



## **Etude du devenir d'éléments métalliques dans l'écosystème rhénan : en amont et en aval de la centrale nucléaire de Fessenheim**



*CNPE Fessenheim*

Par : Axelle GENTY

M2 Chimie Verte, Faculté de Chimie, Strasbourg

Encadrants : Dr. Maria BOLTOEVA

Dr. Gaétana QUARANTA

Au laboratoire de Radiochimie, à l'IPHC, UMR 7178, Strasbourg

01/02/2021-28/07/2021

## Introduction

La pollution de l'eau, principalement d'origine anthropique,<sup>1</sup> est un problème environnemental de plus en plus préoccupant dans le monde car elle participe à la destruction de l'écosystème. Le rejet de métaux et d'éléments radioactifs dans l'environnement est particulièrement inquiétant dans les systèmes fluviaux puisqu'il s'agit des principales voies de transport des continents vers la mer. Dans la littérature, ils ont été étudiés dans un premier temps dans des cycles de vie dans l'atmosphère.<sup>2,3</sup> Mais, très vite les études se sont portées dans les cours d'eau, voies de transfert préférentielles pour ces éléments. L'hydrologie fluviale influe sur le devenir des métaux par l'intermédiaire de différents paramètres : remobilisation lors d'inondation, dragage, diffusion passive à l'interface eau-sédiment ou encore bioturbation.<sup>4</sup> De plus, les caractéristiques intrinsèques des éléments participent de manière non négligeable à leur devenir dans le milieu aquatique.

En effet, divers processus comme la complexation avec des ligands organiques et inorganiques ou la précipitation multiplient les formes sous lesquelles se trouvent les cations (forme ionique libre, complexée, précipitée).<sup>5,6</sup> Ils peuvent également se fixer à la matière organique (adsorption/désorption) ou encore subir le processus de sédimentation.<sup>7</sup> Certains paramètres susceptibles d'affecter les transferts des éléments doivent également être considérés tels que le pH, la conductimétrie, la température et l'oxygène dissout. Tous ces facteurs influent sur leur réactivité, leur mobilité, leur biodisponibilité, et leur toxicité.<sup>8</sup> Les études actuelles se concentrent principalement sur le transfert des métaux dans les sédiments et la remobilisation des métaux des sédiments vers l'eau en tenant compte des coefficients de diffusion, de dépôt et/ou de dilution. L'étude des sédiments permet d'observer une accumulation temporelle des polluants et ainsi retracer l'histoire de la pollution d'un fleuve par exemple.<sup>9</sup>

Au cours des dernières décennies, les chercheurs ont emprunté deux voies divergentes majeures pour modéliser le devenir et le transport des contaminants dans les systèmes aquatiques.<sup>10</sup> Une voie s'est concentrée sur le transport des espèces dissoutes et liées aux sédiments par des processus physiques régis par l'hydrodynamique du plan d'eau, y compris le dépôt et la remise en suspension.<sup>10</sup> En effet, Ji *et al.* montrent des modélisations cohérentes grâce à un découpage en tronçon de la rivière étudiée, pouvant ainsi faire varier le débit dans chacun d'entre eux, le modèle s'adapte même aux tempêtes qui entraînent une augmentation de débit. Il faut cependant des données hydrodynamiques précises. De plus, les données ne peuvent être utilisées pour des études sur des processus à long terme de dépôt de sédiments et d'accumulation de contaminants.<sup>7</sup>

La seconde voie découle des processus biogéochimiques dans les sédiments tout en utilisant des modèles simplifiés de dépôt et de remise en suspension dans l'eau.<sup>11,12</sup> Les modèles biogéochimiques très détaillés impliquant des réseaux de réaction cinétique, d'équilibre, y compris la dissolution, la précipitation et la complexation de surface, ont été développés pour prédire le devenir des espèces dans les sédiments.<sup>13</sup> Seulement, ce type de modélisation est approprié pour les plans d'eau relativement calmes tels que les lacs ou les océans profonds, mais dans les systèmes dynamiques tels que les rivières, les taux de sédimentation et de remise en suspension sont très variables sur le plan spatial et temporel et ils peuvent contribuer de manière significative à la dynamique des concentrations des éléments dissous dans l'eau. En ignorant le débit de la rivière étudiée, ces modèles sont inappropriés.

Une autre méthode mathématique pour étudier le devenir et les effets des substances repose sur l'analyse de cycle de vie (ACV), qui est un outil d'évaluation normalisé d'évaluation des impacts sur l'environnement (ISO 14040, ISO 14044, 2006). L'écotoxicité aquatique est une des catégories d'impact qui peut être quantifiée par l'ACV.<sup>14</sup> Elle repose, entre autres, sur les concentrations en métaux dissous biodisponibles.

<sup>1</sup> Vörösmarty C. *et al.*, *Nature* **2010**, 467, 555-61

<sup>2</sup> Nriagu J. *et al.*, *Nature* **1989**, 338, 47-49

<sup>3</sup> Wai K. *et al.*, *Env. Sc.&Tech.* **2016**, 50, 3714-20

<sup>4</sup> Lanceleur L. *et al.*, *Chemosphere* **2011**, 85, 1299-05

<sup>5</sup> Tipping E. *et al.*, *Aqua. Geochem.* **1998**, 4, 3-48

<sup>6</sup> Xu C. *et al.*, *Env. Sc.&Tech.* **2014**, 48, 3186-95

<sup>7</sup> Ji Z. *et al.*, *J. of Env. Eng.* **2002**, 128, 105-119

<sup>8</sup> Yackulic C. *et al.*, *J. of Env. Eng.* **2002**, 128, 105-19

<sup>9</sup> Ferrand E. *et al.*, *Geochim. et Cosmochim.* **2012**, 82, 163-182

<sup>10</sup> Massoudieh A. *et al.*, *J. of Cont. Hydr.* **2010**, 112, 103-117

<sup>11</sup> Berg P. *et al.*, *Am. J. of Sc.* **2003**, 303, 905-55

<sup>12</sup> Van Cappellen P. *et al.*, *Am. J. of Sc.* **2003**, 303, 905-955

<sup>13</sup> Boudreau B. *et al.*, *Comp. & Geosc.* **1996**, 22, 479-496

<sup>14</sup> Schulze C. *et al.*, *Env. Tox. and Chem.* **2001**, 20, 2122-2213

L'indicateur de catégorie de l'écotoxicité aquatique (CI) s'exprime par un facteur de caractérisation des substances (CF) contribuant à l'écotoxicité aquatique multiplié par la masse des substances émises dans le milieu aquatique (Eq. 1) :

$$(Eq. 1) \text{ CI} = \text{CFix} \sum \text{Mi}$$

Le facteur de caractérisation CF est le produit de plusieurs facteurs : FF (fate factor ou facteur de devenir), EF (Effect factor ou facteur d'effet), XF (facteur d'exposition) et SF (facteur de sévérité). (Eq. 2). FF étant la fraction transférée de la substance de la source vers le système environnemental et son temps de séjour, EF étant l'effet de la substance sur les organismes.<sup>15</sup> SF est définie par comme le nombre d'espèces disparaissant d'un écosystème.<sup>16</sup> XF cherche à quantifier la biodisponibilité (fraction d'une substance qui est immédiatement disponible pour absorption par les organismes).

$$(Eq. 2) \text{ CF} = \text{FF} * \text{XF} * \text{EF} * \text{SF}$$

Il est permis d'extraire des informations du calcul de l'écotoxicité aquatique à partir du facteur de caractérisation pour une substance chimique à partir de l'équation (1).

Le devenir et les effets des substances peuvent donc être modélisés et quantifiés. De nombreuses études se sont intéressées durant les dernières décennies aux polluants présents dans le Rhin surtout au regard de la pollution par les nitrates (BRGM, APRONA, etc.)<sup>17</sup> mais aussi au regard des pollutions par le cuivre ou autres métaux.<sup>18,19</sup>

Depuis la fermeture du Centre Nucléaire de Production d'Énergie (CNPE) de Fessenheim en 2020, un intérêt particulier des chercheurs est d'établir un état de l'environnement (T0) à partir de la fermeture du CNPE. Implantée en bordure du Grand canal d'Alsace sur le territoire de la commune de Fessenheim (Haut-Rhin), le CNPE a été exploité de 1978 à 2020. Par décision politique, les deux réacteurs sont définitivement arrêtés respectivement le 22 février 2020 et le 29 juin 2020. C'est dans ce contexte d'évaluation de la pollution du Grand Canal d'Alsace (GCA) et du Rhin que notre étude s'est intéressée au devenir et aux effets de certains composés (<sup>3</sup>H, <sup>11</sup>B, <sup>27</sup>Al, <sup>52</sup>Cr, <sup>56</sup>Fe, <sup>59</sup>Co, <sup>60</sup>Ni, <sup>63</sup>Cu, <sup>238</sup>U,) en utilisant une double approche : analytique et de modélisation.

## I Localisation de l'étude

Le Rhin est un fleuve qui prend source dans le canton des Grisons, dans l'Est de la Suisse, et qui prend fin aux Pays-Bas en se jetant dans la mer du Nord. Ses 1233 km de long parcourent la Suisse, la France, l'Allemagne et les Pays-Bas. Il correspond à 180 km de frontière naturelle entre la France et l'Allemagne depuis Bâle jusqu'au confluent de la Lauter. Depuis le Moyen Âge, le Rhin constitue une exceptionnelle voie d'échanges commerciaux. Ses abords se sont industrialisés très vite lors de la révolution industrielle car la région bénéficiait d'important gisements miniers et le fleuve en facilite son transport. Cependant, les crues régulières étaient problématiques et inondaient les plaines voisines. Johann Gottfried Tulla effectua des travaux entre 1842 et 1876 pour contenir les crues dans un lit unique en supprimant des îles et des méandres.<sup>20</sup> Le cours d'eau, moins sinueux, a alors favorisé l'érosion des pourtours du fleuve en raison de l'augmentation de sa pente et de son courant. Après le traité de Versailles de 1919, la France obtient le droit exclusif d'aménager le Rhin.<sup>21</sup>

Les travaux du GCA débutèrent en 1928. Il est creusé parallèlement au Rhin, à 100 m, côté français. Il commence à Village-Neuf et son débit est géré par le barrage hydraulique de Kembs (achevé en 1932)<sup>22</sup> qui se compose de cinq portes de trente mètres chacune. En plus, trois autres chutes d'eau sont aménagées sur le canal : Ottmarsheim (1952), Fessenheim (1956) et Vogelgrun (1959).<sup>22</sup> Le chantier est achevé en 1961. Chacune de ces chutes est le siège d'une centrale hydroélectrique, ainsi que d'une écluse double, pour garantir le passage des bateaux.

La construction du CNPE de Fessenheim est intimement liée au GCA et en raison du débit élevé du canal (environ 1500 m<sup>3</sup>/s).<sup>23</sup> En effet, le CNPE est une centrale avec des réacteurs à eau pressurisée : en utilisant l'eau du canal à raison de 70 m<sup>3</sup>/s durant son fonctionnement pour refroidir les réacteurs, la construction de tours de refroidissement est évitée.<sup>24</sup> Le vieux Rhin adjacent à un débit de 52 m<sup>3</sup>/s l'hiver et 150 m<sup>3</sup>/s l'été.<sup>25</sup> Le Rhin a vu son débit et son apport en eau diminuer.

<sup>15</sup> Deng Y. *et al.*, *Int. J. Life Cycle Assess.* **2017**, 22, 222-236

<sup>16</sup> Rosebaum R., **2015**, *Ecotoxicity*

<sup>17</sup> Widory D. *et al.*, *Isot. in Env. and Health Studies* **2013**, 49, 29-47

<sup>18</sup> Middelkoop H., *Neth. J. of Geosc.* **2000**, 79, 411-427

<sup>19</sup> Vega F.A. *et al. Wat. Res.* **2013**, 47, 363-372

<sup>20</sup> Le Parisien. *GCA* (accessed May 26, 2021)

<sup>21</sup> Dumielle I. and Zylberyng, D. *Sur les canaux d'Alsace. Ouest-France, Rennes*, **2015**. p. 35

<sup>22</sup> EDF. *Les aménagements hydroélectriques* (accessed May 30, 2021)

<sup>23</sup> e-RIS. *Carte* (accessed May 30, 2021)

<sup>24</sup> EDF. *Rapport environnemental annuel*, **2019**

<sup>25</sup> EDF. *La centrale K* (accessed May 30, 2021)



Figure 1 : Localisation de la zone d'étude et des points d'échantillonnage

La zone de notre étude dans le Haut-Rhin s'étend sur 80 km depuis Village-Neuf jusqu'à Vieux-Brisach (Fig 1).<sup>26</sup>

## II Matériel et méthode

### Techniques d'échantillonnage

Dix-neuf échantillons d'eau ont été prélevés dans le Rhin et dans le GCA à  $\pm 40$  km en amont et en aval du CNPE de Fessenheim. Des mesures in situ de pH, de température, d'oxygène dissous (DO) et de conductivité sont réalisées en temps réel avec un dispositif Orion 5 – Star (ThermoFisher Scientific), couplé à 1) la sonde Polarographic DO (Thermo Fisher Scientific) pour la mesure de l'oxygène dissout, 2) une électrode pH (Mettler Toledo) pour les mesures de pH et 3) une cellule DuraProbe (Thermo Fisher Scientific) pour déterminer la conductivité.

Durant l'échantillonnage, 2 L d'eau sont prélevés dans des flacons à usage unique (Brown Nalgene™, Thermo Fisher Scientific) à partir d'un bécetier de 500 mL en peroxofluoroalcane fixé au bout d'une perche pouvant aller jusqu'à 5 m. 50 mL d'eau supplémentaire sont prélevés, filtrés sur

place avec un filtre de  $0,45 \mu\text{m}$  (en polyéthersulfonate) et conservés dans un flacon opaque en verre (VWR) pour éviter la dégradation du tritium ( $^3\text{H}$ ) par la lumière.

### II.1 L'approche analytique

$^3\text{H}$  est analysé avec un compteur à scintillation liquide à double photomultiplicateur (HIDEX 300 SL) dans les 48 h suivant la campagne d'échantillonnage : 10 mL d'eau du Rhin sont mélangés à 10 mL de liquide scintillant Perkin-Elmer 'Ultima Gold LLT'.

Les autres échantillons sont acidifiés à  $\text{pH} < 2$  avec  $\text{HNO}_3$  pour la bonne conservation des éléments. Ils sont ensuite filtrés avec un filtre de  $0,45 \mu\text{m}$  (en polyéthersulfonate) pour éviter les colloïdes. Tout est stocké au réfrigérateur. En ajustant les flacons à 2 L, l'eau en surplus est récupérée pour y effectuer une chromatographie ionique avec l'appareil 'ICS-3000 ion chromatography system' (ThermoFisher Scientific) équipé d'une colonne 'Dionex IonPac AS9-HC'. Les échantillons de 2 L sont concentrés 4 fois en oct-20 et 40 fois en mars-21. 6 mL sont utilisés pour la spectrométrie de masse à plasma à

<sup>26</sup> Carte (accessed June 05, 2021)

couplage inductif (ICP-MS Agilent Série 7500, Agilent Technologies) et 4 mL sont utilisés pour la spectrométrie d'émission atomique à plasma à couplage inductif ICP-AES (Varian 720-ES). Les résultats des terres rares (ETR) sont normalisés d'après la composition de la croûte continentale supérieure de Taylor et McLennan<sup>27</sup> d'après l'Eq. 3 :

$$(Eq. 3) \frac{[ETR]_{\text{échantillon}}}{[ETR]_{\text{standard}}} = \text{résultat normalisé (sans unité)}$$

## II.2 L'approche par modélisation ACV

La différence de concentration des éléments en amont et en aval du CNPE peuvent permettre à terme de calculer l'écotoxicité aquatique et de modéliser le devenir de ces éléments. Le score d'écotoxicité aquatique ( $S_{\text{aquatic}}$ ) est basé sur le rejet théorique de 1 kg de zinc dans l'eau (c'est-à-dire rapporté à des équivalents en zinc) est calculé d'après Eq. 4 et Eq. 5 :<sup>28</sup>

$$(Eq. 4) S_{\text{aquatic}} = \sum AEP_i M_i^w$$

$$(Eq. 5) AEP_i = \frac{F_i * E_i}{F_{Zn} * E_{Zn}} = \frac{\tau_i^w}{(V^w)^2 * \tau_{Zn}^w} * \frac{1}{PNEC_i^w * PNEC}$$

Avec : i (élément étudié rejeté dans l'eau) ; w (caractérise le « compartiment » d'eau) ; AEP (écotoxicité potentielle) ; M (masse de la substance émise) en kg ; PNEC (predicted no effect concentration, concentration sans effet prévisible sur l'environnement) ; F (facteur de devenir) ;  $V^w$  (volume du « compartiment » d'eau par unité de surface) en  $m^3/m^2$  ;  $1/PNEC_i^w$  est le facteur d'effet EF en  $kg/m^3$  ;  $\tau$  (taux de résidence) en année est calculé selon l'Eq. 6 :<sup>29</sup>

$$(Eq. 6) \tau = \frac{\Delta C * V * \Delta t}{M}$$

Avec :  $\Delta C$  caractérise l'augmentation de C(métal) en  $kg/m^3$  dans un volume d'eau V ( $m^3$ ) dû au flux d'émission M/ $\Delta t$  (kg/an)

La méthode Assessment of the Mean Impact (AMI) recommande d'utiliser la valeur de l' $HC50_{EC50}$  à la place de la PNEC pour le calcul du facteur d'effet.<sup>30</sup>  $HC50_{EC50}$  est la concentration pour laquelle 50% des espèces sont susceptibles d'être affectées. "Affecté" signifie ici qu'un effet est observé chez 50% des individus de l'espèce (l' $EC50$  étant la concentration testée pour laquelle un effet est observé pour 50% de la population). L' $HC50$  est la moyenne géométrique des  $EC50$  issues de tests sur des espèces d'au moins trois embranchements différents au sein de

l'écosystème. On peut ainsi calculer le facteur d'effet (EF) défini par la variation de la fraction d'espèces potentiellement affectée ( $\Delta PAF$ ) à la suite d'une augmentation de la concentration ( $\Delta C$  en  $kg/m^3$ ) d'une substance émise dans un compartiment (w). EF s'exprime donc en  $PAF.m^3.kg^{-1}$  selon l'Eq. 7 :

$$(Eq. 7) EF = \frac{\Delta PAF}{\Delta C} = \frac{0.5}{HC50_{EC50}}$$

Dans l'éq1,  $1/PNEC_i^w$  peut ainsi être remplacé par  $0.5/HC50_{EC50}$ .

## III Résultats et discussion

Afin d'interpréter au mieux les résultats des substances chimiques considérées, le fonds géochimique choisi est celui de la nappe rhénane de notre zone d'étude. Ce fonds géochimique a été analysé par le BRGM.<sup>31</sup>

Des mesures *in situ* de pH, de température de l'eau (T), de DO et de conductivité ont été effectuées (Annexe 1). La température aux points d'échantillonnage du Rhin et du GCA oscillait entre 7,1 et 9,8°C en mars-21 et entre 7,6 et 13,2 en oct-20. Le pH, basique, entre 7,6 et 8,8, n'illustre pas de variation saisonnière entre printemps et automne. A titre de comparaison, la nappe du domaine rhénan dans notre zone d'étude a un pH approchant plus de la neutralité (7,3).<sup>31</sup> En mars-21, la conductivité de l'eau était comprise entre 342 et 403  $\mu S$  et en oct-20, elle est comprise entre 297 et 359  $\mu S$ . Enfin, le DO suivait cette même tendance ( $[70,4] < DO \% < [85,1]$  en mars-21 et  $[55] < DO \% < [79,7]$  en oct-20).

Il est nécessaire d'identifier et quantifier les anions par chromatographie ionique car ils peuvent complexer ou faire précipiter les cations étudiés. Ces données peuvent être utiles pour une modélisation complète. Les résultats détaillés sont présents en Annexe 1. Les généralités sont présentées de manière non exhaustive ci-après. En mars-21, les ions fluorures sont présents à hauteur de 0,15 à 0,20 mg/L ce qui est légèrement plus élevé qu'en oct-20 où ils oscillent entre 0,14 à 0,15 mg/L. Pour les ions chlorures, il est observé  $2 * C(\text{chlorures})_{\text{oct-20}} = C(\text{chlorures})_{\text{mars-21}}$  (16,54 à 39,46 mg/L en mars-21 et 9,94 à 28,62 mg/L en oct-20). Les ions nitrates suivent la même tendance (7,21 à 10,6 mg/L en mars-21 et 4,25 à 6,34 mg/L). Enfin, des ions sulfates ont été identifiés à hauteur de 28,77 à 43,54 mg/L en mars-21 et de 28,3 à 30 mg/L en oct-20. Dans le fond géochimique naturel de la nappe du domaine

<sup>27</sup> Taylor S.R. et al., *Rev. Geophys.* **1995**, 33, 241

<sup>28</sup> Margni M. et al., *Agr., Ecos. & Env.* **2002**, 93, 379–392

<sup>29</sup> Jolliet O. et al., *Int. J. LCA* **2003**, 8, 324-330

<sup>30</sup> Payet J. Thèse de Doctorat, **2004**

<sup>31</sup> BRGM. Rapport, **2003**

rhéna, les teneurs naturelles en chlorure, nitrate et sulfate sont respectivement 30,1, 14,5 et 30,4 mg/L.<sup>31</sup> Seule une anomalie au niveau des chlorures apparaît, les autres ions présents respectent les gammes naturelles. Pour finir, pour les anions majoritaires (chlorures et sulfates), le Rhin a des concentrations supérieures à celles du GCA. Les concentrations des ions nitrates présentent des concentrations élevées qui témoignent de la pollution bien connue dans la région de la nappe rhénane en nitrate.<sup>17</sup>

### III.1 Les terres rares

Des schémas de distribution des ETR ont été réalisés sur les échantillonnages en oct-20 et mars-21. Ils sont généralement étudiés afin de comprendre les processus d'interactions eau-roche. La normalisation des spectres permet de s'affranchir des variations d'abondances liées à la nucléosynthèse. Elle a été faite d'après la composition de la croûte continentale supérieure de Taylor et McLennan.<sup>32</sup> Un spectre normalisé sans pollution particulière serait constant. Selon les profils des ETR obtenus (Fig. 2), il y a un phénomène de changement de profil de distribution.

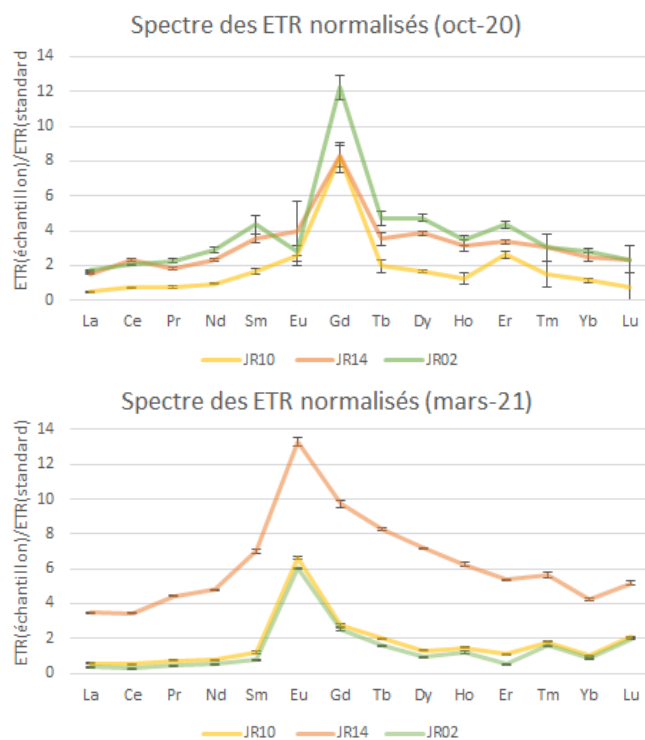


Figure 2 : Spectre des ETR normalisés oct-20 et mars-21

En effet, l'anomalie positive de gadolinium (Gd), en oct-20, est classiquement observée dans

les eaux de surface des zones industrialisées mais en mars-21, une anomalie positive d'euprium (Eu) apparaît.

Dans un premier temps, l'anomalie positive du Gd résulte d'activités anthropiques. Elle provient de dérivés de l'acide gadopentétique (Gd-DTPA), utilisé comme produit de contraste en imagerie par résonance magnétique. Après excrétion du corps humain, le complexe atteint les eaux de surface par les effluents des stations d'épuration. Il est très stable et subsiste six mois tel quel dans des conditions naturelles. En raison de son état anionique, il n'est ni adsorbé sur des minéraux ni par des particules de matière organique, contrastant avec le comportement des ions ETR libres.<sup>33</sup> Le changement de profil que nous observons résulte d'une modification de la pollution. Dans les deux cas, le CNPE n'intervient pas *via* ses rejets, mais ces résultats restent importants à considérer pour étudier les pollutions relatives au GCA.

Dans un second temps, il y a une anomalie positive d'Eu en mars-21. Des anomalies négatives sont habituellement observées dans la littérature<sup>34</sup>, contrairement aux anomalies positives. Jusqu'à présent, les explications apportées quant à l'apport ou le déficit de cet élément n'ont reçu que des explications d'ordre théorique,<sup>35</sup> faute de connaissance du taux d'entraînement d'Eu<sup>2+</sup>. En effet, contrairement aux autres lanthanides qui forment des ions trivalents (excepté le cérium qui forme des ions tétravalents), l'Eu forme des ions divalents de taille et de charge similaire à l'ion Ca<sup>2+</sup>. Dans la nature, Eu<sup>2+</sup> et Ca<sup>2+</sup> se substitueraient l'un l'autre. L'enrichissement ou l'épuisement est généralement attribué à la tendance de l'euprium à être incorporé dans le plagioclase de préférence aux autres minéraux.<sup>36</sup> Cependant, aucune littérature actuelle ne fait part de l'origine d'une pollution d'Eu dans l'eau.

### III.2 Les éléments détectés par ICP-AES

La technique ICP-AES a été jugée adéquate pour des éléments abondants dans la croûte terrestre (<sup>11</sup>B, <sup>27</sup>Al, <sup>56</sup>Fe) et des métaux possédant peu d'interférence par cette méthode (<sup>60</sup>Ni, <sup>63</sup>Cu).<sup>37</sup> Le premier élément présenté est Al qui va être utilisé pour normaliser les résultats des autres éléments car il se trouve en fortes concentrations dans l'environnement de sorte qu'un enrichissement artificiel lié à un apport

<sup>32</sup> Taylor S. et al., *Geo. Mag.* **1985**, 122, 673-74

<sup>33</sup> Knappe A. et al., *Geochem.* **2005**, 65, 167-89

<sup>34</sup> Shearer C.K. et al. *Geochim. et Cosmochim.* **1989**, 53, 3331-3336

<sup>35</sup> Möller P. Livre, 1982, 561-616

<sup>36</sup> Weill D.F. et al., *Science* **1973**, 180, 1059-60

<sup>37</sup> Norme eur. ICP-OES (accessed April 24, 21)

anthropique est peu impactant. De plus, c'est un élément réfractaire, sa diffusion massive vers l'eau (lessivage) ne se produit pas. Associés à l'état de référence (fonds géochimique) de la qualité de l'eau du système aquifère, le facteur d'enrichissement (Eq. 8) peut être calculé. Il permet de détecter toute variation liée aux activités anthropiques et de mettre en évidence une contamination éventuelle si ce dernier est supérieur à 1. Pour certains éléments, ces données n'étant pas disponibles, la concentration moyenne nationale ou rhénane sera évoquée.

$$(Eq. 8) \text{ FE} = \frac{C(X)_{\text{échantillon}}/C(Al)_{\text{échantillon}}}{C(X)_{\text{nappe}}/C(Al)_{\text{nappe}}}$$

L'aluminium est le métal le plus abondant de l'écorce terrestre, environ 8% de sa composition.<sup>32</sup> En solution, il se trouve généralement sous la forme  $Al^{3+}$ . Dans le GCA, en oct-20 et juin-21 (Fig. 3),  $^{27}Al$  présente des concentrations importantes à JR14 (44,09 et 64,09  $\mu g/L$ ) et JR10 (35,41 et 18,44  $\mu g/L$ ). Ces valeurs sont pour la plupart supérieures à  $C(Al)_{\text{nappe}}$  qui est en moyenne de 30  $\mu g/L$ .<sup>31</sup> Nos résultats témoignent que le CNPE a une influence sur la concentration en Al dans le GCA contrairement à juin-20 (concentrations constantes de  $2,6 \pm 0,2 \mu g/L$ ).<sup>38</sup>

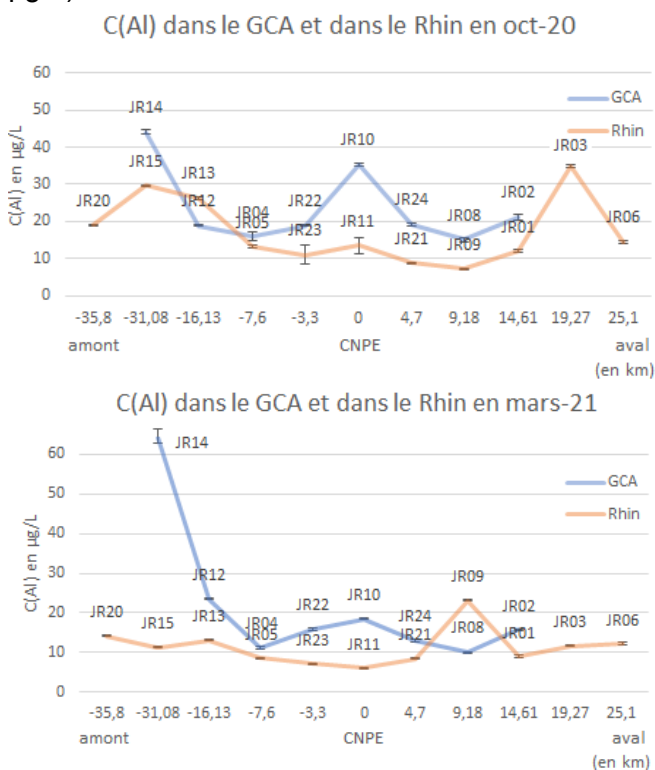


Figure 3 :  $C(^{27}Al)$  dans le Rhin et le GCA en oct-20 et mars-21

En 2019, le rapport EDF annonce des concentrations cohérentes avec nos données (entre 11,4 et 46,6  $\mu g/L$  suivant les mois).<sup>24</sup> Dans

ce dernier rapport, les valeurs en amont et en aval du CNPE restent similaires (44 et 46,6 en nov-19, 13,6 et 11,4 en mai-19 et 26,3 et 20,1 en fev-19). L'absence de données de concentration au point de rejet du CNPE entrave en partie l'interprétation des résultats. En juin-18, le CNPE pouvait avoir une influence sur la concentration de l'aluminium dans le GCA avec par exemple 2600  $\mu g/L$  à son point de rejet.<sup>39</sup>

Dans le Rhin, en mars-21, la concentration est quasi-constante sauf à JR09 (23,13  $\mu g/L$ ). En oct-20, un plateau avec des concentrations plus élevées apparaît à JR15 et JR13 (entre 29,72 et 26,4  $\mu g/L$ ) et à JR03 (34,88  $\mu g/L$ ). La pollution d'Al peut provenir d'alumine, très bon isolant thermique ou d'aluminate de calcium, matériau de construction.<sup>40</sup>

Le bore constitue 0.001% de la croûte terrestre (10 ppm).<sup>32</sup> Il se présente sous la forme de borate ou de métalloïde trivalent dans l'eau. Dans le rapport EDF 2019, pour respectivement fév-19, mai-19 et nov-19, C(B) vaut  $15,5 \pm 0,5$ , 10 et 14  $\mu g/L$  en amont et en aval du CNPE.<sup>24</sup> En juin-20, C(B) est constante (15  $\mu g/L$ ).<sup>38</sup> En oct-20, Fig. 4, elle est beaucoup plus élevée allant de 25,18 jusqu'à 99,7  $\mu g/L$  (JR01, JR08).

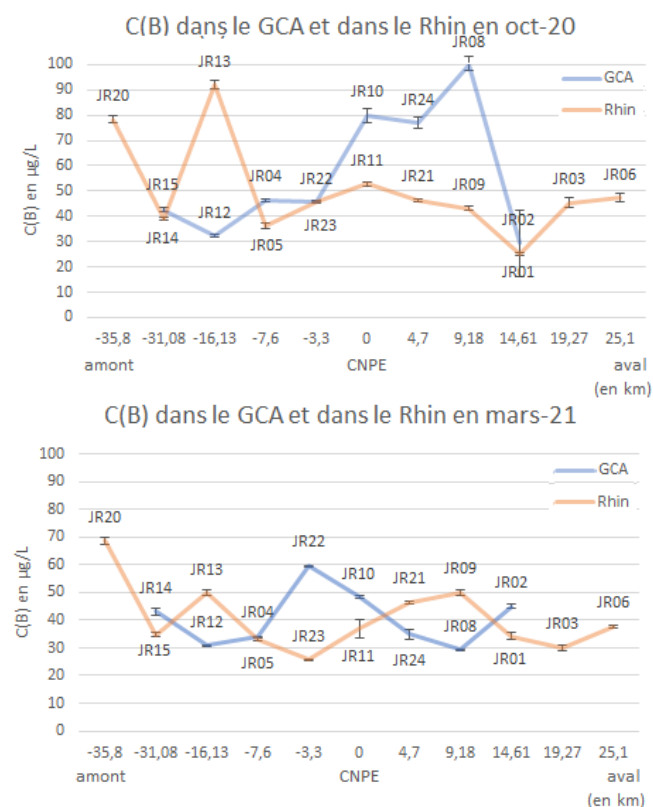


Figure 4 :  $C(^{11}B)$  dans le Rhin et le GCA en oct-20 et mars-21

<sup>38</sup> Thumm A.K. Master thesis, 2020

<sup>39</sup> EDF. Rapport, 2018

<sup>40</sup> Bloundi M.K. Doctorat thesis, 2005

En mars-21, les écarts de concentrations sont moins marqués et oscillent entre 25,67 et 68,66 µg/L (JR23, JR20) mais sont supérieurs à ceux annoncés en juin-20.<sup>38</sup> Les sources de pollution sont difficiles à déterminer étant donné l'abondance naturelle du <sup>11</sup>B (dans la croûte terrestre, à la suite de l'érosion de roches) et pourraient simplement provenir de la modification naturelle de l'hydrologie du fleuve. Les FE de tous les points ont été calculés (Annexe 2), dans le Rhin, la quasi-totalité des points à un FE > 1 en oct-20 et en mars-21. Dans le GCA, en oct-20 1/3 des points ont un FE > 1 ET 1/2 en mars-21. Ceci montre une pollution anthropique en <sup>11</sup>B qui peut provenir d'engrais ou d'herbicides contenant des borates.<sup>41</sup> A JR10, les FE sont inférieurs à 1 en oct-20 et en mars-21 alors qu'il était de 2,2 en juin-20 (Annexe 2). Le CNPE polluait avec ses rejets d'acide borique. Depuis son arrêt, il n'a plus d'influence sur C(B) dans le GCA.

Le fer compose 5% de la croûte terrestre<sup>32</sup> et il est sous forme d'ions Fe<sup>2+</sup> et Fe<sup>3+</sup> en solution. Les ions ferriques précipitent à pH = 2 et les ions ferreux à pH = 6. Dans le Rhin et le GCA, le pH est basique, malgré la précipitation inévitable de ces ions, Fe<sup>2+</sup> seraient les plus abondants. Dans le GCA, en mars-21, deux concentrations sont très élevées à JR14 et JR10 (119,87 et 44,73 µg/L) pour une moyenne de 14 µg/L dans le reste du canal (Fig. 5).

supérieurs JR14 et JR02 (43,67 et 51,84 µg/L). Dans le Rhin, en oct-20 et en mars-21, la concentration est pratiquement constante (respectivement entre 10,99 et 29,43 et entre 7,83 et 17,62 µg/L).

EDF annonce jusqu'à 2180 µg/L de fer au point de rejet en juin-18.<sup>39</sup> Pourtant, en 2019, les concentrations sont plus élevées en amont qu'en aval.<sup>24</sup> Ceci peut être lié à la dissolution de l'argile, du micaschiste ou du gneiss, ce serait d'origine naturelle. Tous les FE pour le fer sont inférieurs à 1 pour toute l'année 2018 et de juin-20 à mars-21 (Annexe 2). Malgré les rejets importants du CNPE, notre indicateur ne nous informe pas de pollution pour cet élément.

Le nickel est présent à hauteur de 75 à 80 ppm dans la croûte terrestre.<sup>32</sup> A l'état naturel, il s'associe aux sulfures, aux oxydes et à d'autres métaux. En mars-21, sa concentration est constante dans le Rhin et dans le GCA (≈ 0,3 µg/L) contrairement à oct-20 qui présente des données disparates et plus élevées (Fig. 6).

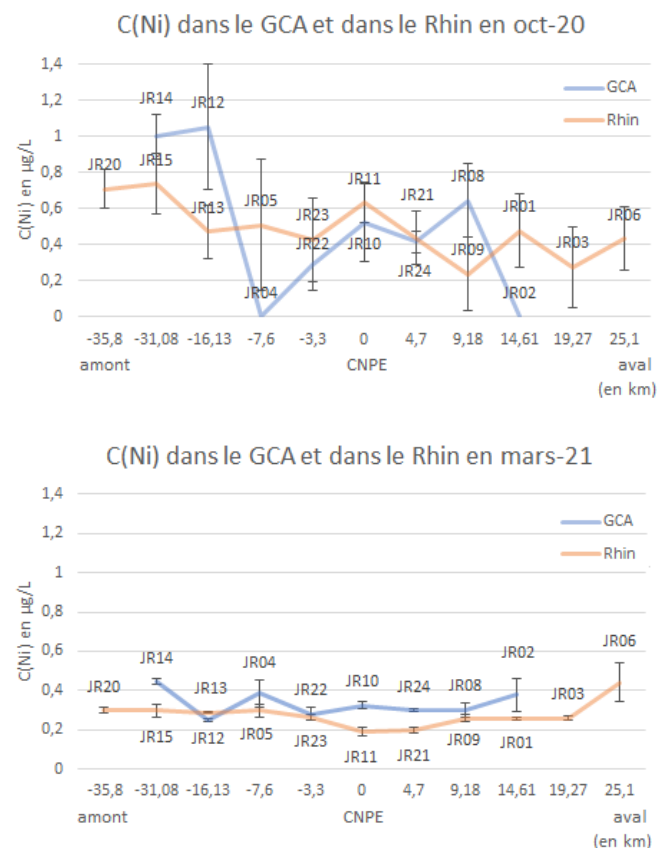
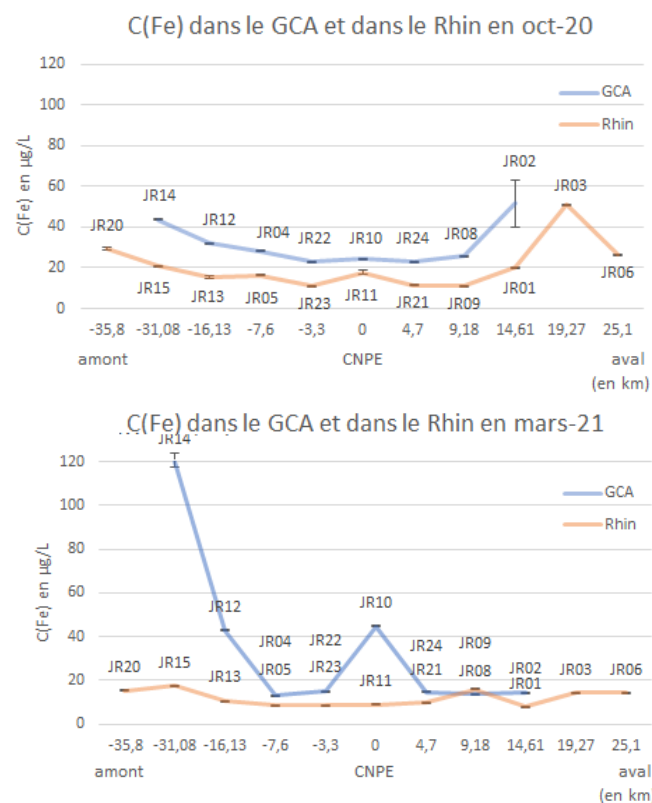


Figure 5 : C(<sup>60</sup>Ni) dans le Rhin et le GCA en oct-20 et mars-21

Figure 6 : C(<sup>56</sup>Fe) dans le Rhin et le GCA en oct-20 et mars-21

En oct-20, la concentration est assez constante (≈ 24 µg/L), malgré deux points

Les données de juin-20<sup>38</sup> montrent une concentration en <sup>60</sup>Ni constante (0,4 ± 0,1 µg/L) et supérieure à mars-21 mais inférieure à oct-20. Ces valeurs sont inférieures à 5 µg/L, concentration annoncée au point de rejet du CNPE en 2018<sup>39</sup> et inférieures à 1 µg/L en amont et en aval du CNPE en 2019.<sup>24</sup> Tous les FE sont inférieurs à 1 de fev-



18 à mars-21 (*Annexe 2*). Il y a une exception pour jan-18 où  $FE = 7.97$  (*Annexe 2*) car le CNPE avait rejeté très peu d'Al. De manière générale, FE n'annonce pas d'impact anthropique.

Le cuivre est un élément présent sous forme d'ion monovalent  $Cu^+$  ou bivalent  $Cu^{2+}$  en solution. En mars-21,  $C(Cu)$  est compris entre 0,66 et 1,75  $\mu g/L$  (*Fig. 7*). En oct-20, JR04 présente une pollution en Cu à hauteur de 15,21  $\mu g/L$  ( $FE = 6,6$ , *Annexe 2*), qui impacte JR12, JR14, JR20 et JR05. Ceci peut provenir de fongicides pouvant être utilisés sur le terrain de golf présent à proximité.

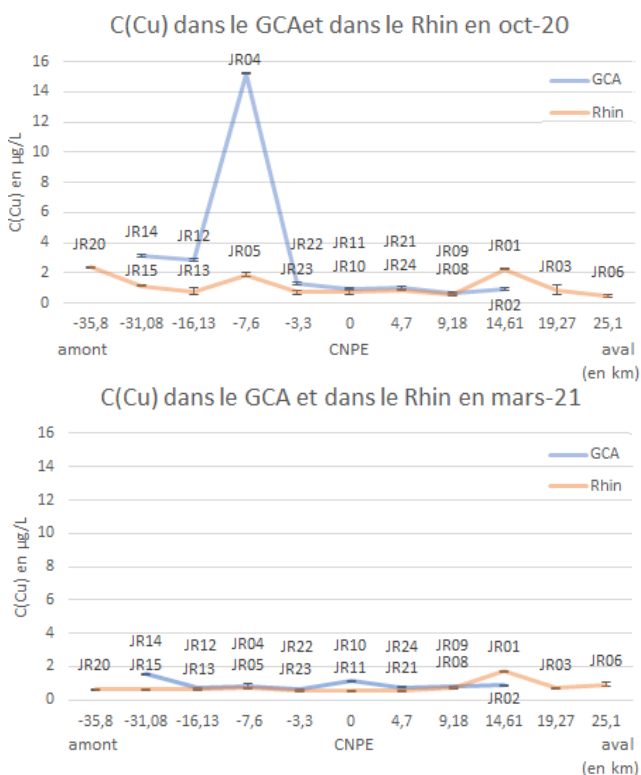


Figure 7 :  $C(^{63}Cu)$  dans le Rhin et le GCA en oct-20 et mars-21

En oct-20 et mars-21, JR01 ( $FE = 1.3$ , *Annexe 2*) subit une pollution anthropique révélée par notre indicateur. En juin-20, tous les points d'échantillonnage apparaissent avec  $2,4 < FE < 4,16$ , *Annexe 2*, ( $C(Cu) = 0,8 \pm 0,1 \mu g/L$ ).<sup>38</sup> En 2019, les concentrations sur toute l'année sont plus élevées en aval qu'en amont du CNPE (ex : fev-19, 1,79  $\mu g/L$  en amont 1,9  $\mu g/L$  en aval, en mai-19 1,3  $\mu g/L$  en amont 4,6  $\mu g/L$  en aval).<sup>24</sup> Au point de rejet en 2018, les valeurs sont supérieures (5 à 9,1  $\mu g/L$ )<sup>39</sup> avec  $FE > 1$  durant huit mois de l'année (*Annexe 2*). Le CNPE avait une influence sur la pollution en Cu dans le GCA et le Rhin avant sa fermeture.

### III.3 Les éléments détectés par ICP-MS

Trois éléments ont été analysés par ICP-MS :  $^{52}Cr$ ,  $^{59}Co$  et  $^{238}U$ . Ce choix a été effectué pour la précision qu'apportait l'appareil offrant un nombre quasi inexistant d'interférences chimiques et spectrales pour ces éléments.<sup>41,42</sup>

Le chrome est utilisé dans de nombreux domaines tels que la métallurgie ou l'imprimerie. A l'état naturel, il se trouve à plusieurs états de valence (hexa/tri/bi-valent) et c'est sa forme  $Cr^{4+}$  qui est la plus soluble dans l'eau.

En juin-20, les teneurs en chrome allaient de  $0,15 \pm 0,02 \mu g/L$  dans le Rhin et dans le GCA.<sup>38</sup> La concentration diminue en oct-20, (sauf JR15), pour réaugmenter en mars-21 sans pour autant atteindre les valeurs de juin-20<sup>38</sup> (*Fig. 8*). Ces valeurs correspondent aux valeurs annoncées par le rapport EDF de 2018 au point de rejet du CNPE (5  $\mu g/L$ )<sup>39</sup> et du rapport de 2019 en amont et en aval du CNPE (1  $\mu g/L$ ).<sup>24</sup> En oct-20 et en mars-21, tous les FE sont inférieurs à 1, ne révélant pas de pollution anthropique au contraire de juin-20 ( $4 < FE < 8$ ). En 2018,  $FE > 1$  au point de rejet du CNPE 10 mois dans l'année (*Annexe 2*).

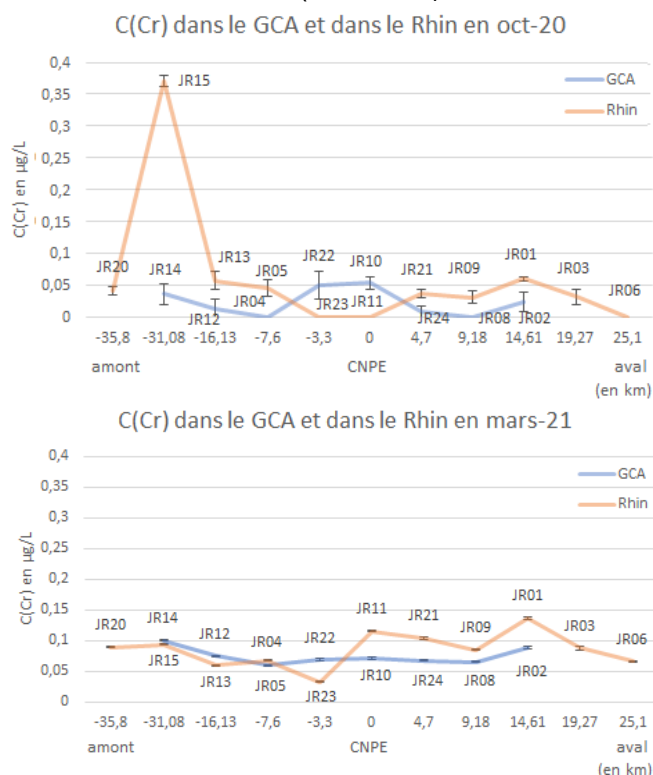


Figure 8 :  $C(^{52}Cr)$  dans le Rhin et le GCA en oct-20 et mars-21

Depuis son arrêt, le CNPE n'a plus d'influence sur les cours d'eau grâce à l'arrêt de ses rejets. Le  $^{52}Cr$  pouvait y être trouvé via l'usure de ses tuyaux (acier inoxydable composé à 10,5 % de chrome) ou de l'utilisation de dichromate de

<sup>41</sup> Norme eur. ICP-MS (accessed April 24, 2021)

<sup>42</sup> Agilent Technologies. ICP-MS Agilent Série 7500 (accessed April 24, 2021)

potassium, puissant agent oxydant microbactérien.

Le  $^{59}\text{Co}$  ne peut être comparé aux valeurs fournies par EDF, car il n'y apparait que  $^{58}\text{Co}$  et  $^{60}\text{Co}$ . Il est utilisé en tuyauterie, peinture, acier et fertilisant.<sup>40</sup> Il s'associe aux sulfures dans l'environnement. A l'arrêt du dernier réacteur, la concentration en cobalt était plus faible qu'en oct-20 et en mars-21 (entre 0.029 et 0.039  $\mu\text{g/L}$ ).<sup>38</sup> En oct-20, 4 points d'échantillonnage sont plus élevés que la moyenne (JR14, JR05, JR11 et JR03, Fig. 9). Les pollutions en  $^{59}\text{Co}$  semblent multiples et dues très certainement aux fertilisant mis sur les terres à proximité avant l'hiver ( $C(\text{Co})_{\text{octobre}} \approx 2 * C(\text{Co})_{\text{mars}} \approx 4 * C(\text{Co})_{\text{juin}}$ ). Cependant, toutes les valeurs restent inférieures à la moyenne de  $C(\text{Co})$  dans les eaux douces (1  $\mu\text{g/L}$ ).<sup>43</sup> Aucune pollution de  $\text{Co}^{59}$  n'est engendrée par le CNPE.

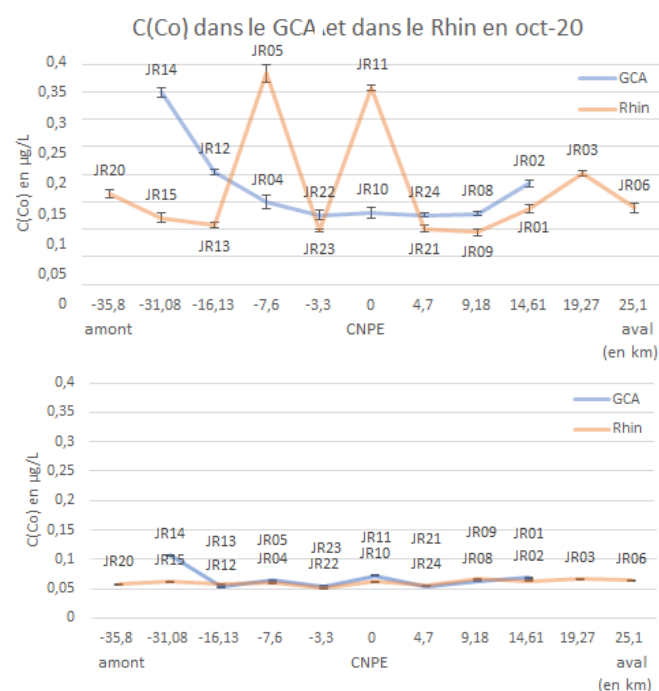


Figure 9 :  $C(^{59}\text{Co})$  dans le Rhin et le GCA en oct-20 et mars-21

L'uranium  $^{238}\text{U}$  étudié ne peut pas être comparé avec les rapports EDF car il n'y figure pas. Les résultats obtenus sont constants et inférieurs à sa teneur moyenne dans les milieux aquatiques (3,3  $\mu\text{g/L}$ ).<sup>44</sup> Seul point hors norme (JR12 ; 4,39  $\mu\text{g/L}$ , Fig. 10) pourrait provenir de l'utilisation agricole d'engrais phosphaté issus de phosphates naturels particulièrement riches en  $^{238}\text{U}$ , ou à une combustion de charbon qui conduit à l'émission atmosphérique d'uranium.<sup>45</sup>

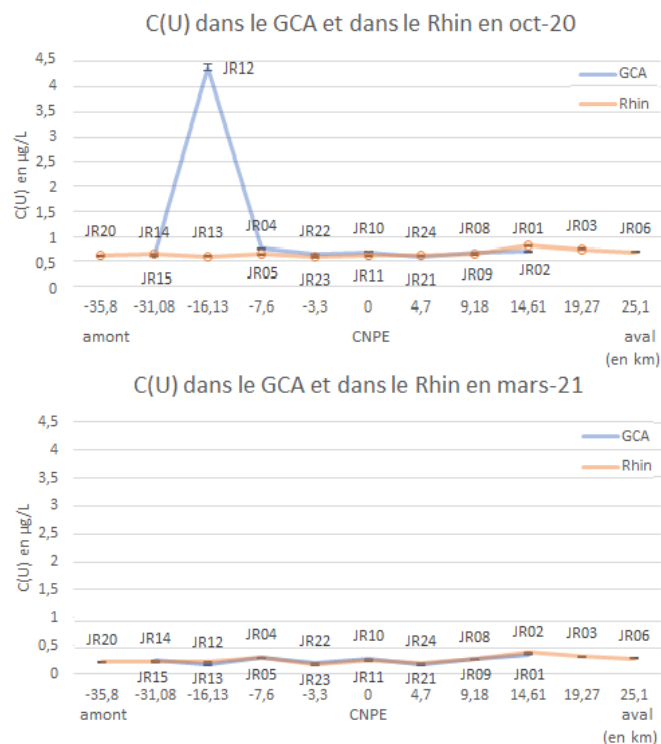


Figure 10 :  $C(^{238}\text{U})$  dans le Rhin et le GCA en oct-20 et mars-21

### III.4 Le tritium ( $^3\text{H}$ )

Le tritium ( $^3\text{H}$ ) est un isotope de l'hydrogène avec une demi-vie de 12,3 ans ( $\beta$  pur de l'énergie 18,6 keV). Dans la nature, Il est produit dans par l'action des neutrons cosmiques sur l'azote 14. Sa principale source anthropique sont les réacteurs de centrale nucléaire où le  $^3\text{H}$  constitue un produit d'activation. Mais il a été initialement introduit dans l'environnement au début du XIX<sup>ème</sup> siècle grâce à l'utilisation de leurs propriétés luminescentes en horlogerie.<sup>45</sup>

Le  $^3\text{H}$  aqueux (eau tritiée, HTO) est la forme la plus commune de  $^3\text{H}$  dans les systèmes géochimiques, elle est trouvée tout au long du cycle de l'hydrosphère dans l'environnement. L'activité en HTO dépend de l'altitude, des saisons, de l'hydrologie, de la taille du bassin et du taux de précipitation des minéraux.<sup>46</sup> L'activité moyenne de HTO dans les eaux fluviales françaises (1,4 Bq/L) est inférieure à celle des eaux pluviales (1,6 Bq/L) en raison de la désintégration radioactive lors du transfert de masse de l'atmosphère vers l'hydrosphère.<sup>47</sup> Elle varie en raison d'un transfert rapide d'H avec  $\text{H}_2\text{O}$  et différents composants dans l'environnement comme la matière organique. HTO peut être trouvé dans l'atmosphère à l'état gazeux.

<sup>43</sup> IPSN. [Fiche radionucléide](#) (accessed June 08, 2021)

<sup>44</sup> IRSN. [Uranium naturel](#) (accessed June 08, 2021)

<sup>45</sup> Eyrolle F. et al., *Sc. of The Total Env.* **2020**, 723, 137873, 1-11

<sup>46</sup> Eyrolle F. et al., *J. of Env. Rad.* **2018**, 181, 128-137

<sup>47</sup> Ducros L. et al., *Sc. of The Total Env.* **2018**, 612, 672-682

Le  $^3\text{H}$  fait parti du cycle de la matière organique, il s'accumule dans les milieux de stockage de la matière organique (sédiments).<sup>46</sup> Cependant, le HTO est la forme privilégiée du  $^3\text{H}$  dans l'environnement et seulement 30% lié à de la matière organique est échangeable avec son environnement. L'analyse du  $^3\text{H}$  dans l'eau est donc un très bon indicateur pour évaluer l'impact d'une installation nucléaire sur l'environnement. Dans les cours d'eau, les activités volumiques en  $^3\text{H}$  sont variables dans le temps et dans l'espace en fonction notamment des débits des rivières et des rejets des installations nucléaires (10 à 100 Bq/L).<sup>48</sup>

L'activité du  $^3\text{H}$  dans les échantillons a été mesuré par scintillation liquide, très adaptée pour des mesures de faible radioactivité pour des radioéléments émetteurs  $\beta$  purs. Le suivi spatial et temporel du  $^3\text{H}$  a débuté en mars-19, avant l'arrêt du CNPE.<sup>49</sup> Les résultats des mesures de l'activité volumique du  $^3\text{H}$  sont répertoriés dans le *Tableau 1*. Le composé est présent dans le Rhin et dans le GCA. Cependant, en mars-19 et en mai-19, 5/6 points d'échantillonnage dans le GCA ont des activités inférieures à 1 Bq/L. Dans le Rhin, en mars-19, 5/8 et en mai-19, 5/7 le sont également. Ceci peut s'expliquer par sa forme HTO qui s'évapore, entraînant ainsi des variations.

Dans le Rhin, en mars-19, trois points (JR20, JR05 et JR09) présentent des activités de 4 à 8 Bq/L et en mai-19 deux points (JR23 et JR03) sont à environ 3 Bq/L. Dans le GCA, en mars-19 il n'y a qu'un point (JR10) recensant du  $^3\text{H}$  à hauteur de 7 Bq/L. En mai-19, JR04 présente une activité de 2 Bq/L.  $^3\text{H}$  doit provenir des hôpitaux et des horlogeries suisses. Le CNPE (JR10) peut

également en être une source *via* des échanges entre le Rhin et le GCA. En mai-19, la pollution était moins importante.

Quatre mois après la fermeture du CNPE, en oct-20 une pollution résiduelle d'environ 9 Bq/L est présente dans le Rhin et le GCA. Trois résultats (JR15, JR14 et JR12) sont d'autant plus importants avec des activités allant jusqu'à 37 Bq/L. En mars-21, aucunes mesures ne dénotent ( $5,4 \pm 0,2$  Bq/L). La pollution diffuse mais constante a diminué par rapport à oct-20.

A titre de comparaison, il est pertinent de regarder l'activité du  $^3\text{H}$  dans le Rhône car c'est un fleuve avec une concentration forte de nucléides dans l'eau. Leur présence est due aux rejets des industries nucléaires, des hôpitaux situées, des installations situées le long du Rhône ou sur ses affluents comme l'usine AREVA et l'Institut de Recherche de Grenoble et des rejets tritiés des ateliers d'horlogerie. D'après l'étude de Eyrolle *et al.*, de 2011 à 2017, l'activité en  $^3\text{H}$  y est de  $7 \pm 2$  Bq/L. Dans ce même article, nous avons l'activité dans l'Hérault ( $0.7 \pm 0,1$  Bq/L) et dans l'Orb ( $0,2 \pm 0,1$  Bq/L).<sup>45</sup>

Pour conclure, les activités du  $^3\text{H}$  du Rhin en mars-19, en oct-20 et en mars-21 sont similaires à celle du Rhône, fleuve très pollué. En mai-19, elles ne correspondent pas à la gamme évoquée mais ne sont pas aussi faibles que d'autres rivières non touchées par ce type de pollution (l'Hérault ou l'Orb).<sup>45</sup> En revanche, les résultats plus élevés après la fermeture du CNPE nous informent que ce dernier ne participait que très peu à la pollution lors de son fonctionnement. Cette conclusion est appuyée par l'étude sur l'activité volumique moyenne en  $^3\text{H}$  libre faite sur

*Tableau 1* : Activités volumiques du  $^3\text{H}$  (<1 = limite de détection de 1Bq/L et - = données non disponibles)

entrées	positions (km)	GCA	mars-21	oct-20	mai-19	mars-19	Rhin	mars-21	oct-20	mai-19	mars-19
			Tritium (Bq/L)	Tritium (Bq/L)	Tritium (Bq/L)	Tritium (Bq/L)		Tritium (Bq/L)	Tritium (Bq/L)	Tritium (Bq/L)	Tritium (Bq/L)
1	-35,8						JR20	5,4	8,8	-	7,97
2	-31,08	JR14	5,5	34,1	-	<1	JR15	5,6	37	-	<1
3	-16,13	JR12	5,3	13,5	-	<1	JR13	5,4	8,7	-	-
4	-7,6	JR04	5,5	8,8	2	<1	JR05	5,5	8,9	<1	4,17
5	-3,3	JR22	5,3	8,7	<1	-	JR23	5,4	8,8	3	-
6	0 (CNPE)	JR10	5,4	8,8	<1	6,97	JR11	5,4	8,6	<1	<1
7	4,7	JR24	5,3	8,7	<1	-	JR21	5,3	8,8	<1	-
8	9,18	JR08	5,4	8,9	<1	<1	JR09	5,5	8,8	<1	4,95
9	14,61	JR02	5,4	8,6	<1	<1	JR01	5,4	8,7	<1	<1
10	19,27						JR03	5,3	8,9	3,1	<1
11	25,1						JR06	5,3	8,8	-	<1

<sup>48</sup> EDF. Centrales nucléaires et environnement (accessed June 07, 2021)

<sup>49</sup> Saputra M.A. Master thesis, 2019

les poissons entre 2005 et 2009, en amont et en aval de centrales nucléaires d'EDF situées sur des cours d'eau.<sup>48</sup> L'histogramme disponible en *Annexe 3* montre que les poissons du Rhin touchés par le fonctionnement de Fessenheim ont une activité de  $^3\text{H} < 2 \text{ Bq/L}$  et font partis des moins touchés par cette pollution, comparés à d'autres poissons de CNPE différentes (ex : CNPE Chinon dans la Loire,  $12 < \text{activité}(^3\text{H}_{\text{poisson}}) < 17 \text{ Bq/L}$ ).

### III.5 La modélisation du devenir des éléments métalliques : une perspective de recherche

Comme décrit dans « Matériels et Méthodes », la méthodologie de l'ACV permet le calcul de l'écotoxicité aquatique en prenant en compte un calcul de facteur de devenir et un calcul de facteur d'effet.

Le calcul du facteur de devenir implique la connaissance des quantités et de la composition des rejets industriels liés au CNPE. Si actuellement nous possédons les quantités d'effluents rejetés lors de son fonctionnement, nous n'avons pas encore connaissance de la concentration en métaux de ses effluents. Il est donc essentiel d'acquérir les données des masses de polluants émis ( $M_i^w$ ) dans le GCA comme le montre l'équation 1.

$$(Eq.1) \text{ CI} = \text{CFix} \sum M_i$$

Le facteur de caractérisation  $\text{AEP}_i$  contient le paramètre représentant le temps de résidence des polluants qui lui aussi va nécessiter de connaître le paramètre des flux d'émissions (*voir Eq.3 dans Matériel et méthodes*). L'acquisition des données pour le facteur de devenir est en cours et sera finalisée courant juillet 2021.

Le terme AEP comprend aussi le facteur d'effet qui a pour objet de calculer le nombre d'espèces pouvant potentiellement être affecté par les métaux contenus dans l'effluent industriel. Ce facteur d'effet fait appel à des relations doses/réponses (*Fig. 11*).

Il existe plusieurs méthodes de détermination du facteur d'effet pour le calcul de l'écotoxicité qui nécessitent l'utilisation de données provenant de tests toxicologiques effectués sur des espèces de différents écosystèmes. Ces données sont notamment des concentrations, appelées valeurs écotoxicologiques de référence, qui sont la NOEC (No Observed Effect Concentration), la LOEC (Low Observed Effect Concentration), l' $\text{EC}_{50}$  (Effective Concentration) et la  $\text{LC}_{50}$  (Lethal Concentration). La NOEC constitue la concentration la plus élevée à laquelle aucun

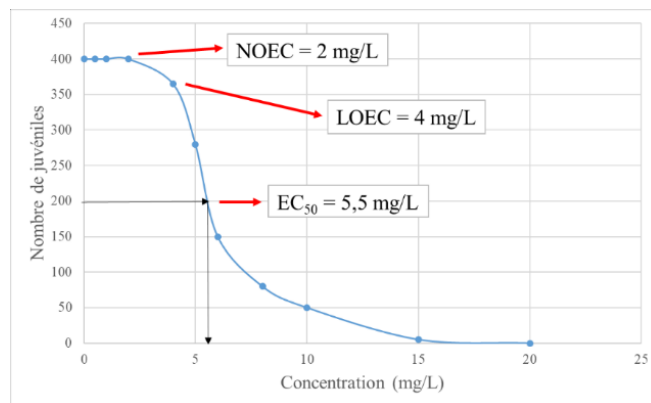


Figure 11 : Exemple théorique de la relation dose/réponse pour une concentration en métal X affectant des juvéniles de l'espèce Y

effet n'est observé et la LOEC est la concentration la plus faible à laquelle on observe un effet. L' $\text{EC}_{50}$  est la concentration effective à laquelle on observe un effet de 50 % par rapport au contrôle et la  $\text{LC}_{50}$  est une  $\text{EC}_{50}$  particulière qui concerne l'effet sur la mortalité. Ces concentrations découlent de batteries expérimentales : une espèce animale ou végétale est mise en contact avec une substance potentiellement toxique à différentes concentrations dans des conditions variables. La LOEC et la NOEC s'obtiennent directement à la suite des expérimentations, en prenant les concentrations testées sans les modifier. Cependant, l' $\text{EC}_{50}$  nécessite l'utilisation d'une courbe dose/réponse afin d'être calculée.

Dans notre étude, les  $\text{EC}_{50}$  peuvent être recherchés dans la base de données ECOTOX (ECOTOXicology knowledgebase) de l'US EPA (United States Environmental Protection Agency) pour toutes les espèces recensées dans le Rhin supérieur méridional et le GCA. ECOTOX est une base de données en accès libre<sup>50</sup> et contient un grand nombre de données référencées sur la toxicité des métaux sur les organismes aquatiques (ex : 2990 résultats pour Al et 6554 résultats pour Cr). Ainsi, les  $\text{EC}_{50}$  sont disponibles pour toutes les espèces recensées par la CIPR (Commission Internationale pour la Protection du Rhin) lors des "Programmes d'analyse biologique du Rhin" de 2012-2013 et de 2018-2019.

Les résultats des tests de toxicité chronique et aiguë en eau douce ont été considérés pour l'aluminium et le chrome. Lorsqu'il s'agissait d'un test de toxicité aiguë, la valeur de l' $\text{EC}_{50}$  a été divisée par un ACR (Acute to Chronic Ratio) de 2,8 comme préconisé pour les substances inorganiques dans la méthode AMI.<sup>30</sup> Le caractère aigu du test a été défini selon les durées d'exposition (<7 j pour les vertébrés/invertébrés/plantes ; <3 j pour les algues). Dans la base de données ECOTOX de

<sup>50</sup> ECOTOX Knowledgebase (accessed June 02, 2021)

l'US EPA, 25 valeurs d'EC<sub>50</sub> ont été trouvées pour Al (8 espèces, 4 phyla) et 47 valeurs pour Cr (6 espèces, 4 phyla). A l'heure actuelle, les calculs sont encore en cours de finalisation.

## Conclusion

Le Rhin et le GCA sont des cours d'eau impactés par des activités anthropiques. Le but de cette étude était d'analyser la part du CNPE Fessenheim dans cette pollution. L'analyse des terres rares a permis d'identifier une contamination de Gd par les effluents de stations d'épuration issu de l'acide gadopentétique <sup>27</sup>Al a montré des valeurs supérieures à C(<sup>27</sup>Al) de la nappe rhénane, la pollution peut provenir d'alumine. De fortes concentrations de <sup>11</sup>B sont présentes dans l'environnement aquatique étudié, les herbicides environnants ont contaminé le Rhin et le GCA. Les éléments métalliques suivants sont rejetés par le CNPE de Fessenheim : <sup>63</sup>Cu, <sup>60</sup>Ni, <sup>56</sup>Fe et <sup>52</sup>Cr. Avec les calculs de FE de 2018, juin-20, oct-20 et mars-21, il a été mis en évidence que l'arrêt de la centrale a permis de diminuer la contamination des cours d'eau en <sup>53</sup>Cu et en <sup>52</sup>Cr. En revanche, nos résultats montrent que pour <sup>60</sup>Ni et <sup>56</sup>Fe, le CNPE n'engendraient pas de rejets assez importants qui permettraient au facteur d'enrichissement de montrer une pollution. Mais en raison des rejets de la centrale, 10.07 kg de métaux en 2019,<sup>24</sup> il est impossible de dire que le CNPE ne pollue pas, en revanche il y a un facteur de dilution important engendré par le débit. Il peut avoir ici des effets de faibles doses. Deux éléments étudiés, <sup>59</sup>Co et <sup>238</sup>U ne présentaient pas de pollutions notables. Ensuite, le <sup>3</sup>H, produit d'activation caractéristique des centrales nucléaires, a montré que la pollution principale du GCA et du Rhin provenait des horlogeries et des hôpitaux suisses et que le CNPE de Fessenheim avait une part faible à cette pollution. Des premières perspectives de modélisation ont débuté. Les données ont besoin d'être complétées avec la concentration des éléments dans les sédiments. Les raisons sont multiples quant à leur absence de l'étude actuelle. D'une part, dans le canal il n'y a pas de sédiment à proprement dit mais plutôt de la vase, ce qui rend le prélèvement et l'étude plus complexe. D'autre part, le manque de moyen matériel n'a pas permis ces prélèvements qui nécessitent un bateau.

## Remerciements

Je remercie toute l'équipe de Radiochimie, IPHC, pour leur accueil. En particulier, je remercie Dr. Gaetana Quaranta et Dr. Maria Boltoeva pour leur

accompagnement, leur soutien et leur bienveillance.

## Bibliographie

- [1] Vörösmarty C.J., McIntyre P.B., Gessner M.O., Dudgeon D., Prusevich A., Green P., Glidden S., Bunn S.E., Sullivan C.A., Liermann C.R. and Davies P.M. Global threats to human water security and river biodiversity. *Nature* **2010**, 467, 555-561 ([DOI: 10.1038/nature09440](https://doi.org/10.1038/nature09440))
- [2] Nriagu J.O. A global assessment of natural sources of atmospheric trace metals. *Nature* **1989**, 338, 47-49 ([DOI: 10.1038/338047a0](https://doi.org/10.1038/338047a0))
- [3] Wai K.-M., Wu S., Li X., Jaffe D. A. and Perry K. D. Global Atmospheric Transport and Source-Receptor Relationships for Arsenic. *Env. Sc. & Tech.* **2016**, 50, 3714-3720 ([DOI: 10.1021/acs.est.5b05549](https://doi.org/10.1021/acs.est.5b05549))
- [4] Lancelot L., Schäfer J., Chiffolleau J.-F., Blanc G., Auger D., Renault S., Baudrimont M. and Audry S. Long-term records of cadmium and silver contamination in sediments and oysters from the Gironde fluvial-estuarine continuum – Evidence of changing silver sources. *Chemosphere* **2011**, 85, 1299-1305 ([DOI: 10.1016/j.chemosphere.2011.07.036](https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2011.07.036))
- [5] Tipping E. Humic ion-binding model VI: An improved description of the interactions of protons and metal ions with humic substances. *Aqua. Geochem.* **1998**, 4, 3-48 ([DOI: 10.1023/A:1009627214459](https://doi.org/10.1023/A:1009627214459))
- [6] Xu C., Athon M., Ho Y.F., Chang H.S., Zhang S., Kaplan D.I., Schwehr K.A., DiDonato N., Hatcher P.G. and Santschi P.H. Plutonium immobilization and re-mobilization by soil mineral and organic matter in the far-field of the Savannah River Site, USA. *Env. Sc. & Tech.* **2014**, 48, 3186-3195 ([DOI: 10.1021/es404951y](https://doi.org/10.1021/es404951y))
- [7] Ji Z.G., Hamrick J.H. and Pagenkopf J. Sediment and metals modeling in shallow river. *J. of Env. Eng.* **2002**, 128, 105-119 ([DOI: 10.1061/\(ASCE\)0733-9372\(2002\)128:2\(105\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)0733-9372(2002)128:2(105)))
- [8] Yackulic C.B., Chandler R., Zipkin E.F., Royle J.A., Nichols J.D., Campbell Grant E.H. and Veran S. Presence-only modelling using MAXENT: when can we trust the inferences? *Meth. in Ec. and Ev.* **2013**, 4, 236-243 ([DOI: 10.1111/2041-210x.12004](https://doi.org/10.1111/2041-210x.12004))
- [9] Ferrand E., Eyrolle F., Radakovitch O., Provansal M., Dufour S., Vella C., Raccasi G. and Gurriaran R. Historical levels of heavy metals and artificial radionuclides reconstructed from overbank sediment records in lower Rhône River (South-East France). *Geochim. et Cosmochim.*

2012, 82, 163-182 (DOI: [10.1016/j.gca.2011.11.023](https://doi.org/10.1016/j.gca.2011.11.023))

[10] Massoudieh A., Bombardelli F. and Ginn T. A biogeochemical model of contaminant fate and transport in river waters and sediments. *J. of Cont. Hydr.* **2010**, 112, 103-117 (DOI: [10.1016/j.jconhyd.2009.11.001](https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2009.11.001))

[11] Berg P., Rysgaard S. and Thamdrup B. Dynamic modeling of early diagenesis and nutrient cycling: a case study in an Arctic marine sediment. *Am. J. of Sc.* **2003**, 303, 905-955 (DOI: [10.2475/ajs.303.10.905](https://doi.org/10.2475/ajs.303.10.905))

[12] Van Cappellen P. and Wang Y.F. Cycling of iron and manganese in surface sediments: a general theory for the coupled transport and reaction of carbon, oxygen, nitrogen, sulfur, iron, and manganese. *Am. J. of Sc.* **1996**, 296, 197-243 (DOI: [10.2475/ajs.296.3.197](https://doi.org/10.2475/ajs.296.3.197))

[13] Boudreau B.P. A method-of-lines code for carbon and nutrient diagenesis in aquatic sediments. *Comp. & Geosc.* **1996**, 22, 479-496 (DOI: [10.1016/0098-3004\(95\)00115-8](https://doi.org/10.1016/0098-3004(95)00115-8))

[14] Schulze C., Jodicke A., Scheringer M., Margni M., Jolliet O., Hungerbühler K. and Matthies M. Life-cycle assessment comparison of different life-cycle impact assessment methods for aquatic ecotoxicity. *Env. Tox. and Chem.* **2001**, 20, 2122-2213 (DOI: [10.1002/etc.5620200936](https://doi.org/10.1002/etc.5620200936))

[15] Deng Y., Li J., Qiu M., Yang F., Zhang J. and Yuan C. Deriving Characterization Factors on Freshwater Ecotoxicity of Graphene Oxide Nanomaterial for Life Cycle Impact Assessment. *Int. J. Life Cycle Assess.* **2017**, 22, 222-236 (DOI: [10.1007/s11367-016-1151-4](https://doi.org/10.1007/s11367-016-1151-4))

[16] Rosebaum R., **2015**, [Ecotoxicity](#) (accessed May 02, 2021)

[17] Widory D., Petelet-Giraud E, Brenot A, Bronders J, Tirez K and Boeckx P. Improving the Management of Nitrate Pollution in Water by the Use of Isotope Monitoring: The  $\delta^{15}\text{N}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$  and  $\delta^{11}\text{B}$  Triptych. *Isot. in Env. and Health Studies* **2013**, 49, 29-47 (DOI: [10.1080/10256016.2012.666540](https://doi.org/10.1080/10256016.2012.666540))

[18] Middelkoop H. Heavy-Metal Pollution of the River Rhine and Meuse Floodplains in the Netherlands. *Neth. J. of Geosc.* **2000**, 79, 411-427 (DOI: [10.1017/S0016774600021910](https://doi.org/10.1017/S0016774600021910))

[19] Vega F.A. and Weng L. Speciation of Heavy Metals in River Rhine. *Water Research* **2013**, 47, 363-372 (DOI: [10.1016/j.watres.2012.10.012](https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.10.012))

[20] Le Parisien. [GCA](#) (accessed May 26, 2021)

[21] Dumielle I. and Zylberyng, D. Sur les canaux d'Alsace. Ouest-France, Rennes, **2015**. p. 35 (ISBN 978-2-7373-5876-0)

[22] EDF. [Les aménagements hydroélectriques](#) (accessed May 30, 2021)

[23] e-RIS. [Carte](#) (accessed May 30, 2021)

[24] EDF. [Rapport environnemental annuel](#), **2019** (accessed June 13, 2021)

[25] EDF. [La centrale K](#) (accessed May 30, 2021)

[26] [Carte](#) (accessed June 05, 2021)

[27] Taylor S.R. and McLennan S.M. The Geochemical Evolution of the Continental Crust. *Rev. Geophys.* **1995**, 33, 241 (DOI: [10.1029/95RG00262](https://doi.org/10.1029/95RG00262))

[28] Margni M., Rossier D., Crettaz P. and Jolliet O. Life Cycle Impact Assessment of Pesticides on Human Health and Ecosystems. *Agr., Ecos. & Env.* **2002**, 93, 379-392 (DOI: [10.1016/S0167-8809\(01\)00336-X](https://doi.org/10.1016/S0167-8809(01)00336-X))

[29] Jolliet O., Margni M., Charles R., Humbert S., Payet J., Rebitzer G. and Rosenbaum R. IMPACT 2002+: A New Life Cycle Impact Assessment Methodology. *Int. J. LCA* **2003**, 8, 324-330 (DOI: [10.1007/BF02978505](https://doi.org/10.1007/BF02978505))

[30] Payet J. Assessing toxic impacts on aquatic ecosystem in Life cycle assessment ; Thèse de Doctorat. *Ecole polytechnique fédérale de Lausanne*, **2004** untitled ([tools4env.com](http://tools4env.com))

[31] BRGM. Contribution à la caractérisation des états de référence géochimique des eaux souterraines – application de la méthodologie à la nappe du Rhin, **2003** ([Rapport](#)) (accessed June 05, 2021)

[32] Taylor S.R. and McLennan S.M. The Continental Crust: Its Composition and Evolution. *Geo. Mag.* **1985**, 122, 673-674 (DOI: [10.1017/S0016756800032167](https://doi.org/10.1017/S0016756800032167))

[33] Knappe A., Möller P., Dulski P. and Pekdeger A. Positive Gadolinium Anomaly in Surface Water and Ground Water of the Urban Area Berlin, Germany. *Geochem.* **2005**, 65, 167-189 (DOI: [10.1016/j.chemer.2004.08.004](https://doi.org/10.1016/j.chemer.2004.08.004))

[34] Shearer C.K. and Papike J.J. Is Plagioclase Removal Responsible for the Negative Eu Anomaly in the Source Regions of Mare Basalts? *Geochim. et Cosmochim.* **1989**, 53, 3331-3336 (DOI: [10.1016/0016-7037\(89\)90113-0](https://doi.org/10.1016/0016-7037(89)90113-0))

[35] Möller P. Lanthanoids as a geochemical probe and problems in lanthanoid geochemistry -- Distribution and behaviour of lanthanoids in non-magmatic phases. S.P. Sinha, **1982**, 561-616

[36] Weill D.F. and Drake M.J. Europium Anomaly in Plagioclase Feldspar: Experimental Results and Semiquantitative Model. *Science* **1973**, 180, 1059-1060 (DOI : [10.1126/science.180.4090.1059](https://doi.org/10.1126/science.180.4090.1059))

[37] Norme européenne. Qualité de l'eau. Dosage d'éléments choisis par spectroscopie d'émission optique avec plasma induit par haute fréquence (ICP-OES) (accessed April 24, 2021)

[38] Thumm A.K. *Characterization of nanovectors for radionuclides and trace elements in surface and clay porewater samples*. Master thesis. KIT Faculty of Chemistry and Biosciences, **2020**

[39] EDF. Rapport annuel environnement du CNPE de Fessenheim, **2018** ([Rapport](#))

[40] Bloundi M.K. *Etude géochimique de la lagune de Nador (Maroc oriental) : Impacts des faceturs anthropiques*. Doctorat thesis. Cotutelle Ecole et Observatoire des Sciences de la Terre and Université Mohamed V-Agdal, **2005**

[41] Norme européenne. Qualité de l'eau. Application de la spectrométrie de masse avec plasma à couplage inductif ([ICP-MS](#)) (accessed April 24, 2021)

[42] Agilent Technologies. [ICP-MS Agilent Série 7500](#) (accessed April 24, 2021)

[43] IPSN. [Fiche radionucléide](#) (accessed June 08, 2021)

[44] IRSN. [Uranium naturel](#) (accessed June 08, 2021)

[45] Eyrolle F., Lepage H., Antonelli C., Morereau A., Cossonnet C., Boyer P. and Gurriaran R. Radionuclides in Waters and Suspended Sediments in the Rhone River (France) - Current Contents, Anthropic Pressures and Trajectories. *Sc. of The Total Env.* **2020**, 723, 137873, 1-11 ([DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.137873](#))

[46] Eyrolle F., Ducros, L., Le Dizès S., Beaugelin-Seiller K., Charmasson S., Boyer P. and Cossonnet C. An Updated Review on Tritium in the Environment. *J. of Env. Rad.* **2018**, 181, 128-137 ([DOI: 10.1016/j.jenvrad.2017.11.001](#))

[47] Ducros L., Eyrolle F., Vedova C.D., Charmasson S., Leblanc M., Mayer A., Babic, M., Antonelli, C., Mourier D. and Giner F. Tritium in River Waters from French Mediterranean Catchments: Background Levels and Variability. *Sc. of The Total Env.* **2018**, 612, 672-682 ([DOI: 10.1016/j.scitotenv.2017.08.026](#))

[48] EDF. [Centrales nucléaires et environnement](#); prélèvements d'eau et rejets (accessed June 07, 2021)

[49] Saputra M.A. *Life cycle assessment of tritium in the system of the Grand Canal d'Alsace and Rhine River*. Master thesis. IMT Atlantique Bretagne-Pays de la Loire, **2019**

[50] [ECOTOX Knowledgebase](#) (accessed June 02, 2021)

## Annexe 1 : [Tableau 2](#) : données *in situ* et concentrations des anions

		mars-21	oct-20	mars-21	oct-20	mars-21	oct-20	mars-21	oct-20	mars-21	oct-20	mars-21	oct-20	mars-21	oct-20
distance e/CNPE (km)															
T (°C)		7,8	8,3	8,5	8,3	8,3	8,3	8,5	8,4	8,4	8,5	8,5	8,5	8,4	8,4
pH		8,5	8,5	8,8	8,8	8,8	8,8	8,5	8,8	8,5	8,8	8,8	8,5	8,4	8,4
Conductivité (µS)		364	314	350	301	342	300	342	305	342	298	348	298	352	305
DO (% de saturation)		74,3	77,4	85	88,2	88,2	85,1	70,2	79,7	80,3	76,6	75,5	64,3	74,4	74,4
Fluorures (mg/L)		0,18	0,14	0,199	0,15	0,202	0,155	0,184	0,186	0,14	0,202	0,14	0,14	0,14	0,14
Chlorures (mg/L)		26,17	21,37	21,37	21,3	21,3	17,27	22,13	23,6	31,5	31,5	31,5	31,5	39,46	26,919
Nitrates (mg/L)		9,81	9,2	9,2	8,55	8,55	6,81	8,77	10,6	9,67	9,67	9,67	6,34	8,84	8,178
Sulfates (mg/L)		4,73	4,65	4,65	4,57	4,57	4,25	4,31	4,79	6,34	6,34	6,34	5,6	5,6	4,87
		43,54	37,13	37,13	35,68	35,68	28,77	36,26	37,25	37,41	37,41	37,41	35,84	29,58	29,58
		30	29,1	29,1	29,2	29,2	28,7	29	29,4	30	30	30	29,5	26,3	26,3
		29,1	29,1	29,1	29,2	29,2	29,1	29,2	29,1	29,1	29,1	29,1	29,1	29,1	29,1
		28,8	29	29	28,8	28,8	28,8	28,8	28,8	28,8	28,8	28,8	28,8	28,8	28,8
		29,1	29,1	29,1	29,1	29,1	29,1	29,1	29,1	29,1	29,1	29,1	29,1	29,1	29,1

## Annexes

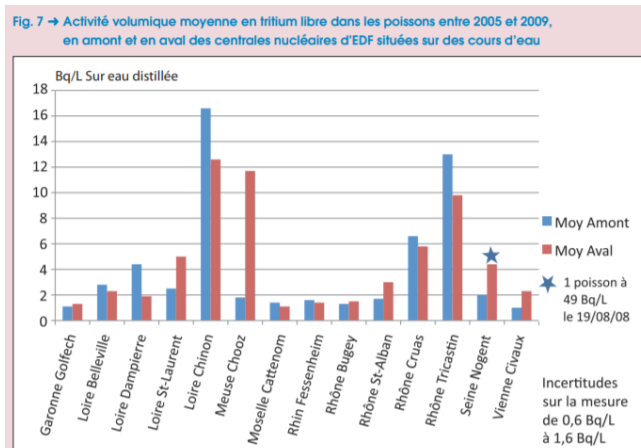
**Annexe 2 (1/2) : Tableau 3 :** calculs des FE en juin-20, oct-20 et mars-21. -: données non disponibles (les concentrations de juin-20 proviennent du rapport d'Aline Thumm)<sup>38</sup>

	juin-20	oct-20	mars-21	juin-20	oct-20	mars-21	juin-20	oct-20	mars-21	juin-20	oct-20	mars-21	juin-20	oct-20	mars-21
	FE(B)	FE(B)	FE(B)	FE(Cr)	FE(Cr)	FE(Cr)	FE(Cu)	FE(Cu)	FE(Cu)	FE(Fe)	FE(Fe)	FE(Fe)	FE(Ni)	FE(Ni)	FE(Ni)
JR20	-	1,82	1,54	-	0,05	0,10	-	0,87	0,33	-	0,09	0,06	-	0,12	0,07
JR15	-	1,15	0,49	-	0,40	0,10	-	0,26	0,41	-	0,04	0,09	-	0,08	0,08
JR13	-	1,43	1,31	-	0,06	0,07	-	0,20	0,36	-	0,03	0,05	-	0,06	0,07
JR05	2,45	1,44	1,03	4,85	0,05	0,07	2,42	0,99	0,58	0,21	0,07	0,06	0,55	0,12	0,11
JR23	-	1,33	1,57	-	-	0,04	-	0,46	0,56	-	0,06	0,07	-	0,12	0,12
JR11	2,65	2,31	1,46	5,59	-	0,13	2,62	0,38	0,66	0,21	0,08	0,09	0,6	0,15	0,1
JR21	-	2,06	2,00	-	0,04	0,11	-	0,69	0,46	-	0,08	0,07	-	0,16	0,08
JR09	4,44	0,81	2,23	7,75	0,03	0,09	4,12	0,52	0,22	0,36	0,09	0,04	0,94	0,1	0,04
JR01	-	1,42	0,78	-	0,06	0,15	-	1,29	1,34	-	0,1	0,05	-	0,13	0,09
JR03	-	0,97	0,49	-	0,03	0,10	-	0,17	0,43	-	0,09	0,07	-	0,03	0,07
JR06	-	1,15	1,23	-	-	0,07	-	0,24	0,53	-	0,11	0,07	-	0,1	0,11
JR14	-	0,25	0,36	-	0,04	0,11	-	0,50	0,17	-	0,06	0,11	-	0,07	0,02
JR12	-	0,69	0,64	-	0,01	0,08	-	1,06	0,22	-	0,1	0,11	-	0,18	0,03
JR04	2,16	1,44	1,09	4,03	-	0,07	2,40	6,62	0,52	0,19	0,1	0,07	0,61	-	0,11
JR22	-	1,02	0,91	-	0,05	0,07	-	0,47	0,29	-	0,07	0,06	-	0,05	0,06
JR10 (CNPE)	2,16	0,88	0,85	4,03	0,06	0,08	2,14	0,18	0,44	0,18	0,04	0,14	0,49	0,05	0,06
JR24	-	1,23	1,51	-	0,01	0,07	-	0,37	0,41	-	0,07	0,07	-	0,07	0,07
JR08	2,25	1,59	2,47	4,19	-	0,07	2,50	0,31	0,57	0,19	0,1	0,08	0,64	0,14	0,09
JR02	-	1,02	0,52	-	0,03	0,10	-	0,29	0,4	-	0,14	0,05	-	-	0,08

**Annexe 2 (2/2) : Tableau 4 :** calculs des FE à JR10 en 2018, en juin-20, oct-20 et mars-21. (les concentrations de juin-20 proviennent du rapport d'Aline Thumm<sup>38</sup> et celles de 2018, du rapport EDF 2018<sup>39</sup>)

à JR10	FE(Cr)	FE(Cu)	FE(Fe)	FE(Ni)
janv-18	174,42	17,36	0,74	7,97
févr-18	13,42	1,34	0,09	0,61
mars-18	9,69	0,96	0,06	0,44
avr-18	15,86	1,58	0,08	0,72
mai-18	9,43	0,94	0,05	0,43
juin-18	0,13	0,02	0,05	0,01
juil-18	14,53	1,45	0,06	0,66
août-18	17,44	1,74	0,07	0,80
sept-18	17,44	1,74	0,07	0,80
oct-18	17,44	1,74	0,07	0,80
nov-18	17,44	1,74	0,01	0,80
déc-18	0,78	0,08	0,08	0,04
juin-20	4,03	2,14	0,18	0,49
oct-20	0,06	0,18	0,04	0,05
mars-21	0,08	0,44	0,14	0,06

**Annexe 3 : Figure 12 :** Histogramme issu du rapport EDF Centrales nucléaires et environnement<sup>48</sup>





## **Abstract**

Using ICP-AES and ICP-MS, several elements were analyzed in water samples collected at 19 samples points from Rhine River and Grand Canal d'Alsace (Haut-Rhin, France). It was to assess the impact of the closure of the Fessenheim Nuclear Power Plant (FNPP) on the water quality in this aquatic environment. Rare earth analysis showed Gd contamination from wastewater treatment plant effluents. The enrichment factor showed anthropogenic pollution inputs for  $^{52}\text{Cr}$  and  $^{63}\text{Cu}$  before the FNPP closure, showing its environmental impact.  $^{56}\text{Fe}$ ,  $^{59}\text{Co}$ ,  $^{60}\text{Ni}$ , and  $^{238}\text{U}$  have lower concentrations than the values of the Rhine geochemical background.  $^{11}\text{B}$  and  $^{27}\text{Al}$  have heavily contaminated the aquatic environment (from surrounding herbicides and alumina used in insulation).  $^3\text{H}$ , analyzed by liquid scintillation, came from Swiss watchmakers and hospitals and the FNPP had a small impact in this pollution.