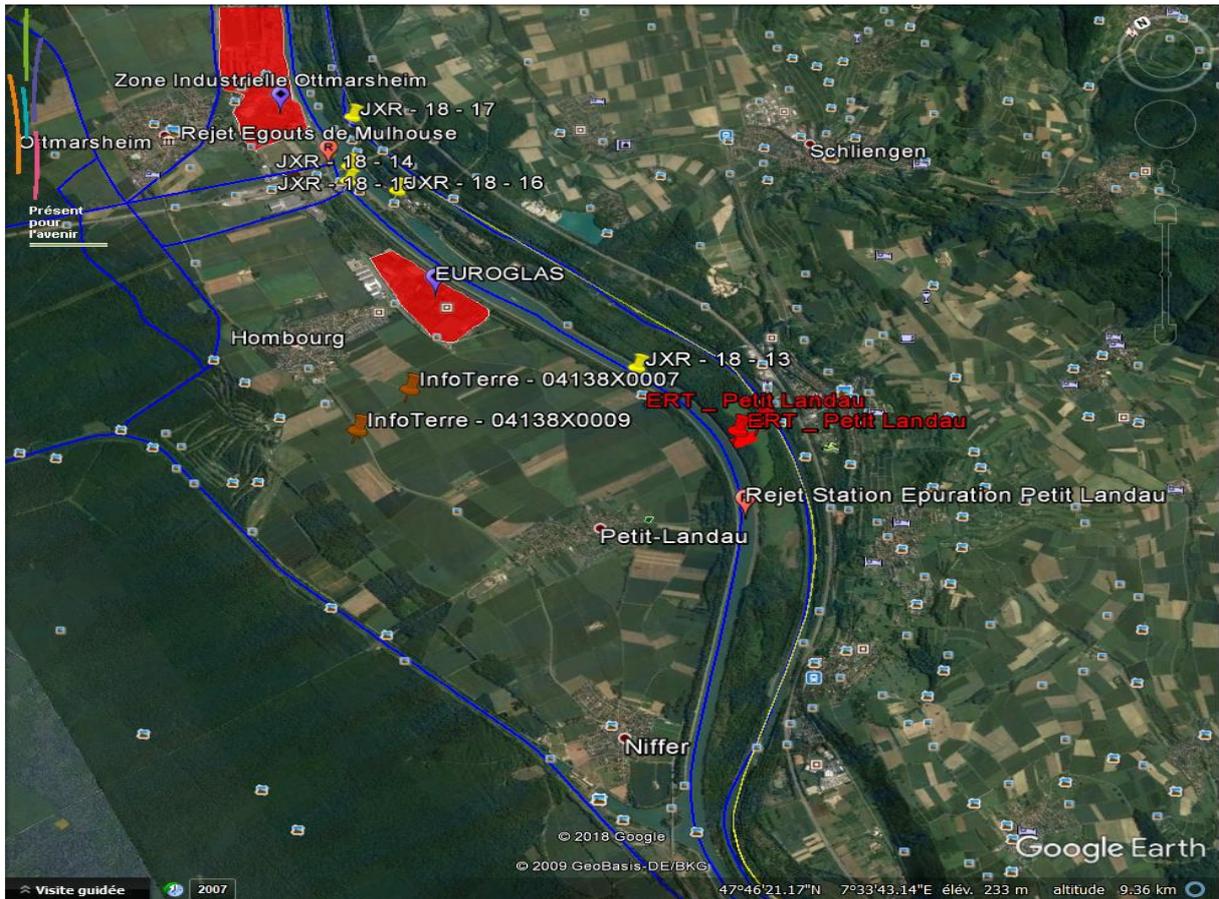
- Schaffhauser T., Chabaux F., B. Ambroise, Y. Lucas, P. Stille, T. Reuschlé, T. Perrone, B. Fritz (2014)  
Geochemical and isotopic (U, Sr) tracing of water pathways in the granitic Ringelbach catchment  
(Vosges Mountains, France) *Chemical Geology*, 374-375, 117-127.

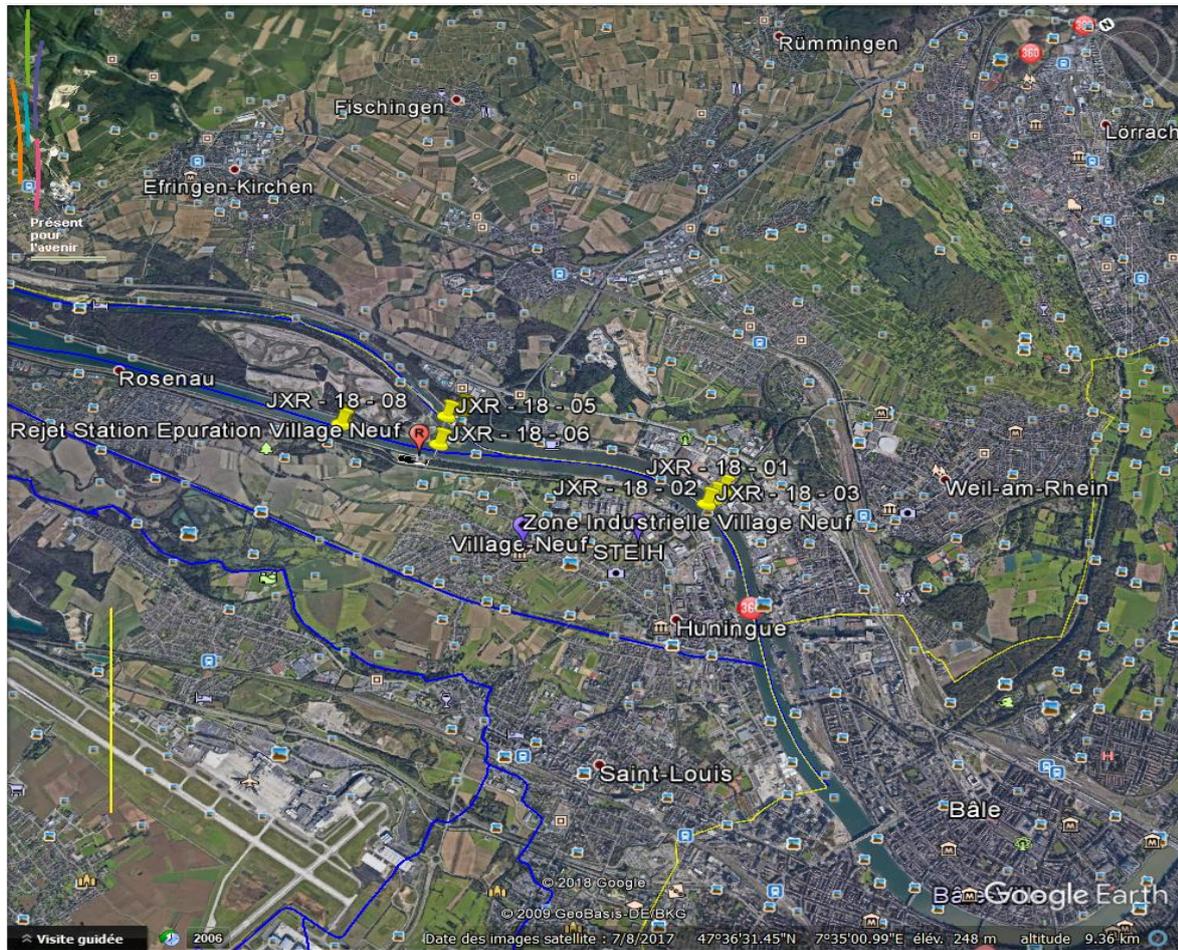
## 11) Annexe

### Annexe 1 : Détail de la campagne d'échantillonnage



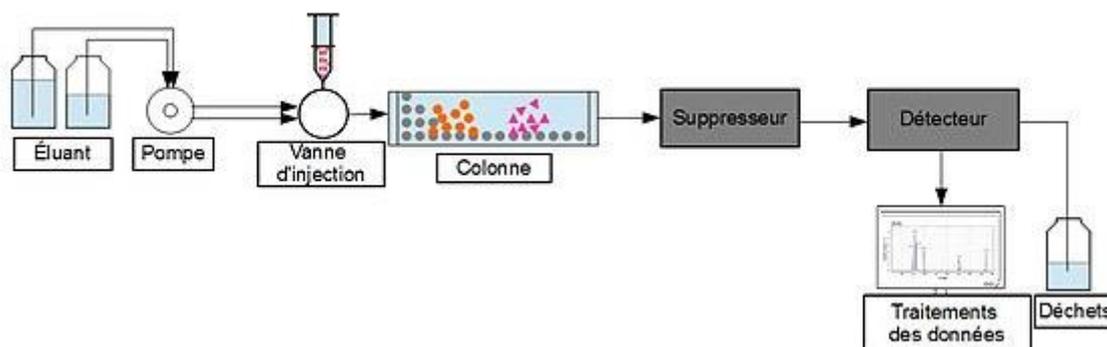






Annexe 1 : Carte (GoogleEarth) de la campagne d'échantillonnage. Les points jaunes sont les échantillons d'eau. Les traits jaunes sont les profils ERT. Les points marrons sont les forages récupérés sur InfoTerre. L'échelle est la même pour toute les cartes.

## Annexe 2 : Méthode d'analyse des éléments majeurs par Chromatographie ionique :



Annexe 2 : principe de fonctionnement de l'ICS 5000.

- Espèces analysées :  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ .
- Préparation des échantillons : environ 10 millilitres de la solution à analyser doivent être disposés dans un bocal. Cette solution doit être à environ  $30 \mu\text{S/m}$  pour les problèmes d'étalonnage qui seront détaillés après. Nos échantillons ayant une conductivité bien supérieure à celle requise, nous effectuons des dilutions d'un facteur 10 à part pour les échantillons JXR-18-18 (dilution par 3) et JXR-18-24 & JXR-18-25 (dilution par 100).
- Principe de fonctionnement : l'analyse des cations et des anions se fait l'une après l'autre, à moins d'avoir un chromatographe à double colonne. Nous expliquerons le principe pour les cations et nous serons beaucoup plus bref pour les anions.  
De l'éluant circule en continu dans le système grâce à des pompes, dans le cas de l'analyse des anions, l'éluant est de la soude peu concentrée, donc une solution basique chargée négativement. La solution à analyser est injectée dans le circuit et circule alors avec l'éluant. Elle arrive dans la colonne de chromatographie, un tube cylindrique rempli de billes en latex recouvertes d'un substrat chargé négativement. Les cations présents dans la solution se fixent alors sur les billes de latex et les anions continuent à la même vitesse que l'éluant. Il ne reste alors que les cations fixés aux billes de latex dans la colonne chromatographique où de l'éluant circule encore en continu. Les cations vont peu à peu se décrocher des billes de latex avec la force du flux de l'éluant qui comme chargé négativement va arracher plus ou moins vite chaque type d'élément en fonction de leur affinité avec le substrat chargé négativement. C'est à ce moment que s'opère la séparation entre les différents types de cation. Chaque type de cation arrive de manière différente (ceux qui ont le plus d'affinité avec le substrat chargé négativement arrivent le plus tard et inversement) dans le suppresseur qui a pour but de réduire la conductivité de l'éluant et d'augmenter la conductivité des ions de l'échantillon, augmentant ainsi la sensibilité de détection dans le détecteur. Le détecteur est en fait un conductimètre qui va nous fournir une mesure continue dans le temps, lorsque tous les cations d'une même espèce passent dans le détecteur, la conductivité augmente : ce passage se matérialise sur un graphique de conductivité en fonction du temps par une gaussienne dans le cas idéal. L'air de la

gaussienne est directement proportionnel à la concentration en cation. De cette manière, on obtiendra un graphique avec une gaussienne pour chaque espèce de cation.

Dans le cas des anions le principe est le même, seul l'éluant et le substrat sur les billes de latex changent. En effet, pour que la séparation se fasse bien, il faut que l'éluant et le substrat soient chargé positivement.

- Etalonnage : l'intégral de la gaussienne et le temps auquel elle apparait sur le graphique nous renseignent sur l'espèce d'ion et la concentration mais faut-il encore avoir étalonner pour savoir quel temps d'apparition correspond à quelle espèce d'ion et quelle aire sous la gaussienne correspond à quelle concentration. L'étalonnage se fait au début à la fin de toute les mesures, de cette manière on peut vérifier qu'il n'a pas changer et il est plus précis. L'étalonnage avait été réaliser pour des solutions d'environ 30  $\mu\text{S}/\text{m}$ , nos échantillons étant beaucoup plus concentré en ions, il faudrait faire une nouvelle gamme étalon. Nous avons préféré diluer puis multiplier les concentrations par le facteur de dilution.

### **Annexe 3 : Méthode d'analyse des éléments traces par méthode ICP – AES (Inductively Coupled Plasma – Atomic Emission Spectrometry) :**

- Préparation des échantillons : 10 mL sont versés dans des tubes appropriés à la machine puis chaque échantillon est acidifié.
- Principe de fonctionnement : L'échantillon est prélevé et mis sous forme d'aérosol avec de l'argon grâce à un nébuliseur. Cette étape permet de mettre l'échantillon liquide sous une forme transportable. L'aérosol (échantillon + argon) arrive dans une torche à plasma d'argon qui va casser toutes les liaisons (fortes et faibles) inter et intra moléculaires de sorte que chaque atome ne soit plus lié à un autre. En plus de la séparation de chaque atome, la présence de plasma augmente l'énergie d'un atome : ce sont précisément les électrons qui vont engranger de l'énergie et pouvoir alors changer d'orbite et se déplacer jusqu'à des couches électroniques plus énergétiques. Cet état instable ne perdure pas, les électrons s'étant déplacés font le chemin inverse, ils retournent à leurs orbitales initiales : l'énergie qui a permis de changer d'orbitale atomique se dissipe sous forme d'énergie électromagnétique (il y a libération de photon). La fréquence de cette onde électromagnétique est spécifique pour chaque espèce. Un capteur optique analyse les différentes longueurs d'ondes émises ce qui nous renseigne sur le type d'élément présent dans l'échantillon. Une documentation est fournie avec l'ICP – AES qui renseigne sur la longueur d'onde associée à chaque élément.

Nos échantillons sont peu concentrés, nous pouvons alors utiliser la loi de Beer—Lambert la linéarité qui relie l'intensité du signal électromagnétique à la concentration. Il est alors possible de remonter à la concentration de chaque espèce. Une gamme étalon est utilisée pour avoir la relation linéaire reliant l'intensité et la concentration.





	<i>LD</i>	JÉR - 18 - 04	JÉR - 18 - 05	JÉR - 18 - 17	JÉR - 18 - 20	JÉR - 18 - 31	JÉR - 18 - 32	JÉR - 18 - 18	JÉR - 18 - 08	JÉR - 18 - 24	JÉR - 18 - 25	JÉR - 18 - 33
<b>Élément</b>												
<b>F</b>	<i>LD</i>	0.53	0.53	0.54	0.54	0.53	0.60	1.77	0.79	na	na	0.95
<b>Cr</b>	<i>LD</i>	1.11	1.35	0.85	1.09	1.14	1.14	1.06	1.31	na	na	0.86
<b>Cu</b>	<i>LD</i>	0.157	0.155	0.142	0.134	0.135	0.129	0.371	0.159	0.345	0.871	0.118
<b>Ni</b>	<i>LD</i>	2.77	2.88	1.86	2.32	1.96	2.53	2.69	2.03	10.7	10.4	1.63
<b>Cu</b>	<i>LD</i>	1.6	1.7	1.2	1.3	1.2	1.1	3.1	1.2	1.8	1.6	1.0
<b>Zn</b>	<i>LD</i>	30.2	29.8	2.8	18.7	4.4	3.0	38.5	1.8	4.8	3.6	11.3
<b>Mn</b>	<i>LD</i>	0.570	0.600	0.606	0.560	0.545	0.570	1.21	0.534	0.366	0.348	0.423
<b>Cd</b>	<i>LD</i>	0.024	0.023	0.022	0.012	0.008	0.008	0.015	0.008	0.243	0.310	0.034
<b>Sb</b>	<i>LD</i>	0.041	0.039	0.034	0.033	0.026	0.022	0.076	0.037	0.081	0.121	0.029
<b>La</b>	<i>LD</i>	0.008	0.017	0.012	0.007	0.005	0.006	0.005	0.004	0.266	0.358	0.012
<b>Ca</b>	<i>LD</i>	0.008	0.010	0.004	0.005	0.005	0.004	0.005	0.002	0.076	0.060	0.012
<b>Pr</b>	<i>LD</i>	0.001	0.001	-	0.002	0.002	-	0.002	-	0.032	0.033	0.002
<b>Hf</b>	<i>LD</i>	0.006	0.007	0.003	0.005	0.004	0.004	0.004	0.002	0.152	0.155	0.009
<b>Sm</b>	<i>LD</i>	0.002	0.002	-	0.002	0.002	0.002	0.002	-	0.026	0.026	0.003
<b>Eu</b>	<i>LD</i>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
<b>Gd</b>	<i>LD</i>	0.018	0.017	0.015	0.018	0.019	0.015	0.120	0.011	0.048	0.050	0.008
<b>Tb</b>	<i>LD</i>	-	-	-	-	-	-	0.001	-	0.007	0.006	-
<b>Dy</b>	<i>LD</i>	0.002	0.002	0.001	0.002	0.002	0.001	0.002	-	0.037	0.038	0.003
<b>Hu</b>	<i>LD</i>	-	-	-	-	-	-	0.001	-	0.010	0.010	-
<b>Er</b>	<i>LD</i>	0.001	0.001	0.001	0.002	0.002	0.001	0.004	-	0.028	0.028	0.002
<b>Tm</b>	<i>LD</i>	-	-	-	-	-	-	0.001	-	0.004	0.003	-
<b>Tb</b>	<i>LD</i>	0.001	0.001	0.001	0.002	0.002	0.001	0.007	0.001	0.017	0.018	0.003
<b>Lu</b>	<i>LD</i>	-	-	-	-	-	-	0.002	-	0.004	0.003	-
<b>Pb</b>	<i>LD</i>	0.04	0.07	0.06	0.09	0.13	0.05	0.13	-	0.04	-	0.19
<b>Th</b>	<i>LD</i>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
<b>U</b>	<i>LD</i>	0.683	0.706	0.734	0.744	0.757	0.762	0.331	0.760	0.478	0.492	0.541

Les cases en orange représentent des concentrations inférieures à la limite de détection, les cases en jaune représentent des concentrations inférieures à trois fois la limite de détection. En rouge la limite de détection.

**Table 2 : Résultats de l'isotopie du bore et du strontium**

	Sr 87/86	Std Err (%)	Sr (ppb)	Signal B11 Ech.	Signal B11 Std.	B (ppb)	R mes (11/10)	R Std (11/10)	δ11B (pour mille)
JÉR - 18 - 06	0.70846	0.0004	367	0.800186944	0.73995492	15.18145858	4.567923009	4.6481753	4.248486362
JÉR - 18 - 07	0.70846	0.0004	370	0.86375289	0.71071143	16.7634344	4.656768973	4.6348177	4.736167585
JÉR - 18 - 13	0.708472	0.0004	378	0.830596975	0.73607938	16.15471433	4.6657306	4.6468839	4.055771692
JÉR - 18 - 19	0.708457	0.003	369	0.837069008	0.73473884	16.66170698	4.663244287	4.6445397	4.027220822
JÉR - 18 - 23	0.708485	0.0004	363	0.802689619	0.73130894	16.08497812	4.661448252	4.6377655	5.106500516
JÉR - 18 - 26	0.70849	0.0005	355	0.835180947	0.71210515	16.57031643	4.65556779	4.6377655	3.83854898
JÉR - 18 - 05	0.708483	0.0004	369						
JÉR - 18 - 20	0.708506	0.0005	356	0.745100157	0.7204654	14.04542642	4.663621797	4.6397694	5.140858256
JÉR - 18 - 31	0.7085	0.0005	359	0.691526442	0.71196454	14.38467268	4.659711463	4.6364147	5.024736671
JÉR - 18 - 18	0.708744	0.0004	281	0.930668039	0.71045616	367.1490489	4.632986214	4.6348398	-0.399924509
NR - 1	0.708749		393						
NR - 2	0.708776		376						
NR - 3	0.708659		418						
NR - 4	0.708733		302						
NR - 5	0.708732		384						
NR - 6	0.708847		499						

Les NR sont les échantillons de la nappe rhénane pris de la thèse de A. Tricca (1997). La localisation exacte n'est pas connue mais les prélèvements de ces points sont situés à côté du GCA donc prêt de notre zone d'étude.

## Résumé :

Il est question ici de tester des outils de géochimie élémentaire et isotopique (isotopes du strontium et du bore) pour caractériser l'influence des implantations anthropiques (zone urbaine, agricole et industrielle) sur les comportements chimiques des eaux superficielles dans le secteur du Grand Canal d'Alsace de Village-Neuf à Neuf-Brisach. Cette étude est complétée par deux profils de tomographie électrique qui ont pour objectif de caractériser les transferts de fluide entre le Vieux Rhin, le Grand Canal d'Alsace et la nappe peu profonde.

L'analyse combinée des concentrations en éléments majeurs et en éléments en trace démontrent que le Vieux Rhin comme le Grand Canal d'Alsace sont des cours d'eaux déjà influencés par les infrastructures d'origines anthropiques en amont de la zone d'étude. La signature chimique des eaux du Vieux Rhin peut être modifiée notamment avec des échanges nappes – rivière tandis que le Grand Canal d'Alsace se contente de transférer les eaux sans pour autant être alimenté par la nappe, sa signature chimique est constante le long de ses 52 kilomètres. Cependant, les résultats de la tomographie électrique laissent envisager que le fond du canal repose sur des terrains perméables tels que des graviers ou notamment, des anciens bras du Rhin qui seraient des chemins préférentiels de circulation des fluides. Des transferts canal – nappe seraient alors possibles et leurs sens dépendraient de la hauteur relative du fond du canal par rapport au toit de la nappe. Des données plus systématiques de profil de tomographie électrique seraient à réaliser pour estimer davantage cette problématique.

## Abstract:

Isotopic (the bore and strontium isotope) and elementary geochemical tools are used to characterize the influence of anthropic setting up on superficial water in the area of the Grand Canal d'Alsace from Village-Neuf to Neuf-Brisach. This study is supplemented by two electrical resistivity tomography (ERT) profiles in order to understand fluids transfers between the Vieux Rhin, the Grand Canal d'Alsace and the shallow groundwater.

The trace and the major element concentrations analysis prove that the Vieux Rhin, as the Grand Canal d'Alsace are two waterway influenced by anthropic setting up upstream the area study. Chemical feature of the Vieux Rhin can be modified by groundwater – river exchanges while the Grand Canal d'Alsace just transfers water without for all that be supplied by the groundwater, its chemical feature is constant all along its 52 kilometres. Yet, ERT results let us to consider that the bottom of the canal is put down on permeable ground as gravels or especially, former Rhin arms which are preferential fluid circulation paths. Then, groundwater – canal could be possible and their directions depends on the relative height of the bottom of the canal and the roof of the groundwater. More systematic data of ERT profiles could be acquired in order to better answer to this problematic.