



Ministère de l'Economie,
des Finances et
de l'Industrie

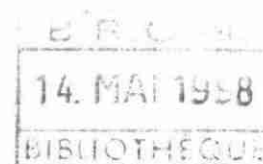


DOCUMENT PUBLIC
DROIT DE RÉSERVE 10 ANS

*Anomalie des teneurs en plomb
dans les alluvions et les eaux souterraines
du cône de déjection de la Thur (Haut-Rhin)*

Etude réalisée dans le cadre des actions de Service public du BRGM 97-D-634

janvier 1998
R 39891





Ministère de l'Economie,
des Finances et
de l'Industrie



DOCUMENT PUBLIC
DROIT DE RÉSERVE 10 ANS

*Anomalie des teneurs en plomb
dans les alluvions et les eaux souterraines
du cône de déjection de la Thur (Haut-Rhin)*

Etude réalisée dans le cadre des actions de Service public du BRGM 97-D-634

janvier 1998
R 39891



Mots clés : Haut-Rhin, Wittelsheim, Thur, Alluvions, Plomb, Pollution sols, Nappe.

En bibliographie, ce rapport sera cité de la façon suivante :

BRGM (1998) - Anomalie des teneurs en plomb dans les alluvions et les eaux souterraines du cône de déjection de la Thur (Haut-Rhin). 18 p., 2 fig.

© BRGM, 1998, ce document ne peut être reproduit en totalité ou en partie sans l'autorisation expresse du BRGM.

Synthèse

Un audit environnemental de l'usine "bicarbonate" des Mines Domaniales de Potasse d'Alsace, implantée à Wittelsheim (68), a été réalisé par le bureau d'étude Gemmes. Il a montré des teneurs anormales en plomb dans les sols et dans les eaux souterraines qui ne paraissaient pas liées à l'activité du site. Dans le cadre d'une action d'appui à la police de l'eau, la DRIRE a sollicité le concours du BRGM pour éclaircir l'origine et si possible la source potentielle de cette pollution.

Certaines eaux de surface ou de nappe phréatique peuvent contenir naturellement des concentrations de 0,2 à 0,6 mg/l de plomb provenant de l'altération de minerais plombeux contenus dans les sols. Elles peuvent également être polluées par les rejets d'eaux usées de certaines usines ou par l'action de l'eau sur des canalisations en plomb.

Le plomb ne reste pas toujours en solution dans les eaux, sa solubilité est principalement liée au pH ; différents degrés de solubilité se présentent en fonction des sels rencontrés. De plus l'oxyde de plomb a un caractère chimique **amphotère** qui lui confère deux domaines de solubilité de part et d'autre d'une plage de pH de 5,5 à 7,5.

Le site de l'usine de traitement de la potasse de Wittelsheim correspond géologiquement au domaine des formations alluvionnaires d'environ 20-25 m d'épaisseur relevant des dépôts du cône alluvial de la Thur dans son débouché dans la plaine rhénane. Ces alluvions sont le siège d'une nappe phréatique dont le toit se situe vers 4 à 5 m de profondeur.

Environ 7 km en amont vers Vieux-Thann, les terrils de l'Ochsenfeld, dépôts de lagunage des résidus des industries chimiques de la Société Rhône-Poulenc - Thann et Mulhouse sont un autre pôle de présence de plomb dans les eaux souterraines. Les principaux déchets envoyés sur ce site étaient des titanogypses et des résidus d'électrolyse qui ont entraîné une pollution de la nappe par le sulfate de fer et le mercure, associée à une **acidification des eaux**.

Sur le site de l'usine de Wittelsheim le pH élevé est favorable à la mobilisation du plomb qui à défaut de provenir de l'usine pouvait préexister dans les sols. Un transfert du plomb per descensum des sols vers la nappe, sous l'action des eaux infiltrées rencontrant un **milieu basique** est parfaitement plausible, la concentration atteint environ 500 µg/l.

Par contre, sur les terrils de l'Ochsenfeld ce sont les conditions d'**acidité** des rejets qui ont entraîné la dissolution du plomb qui se trouverait en dépôts localisés ou dispersés dans les alluvions. Celles-ci sont issues d'un massif montagneux à fond géochimique accentué en plomb. Leur transport dans la nappe vers l'aval a pu se faire tant que le pH le permettait, les teneurs observées décroissant de 500 à moins de 50 µg/l.

Dans ce deuxième cas il n'est pas exclus qu'un apport anthropique se soit ajouté à un état naturel. En effet, les usines chimiques de Thann produisaient par le passé des composés du plomb, mais elles étaient surtout équipées de chambres de plomb pour la fabrication de l'acide sulfurique. Introduit au 19ème siècle ce procédé était en usage jusque vers les années 1960 ; des résidus de ce plomb auraient pu être mis sur les terrils qui commençaient à être créés vers cette période.

Afin de valider ces hypothèses et mieux cerner l'origine du plomb dans les eaux souterraines de la région de Thann-Wittelsheim une étude géochimique détaillée des eaux souterraines serait nécessaire.

Sommaire

Synthèse.....	3
Sommaire	5
Introduction	7
1. Le plomb dans les eaux	9
2. Situation et contexte général	11
3. Les anomalies constatées.....	13
4. Les extensions et les origines	14
a) Le site de l'usine de bicarbonate.....	14
b) La proximité amont.....	14
c) Les terrils de l'Ochsenfeld	14
4. Conclusions et recommandations	17

LISTE DES FIGURES

Figure 1 : Plan de situation à 1/25 000.....	10
Figure 2 : Les anomalies en plomb du site de l'usine de bicarbonate des MDPA.....	12

ANNEXE

Annexe 1 : Teneur en plomb. Inventaire minier du massif vosgien

Introduction

Un audit environnemental de l'usine "bicarbonate" des Mines Domaniales de Potasse d'Alsace, implantée à Wittelsheim (68) a été réalisé par le bureau d'étude Gemmes. Il a montré des teneurs anormales en plomb qui ne paraissaient pas liées à l'activité du site tant dans les sols que dans les eaux souterraines sous le site de l'usine.

La DRIRE a sollicité le concours du BRGM, dans le cadre d'une action d'appui à la police de l'eau (fiche-programme Service public 97-D-634), pour éclaircir l'origine et si possible la source potentielle de cette pollution.

1. Le plomb dans les eaux

Les concentrations dans les eaux naturelles, **hors pollution**, sont généralement inférieures à un seuil analytique de 2 µg/l ou même 1 µg/l y compris dans des zones à sols riches en plomb ; toutefois, ceci dans des contextes carbonatés à pH neutre ou des contextes granitiques à pH peu acide (5,5 à 6), domaines où le plomb est considéré comme peu ou pas soluble. Car l'oxyde de plomb a un **comportement chimique amphotère**, il peut jouer le rôle de base ou d'anhydrite acide. Ceci lui confère, en particulier, **deux domaines de solubilité dans l'eau** : de part et d'autre d'une plage de pH allant de 5,5 à 7,5 environ.

Le plomb ne reste pas toujours en solution dans les eaux, sa solubilité est principalement liée au pH ; des sels du type acétate et chlorures sont très solubles alors que les carbonates, hydroxydes et sulfates sont insolubles ou peu solubles.

Certaines eaux de surface ou de nappe peuvent contenir "géologiquement" des concentrations de 0,2 à 0,6 mg/l de plomb dérivant de l'altération de minerais plombeux contenus dans les sols.

Toutefois, la présence de plomb dans les eaux est généralement due à des rejets d'eaux usées ou à l'action de l'eau sur des canalisations en plomb.

Les rejets d'eaux usées contenant du plomb proviennent principalement :

- des industries d'extraction et de traitement des minerais de plomb,
- des fabriques de poudre et d'explosifs, dont les eaux résiduelles peuvent contenir du nitrate de plomb,
- des fabriques de colorants : minium, céruse,
- des fabriques de plomb tétraéthyle qui est utilisé dans les essences.

Les eaux résiduelles de ces usines contiennent du plomb ou de l'oxyde de plomb, souvent à des concentrations très importantes qui nécessitent un traitement avant leur rejet dans le milieu naturel.

Le plomb dans les eaux peut aussi résulter de la dissolution du plomb des canalisations par les eaux agressives. Ce sont généralement des eaux peu minéralisées et légèrement acides (pH voisin de 6) provenant de régions granitiques.

La valeur guide OMS des teneurs de limite de qualité dans les eaux est de 10 µg/. La limite de qualité en France est pour le moment 50 µg/l de plomb.

En effet, pour l'homme, le plomb est un élément toxique à effet cumulatif. Les intoxications (saturnisme) affectent le squelette et le système nerveux central.



2. Situation et contexte général

Le site de l'usine de traitement de la potasse se trouve sur le carreau de la Mine Amélie à Wittelsheim, soit à l'entrée du Bassin Potassique.

Ce secteur correspond géologiquement au domaine des alluvions de bordure d'origine vosgienne venant interférer avec celles de la plaine rhénane. Les formations alluvionnaires d'environ 20-25 m d'épaisseur relèvent des dépôts du cône alluvial de la Thur. Ce dernier se développe en delta à partir du débouché de la rivière dans la plaine à hauteur de Thann et Vieux-Thann (figure 1).

Dans les vallées montagneuses au sein des roches cristallines les alluvions sont limitées à celles de l'accompagnement des rivières.

En 1980 une analyse des fonds géochimiques (*) a montré des anomalies statistiques de présence de métaux tels que plomb, zinc et cuivre en particulier. Avec la présence d'anciens filons et mines de plomb, dans la vallée du Steinbach, on signale une pollution minière de plomb (1 000 à 2 500 ppm).

Globalement le plomb est bien représenté dans les sols du bassin de la Thur, la valeur anomalique maximale naturelle de 280 ppm apparaît dans plusieurs secteurs sur un fond géochimique à environ 60 ppm. Ces données sont confirmées par l'inventaire minier du massif vosgien (annexe 1).

La nappe développée dans les alluvions s'écoule depuis Vieux-Thann avec un gradient de 8 ‰ vers l'Est. Cette direction s'infléchit graduellement vers l'est-nord-est en accompagnement de l'écoulement de la Thur. La transmissivité de l'aquifère se situe vers 3.10^{-3} m²/s. L'étude Gemmes mentionne une dualité de la nappe de part et d'autre d'un horizon étanche vers 10 m. De plus des changements de direction d'écoulement de la nappe (de juin 1996 à mars 1997) sont signalés, ils seraient en liaison avec les prélèvements d'eau des puits industriels des MDPA de la mine Amélie. Le toit de la nappe se trouve vers 4 à 5 m de profondeur, elle affleure dans les différentes gravières situées au Sud de Cernay.

Vers Vieux-Thann se trouvent les terrils de l'Ochsenfeld, dépôts de lagunage des résidus des industries chimiques de la Société Rhône-Poulenc - Thann et Mulhouse. Les principaux déchets envoyés sur ce site étaient des titanogypses et des résidus d'électrolyse qui ont entraîné une pollution de la nappe par le sulfate de fer et le mercure, associée à une **acidification des eaux**.

(*) Etablissement Public Régional - Etude des fonds naturels en éléments traces des bassins versants de la Thur et de la Doller. Note de synthèse. 26 août 1980. BRGM-SGAL.

Teneurs en plomb - Cônes de déjection de la Thur

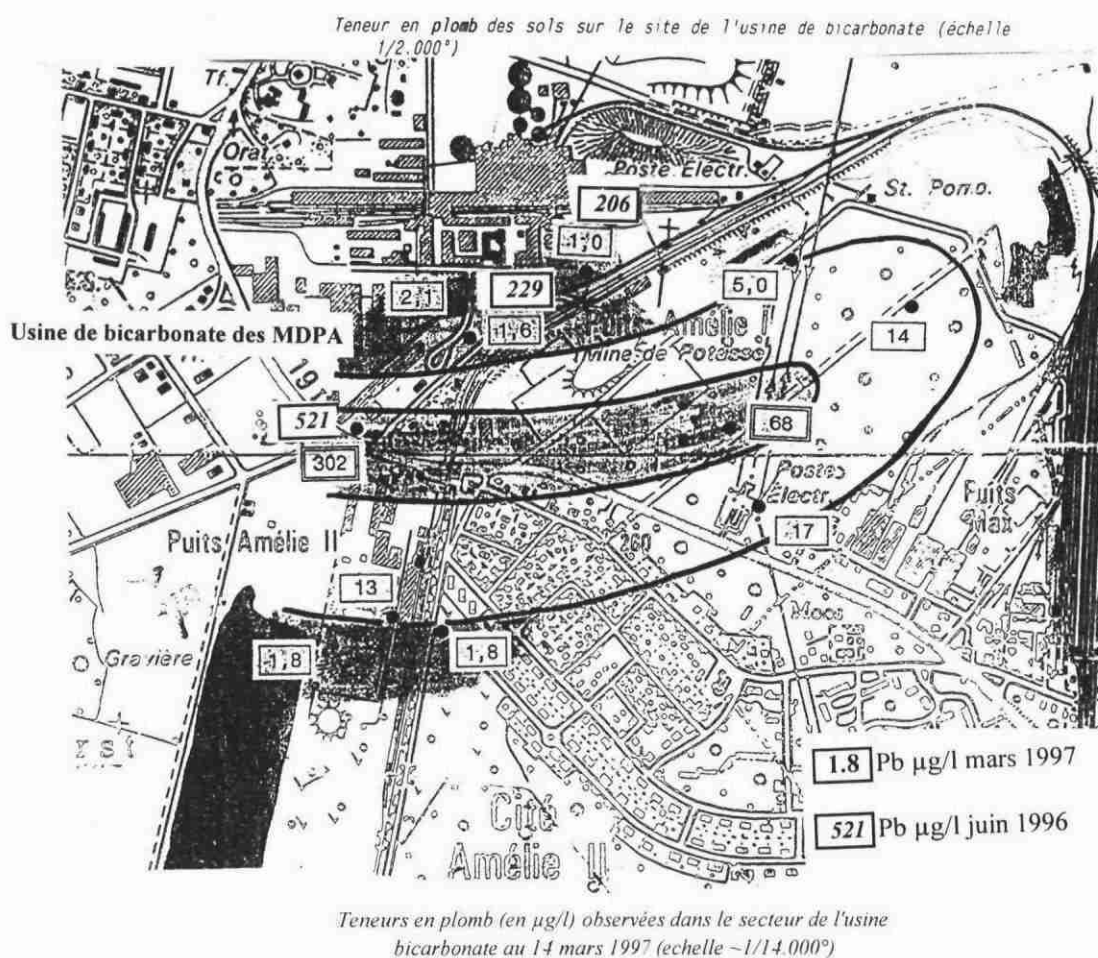
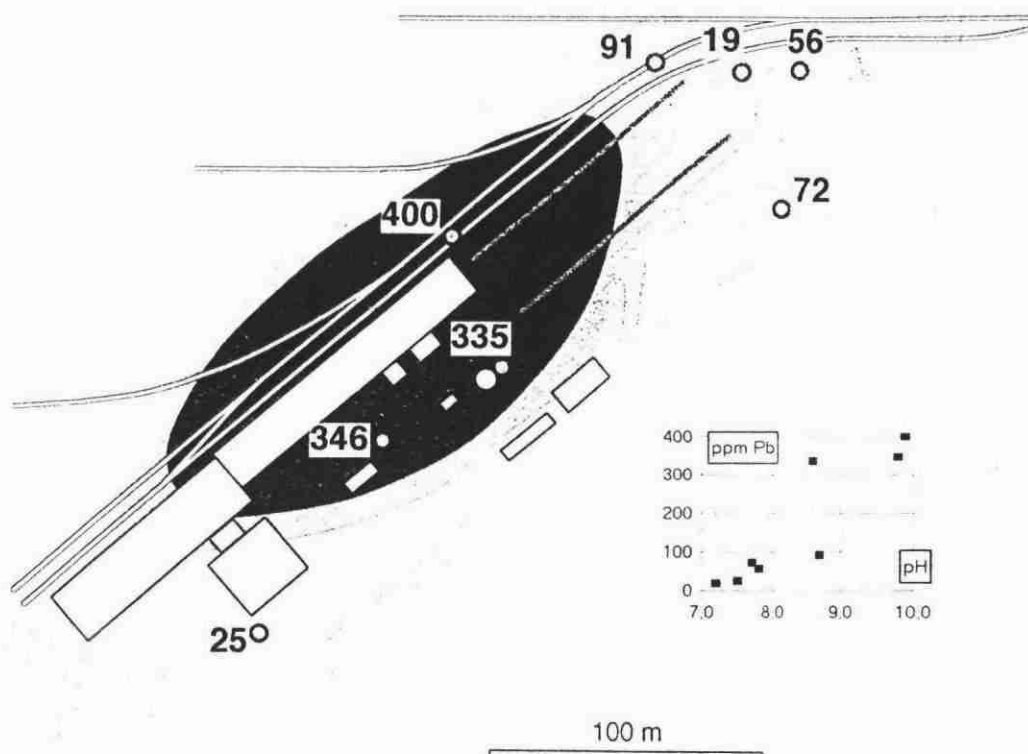


Figure 2 : Les anomalies en plomb du site de l'usine de bicarbonate des MDPA

3. Les anomalies constatées

L'étude réalisée à l'occasion de l'audit environnemental de l'usine de bicarbonate de potassium des MDPA à Wittelsheim a montré de fortes teneurs en plomb dans le milieu environnant.

Dans les sols sur le site de l'usine on observe des concentrations de 330 à 400 ppm de plomb, accompagné des métaux Cd, Hg, Zn et Cu à des teneurs plus élevées que la normale mais non alarmantes. Les autres échantillons analysés, au Nord-Est du site (figure 2), présentent des teneurs inférieures à 100 ppm.

En matière de pollution des sols le seuil d'intervention actuellement admis pour le plomb est de 530 ppm (valeur I de définition de source-sol des Pays Bas, d'après la Gestion des Sites (potentiellement) Pollués version juin 1997. Ministère de l'Environnement - BRGM). Le pH des échantillons de sols à plomb est très basique et il varie entre 8,6 et 9,9. Ceci est normal avec l'usine de bicarbonate sus-jacente.

Dans les eaux souterraines qui apparaissent à partir de 5,5 m de profondeur par rapport au terrain naturel, le plomb a été identifié et dosé le 12 juin 1996 (figure 2) avec les teneurs suivantes :

- 521 µg/l dans la partie à l'amont de l'usine
- 206 et 259 µg/l dans la partie à l'aval de l'usine.

Le pH reste inférieur à 7 (en mesure de laboratoire) ; par ailleurs on a noté une augmentation de la minéralisation totale des eaux à l'aval sous l'influence de l'usine. Le plomb par contre a diminué d'amont en aval.

Les métaux lourds Zn, Cu, Mg accompagnent le plomb par quelques écarts de teneurs par rapport à un fond géochimique.

Mais c'est surtout les importantes concentrations en fer et manganèse, plus élevées à l'amont, qui doivent être mentionnées. Ces différents métaux se présentent sous forme dissoute. Ceci est le reflet des conditions d'oxydo-réduction et du pH de la nappe ou de leur variation relative.

Une seconde intervention a eu lieu le 14 mars 1997 et le bureau d'étude a noté :

- des diminutions des teneurs en plomb ; en particulier si elles restaient élevées à l'amont (302 µg/l), elles chutaient à environ 2 µg/l ou disparaissaient dans les deux points à l'aval ;
- un contrôle piézométrique sur un réseau plus élargi que la seule utilisation des trois piézomètres de l'usine montrerait un écoulement plus vers l'Est qu'en juin ; le point pollué restant toujours à l'amont de l'usine.

4. Les extensions et les origines

a) Le site de l'usine de bicarbonate

Dans l'étude d'impact les questions sur l'origine de cette contamination ont été posées.

Les fortes concentrations en plomb dans les sols n'ont pas eu d'explication quant à leur origine. Ni un apport par les poussières de l'usine, ni le lessivage des carburants des routes n'ont pu provoquer une telle accumulation qui a été quantifiée à 3 tonnes de plomb sur la zone contaminée. Cette masse correspondrait à plus de 1,5 Mt de bicarbonates à 2 g/t de plomb, produits par l'usine ; cette quantité équivaut à plus de deux fois la production totale du site.

Il convient de mentionner que le pH élevé est favorable à la mobilisation du plomb qui à défaut de provenir de l'usine pouvait préexister dans les sols.

En ce qui concerne la pollution des eaux souterraines, le fait que la teneur la plus élevée se situait à l'entrée du site, a orienté la recherche de l'origine vers les implantations industrielles directement à l'amont. En effet, comme pour les sols une origine sur le site de l'usine même était exclue. Toutefois, un transfert du plomb per descensum des sols vers la nappe, sous l'action des eaux infiltrées généralement à pH basique, n'est pas à écarter.

b) La proximité amont

Une enquête rapide réalisée par la DRIRE n'a pas permis de montrer une origine du plomb dans les installations industrielles situées à l'amont immédiat de l'usine.

En effet, dans la zone industrielle de Wittelsheim, aménagée seulement depuis 1973, les activités sont essentiellement liées à la démolition (Société Ferrari), à la chaudronnerie (Sociétés SNIG et E.S.T.) ; aux anciennes scieries (ARBOIS) et à une serrurerie (Sté Bitschine). La gravière d'exploitation des alluvions et de centrale à béton (MICHEL) ainsi qu'une récente déchetterie (DDAF) complètent cet inventaire. L'origine potentielle d'une pollution en plomb n'a pas été identifiée, néanmoins il conviendrait de contrôler la nappe directement à l'aval de ces installations.

c) Les terrils de l'Ochsenfeld

Plus en amont, à environ 7 km, se situent les terrils de l'Ochsenfeld, ces dépôts d'effluents acides résultent des activités des fabrications des usines chimiques Rhône-Poulenc - Thann et Mulhouse de **Thann** (figure 1).

Ce stockage de déchets est contrôlé et surveillé, en particulier la qualité des eaux souterraines est régulièrement suivie par un réseau de piézomètres.

Lors d'une campagne de mesures en 1978 des différents paramètres chimiques des eaux régulièrement suivis mais également des métaux (Zn, Cr, Cu, Cd et Pb) des teneurs significatives en plomb apparaissaient. Leur répartition est illustrée sur la figure 1.

- près des stockages des teneurs de 150 à 550 $\mu\text{g/l}$ se centrant dans des zones à plus de 50 $\mu\text{g/l}$, le pH de l'eau étant inférieur à 5 ;
- en s'éloignant on trouve encore quelques points singuliers à plus de 50 $\mu\text{g/l}$ dans une large zone de la nappe où les teneurs sont supérieures à 5 $\mu\text{g/l}$, le pH augmentant à 6 et plus.

Des échantillons d'alluvions ont été prélevés et analysés vers la même période sur le site des dépôts et dans le voisinage immédiat (gravières). D'une faible teneur en argile, les échantillons près du site montraient les plus importantes teneurs en fer, titane et des enrichissements en St, Cu et Sn. Le plomb n'était pas très significatif mais affichait néanmoins des valeurs dispersées entre 60 et 189 ppm.

Au niveau des terrils deux sources potentielles de plomb pourraient être à l'origine de sa présence dans la nappe :

- Le plomb serait présent dans les alluvions de la Thur et ce sont les rejets acides qui ont entraîné sa dissolution et partiellement son transfert souterrain mais seulement tant que le pH était favorable à son maintien en solution. Ce phénomène a été étudié en 1983 (BRGM 83 SGN 890 ALS) pour les précipités du fer et du manganèse dans la nappe. Ils étaient gouvernés par les équilibres des solutions de sels en fonction de leur oxydoréduction et du pH des milieux, paramètres liés aux conditions des dépôts des rejets de l'usine.

Comme ordre de grandeur on peut citer qu'un flux de 15 à 20 kg/an (correspondant à la mobilisation de 50 $\mu\text{g/l}$ de plomb dans les conditions d'écoulement de la nappe sur un front de 400 m) pourrait être produit par la dissolution (à environ 5 %) du plomb contenu dans 4 000 m³ d'alluvions. La concentration en plomb des alluvions (50 à 75 ppm) est susceptible de produire un tel flux annuel par dissolution de 5 % de la masse de plomb totale.

- Le plomb aurait été apporté avec les résidus chimiques de l'usine de Thann, en particulier les effluents sulfatés fortement acides. Mais sous réserves de confirmation il n'est pas associé aux matières premières actuellement mises en oeuvre dans les ateliers.

Néanmoins, au 19e siècle quelques sels de plomb (nitrate, acétate, ...) étaient fabriqués sur le site de Thann, mais en relativement faible quantité. Le plomb intervenait surtout dans les process de fabrication de l'acide sulfurique dans les **chambres de plomb** qui étaient d'immenses caisses rectangulaires, de 20 à 30 m de longueur et aux parois de plomb. Toutefois, l'usage de ces chambres de plomb diminuait vers les années 1950 et cessait vers 1962 avec le démarrage de l'atelier de sulfuration par contact.

C'est d'ailleurs vers cette période que l'activité de l'usine de neutralisation et le stockage des résidus sur le site de l'Ochsenfeld ont commencé. Donc en principe, si on se réfère aux différentes dates indiquées ci-dessus, le site n'aurait pas connu le dépôt de produits qui avaient été associés aux chambres de plomb.

Dans le système de dépollution en place sur ce site les eaux sont arrêtées par une paroi et sont rejetées dans la Thur. L'analyse effectuée sur ce rejet a montré en 1996 une teneur en plomb de 50 µg/l.

Comme dans le cas d'une origine du plomb dans les alluvions, l'élément reste en solution tant que les conditions acides demeurent.

4. Conclusions et recommandations

Compte tenu des éléments concernant la présence de plomb dans les sols et la nappe du cône de déjection de la Thur, deux hypothèses quant à son origine et sa diffusion peuvent être avancées.

Premièrement le plomb existerait à l'état naturel dans les alluvions de la Thur qui ont leur origine géologique dans le massif vosgien, il pourrait même être déposé en placers. Certains niveaux d'alluvions plus sableuses seraient ainsi enrichis en plomb.

Au niveau des terrils de l'Ochsenfeld, dépôts des résidus des industries chimiques de Thann, les effluents acides (à pH inférieur à 5) dissolvent le plomb en s'infiltrant dans le sous sol. C'est sous la forme dissoute que le plomb se propage ensuite vers l'aval dans la nappe.

Néanmoins, cette propagation est arrêtée par le dispositif de dépollution mis en place par ailleurs, paroi étanche et pompages de la nappe. En cas de franchissement de cette barrière hydraulique, en particulier dans le passé, le plomb reprécipite lorsque les eaux retrouvent un pH de 6 à 7,5 environ qui est le domaine de non-solubilité de l'oxyde de plomb amphotère.

Au niveau de l'usine de bicarbonate de potassium des MDPA à Wittelsheim, le plomb est également présent dans les sols et les alluvions sèches et saturées. Toutefois ce sont les pH basiques (résultant de l'activité de l'usine) qui accompagnent les sels de plomb. Dans ces conditions ils peuvent également être dissous par les eaux d'infiltration qui les entraînent vers la nappe.

Deuxièmement le plomb aurait été apporté sur les dépôts de l'Ochsenfeld avec les résidus solides ou liquides ; il se serait ensuite infiltré (éventuellement après dissolution) avec les effluents acides et l'on retrouve ensuite les mêmes processus d'extension dans la nappe contrôlés par le pH.

Les deux origines potentielles peuvent avoir joué en même temps, un apport anthropique se greffant sur une présence naturelle et géologique du plomb.

Pour l'instant en ce qui concerne le secteur de Wittelsheim aucun élément, en l'état actuel de nos connaissances, ne permet de s'orienter vers une introduction anthropique de plomb vers le milieu naturel.

Afin de valider éventuellement ces hypothèses et mieux cerner l'origine du plomb dans les eaux souterraines de la région de Thann-Wittelsheim il serait nécessaire d'entreprendre une étude géochimique détaillée des eaux souterraines.

Cette étude devrait être naturellement basée sur des prélèvements avec mesures des paramètres **in situ** (oxydoréduction, pH, température, conductivité) afin de reconnaître

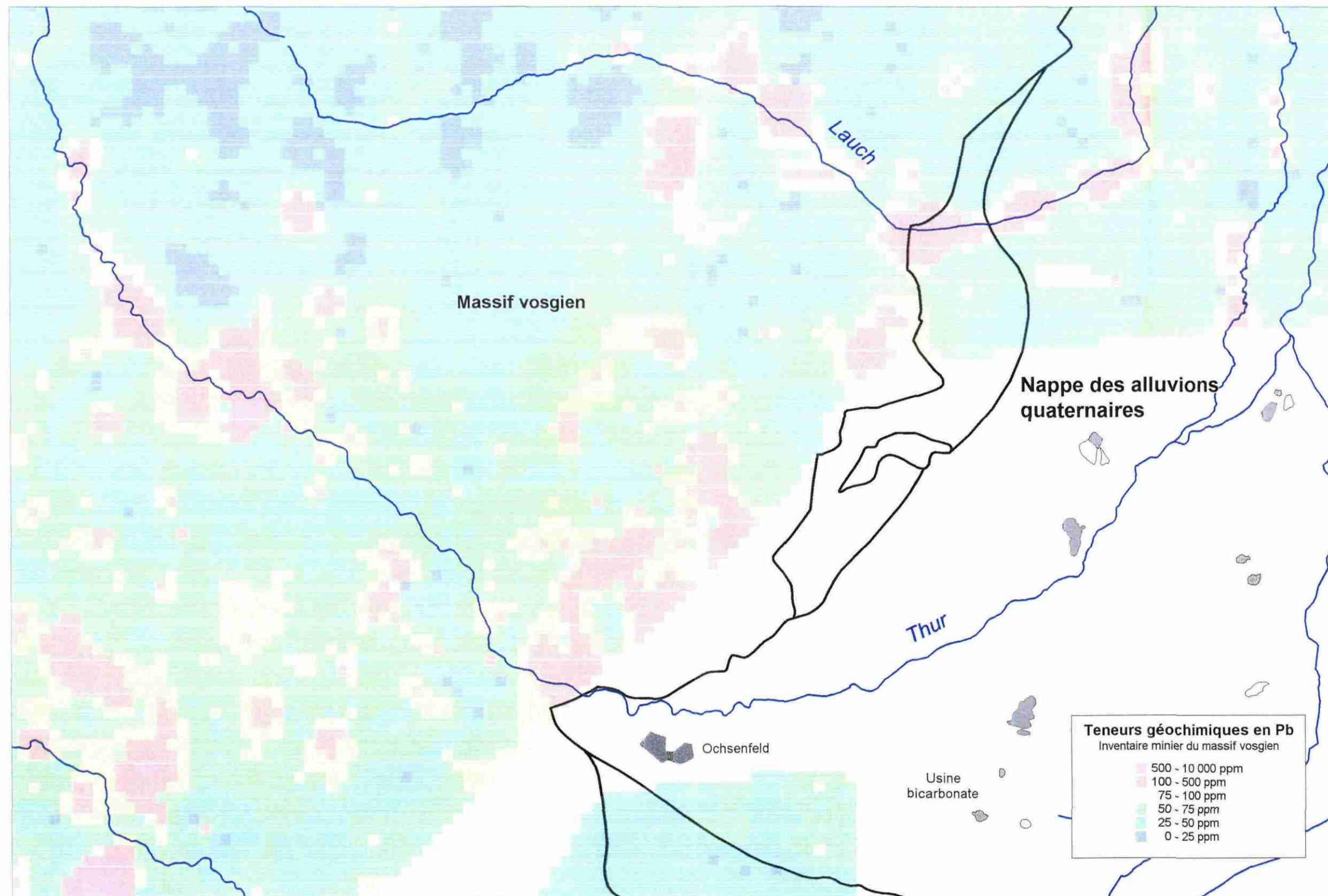
les conditions physico-chimiques des eaux dans le milieu souterrain, et des analyses en laboratoire (plomb et accompagnateurs, isotopes).

Les points et zones d'investigation seraient :

- les piézomètres cernant l'usine de bicarbonate,
- les piézomètres et autres ouvrages du réseau de Rhône-Poulenc - Thann et Mulhouse, inclus les gravières à l'aval du site de l'Ochsenfeld et de la Croisière de Cernay.
- des piézomètres à créer dans la zone industrielle de Wittelsheim et éventuellement en amont.

Des prélèvements sélectifs des eaux en fonction des pénétrations des ouvrages dans la nappe et des différentes profondeurs atteintes par les sondages seraient également utiles à la compréhension du phénomène.

Teneur en plomb
Inventaire minier du massif vosgien



BRGM
Service Géologique Régional Alsace
15, rue du Tanin - Lingolsheim -BP 177- 67834 Tanneries Cedex France
Tél. (33) 03.88.77.48.90