



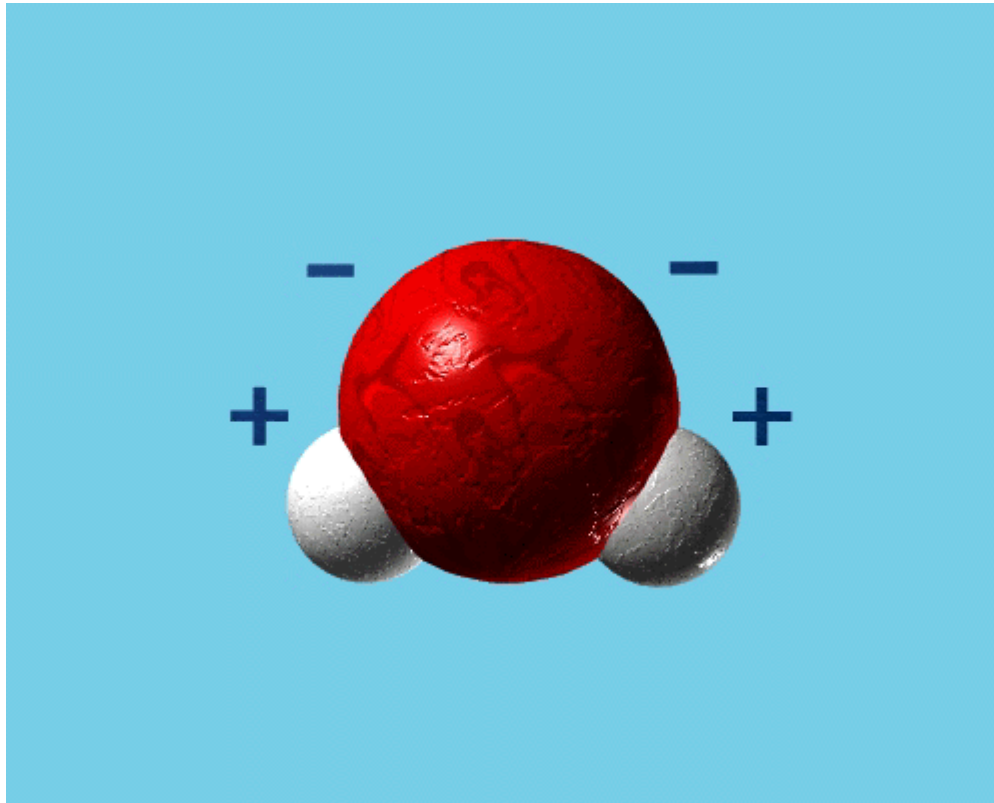
CHIMIE DES EAUX DOUCES

origine naturelle et pollution

Marie-Dominique Loÿe
Ceres-Erti

La molécule d'eau :

des propriétés extraordinaires



Molécule polaire

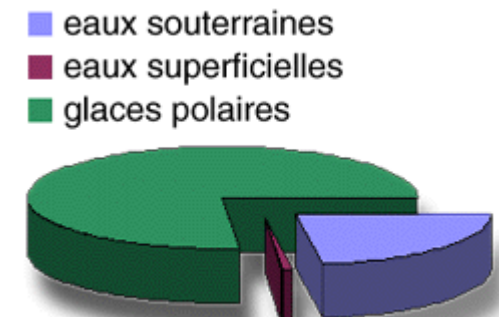
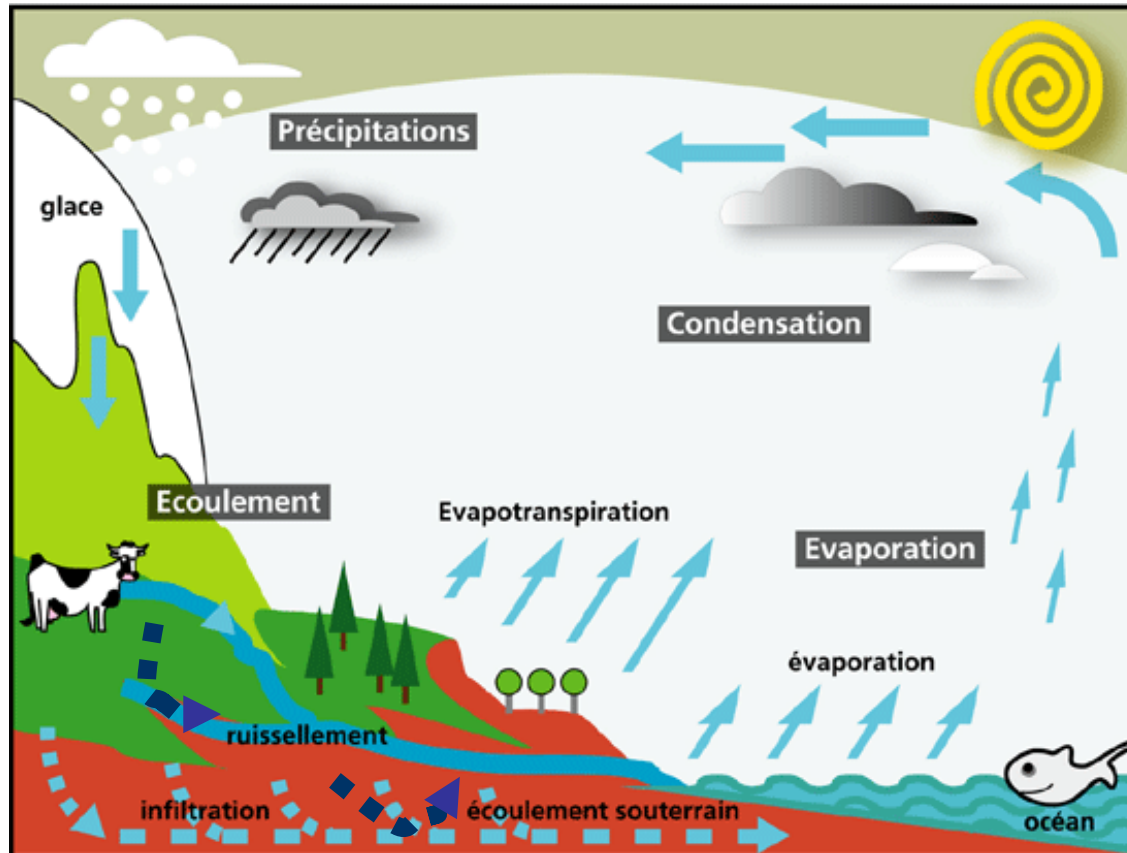
Solvant puissant

Forte densité

Forte viscosité

-> capacité transport éléments en suspension

Le cycle de l'eau



Répartition des eaux douces

Composition des précipitations

Composition des eaux de surface

Contamination des eaux continentales

Chimie des eaux de pluie

- **Exemple de la Corse**

Sites représentatifs des pluies en milieu « naturel ».

- **Comparaison avec sites plus anthropisés**

Chimie des eaux de pluie

Chimie des pluies en Corse

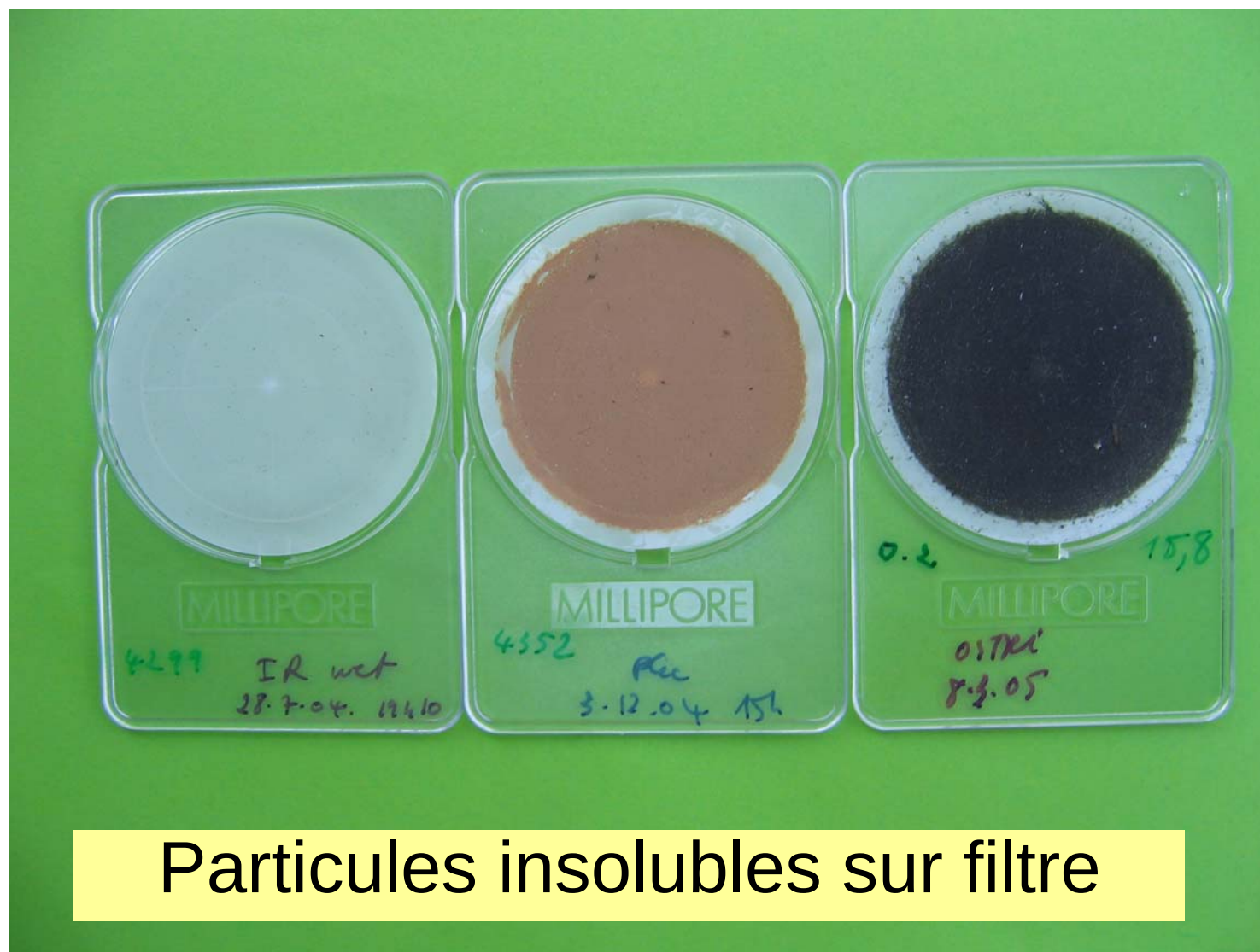
Filtration →

Filtration sur filtres membranes de porosité 0.4 μ



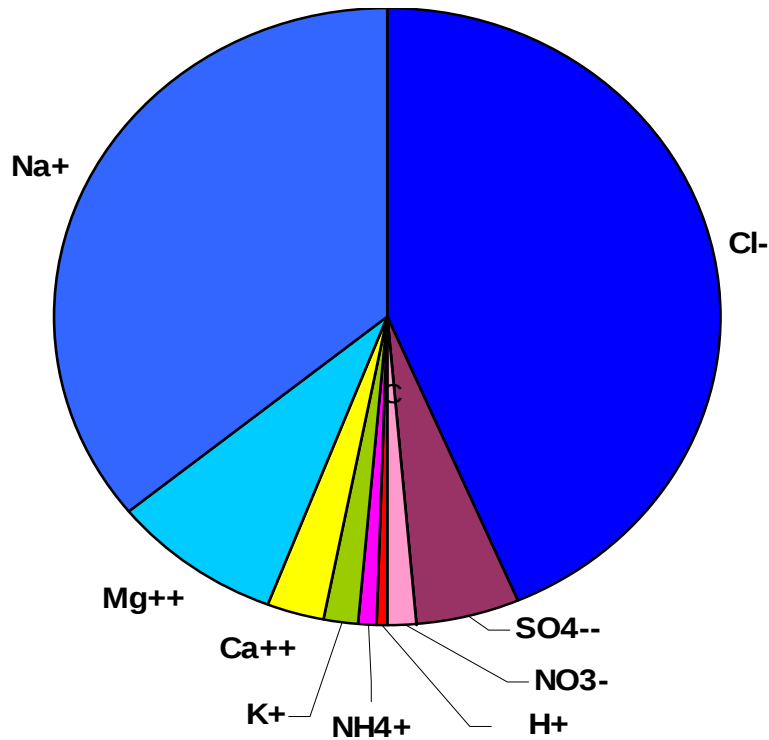
- particules **insolubles** sur filtre
- substances **dissoutes** dans eau

Chimie des pluies en Corse



Chimie des pluies en Corse

Balance ionique



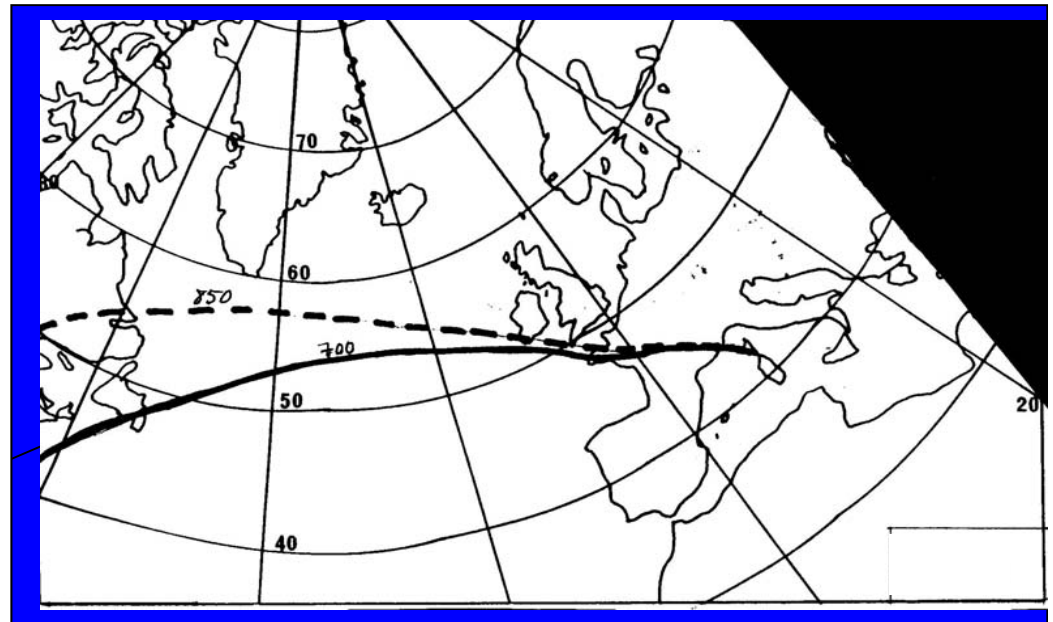
Dominance Na⁺, Cl⁻ présence Mg⁺⁺, SO₄⁻⁻

pH = 5.76

Matière particulaire = 0

filtre de gauche

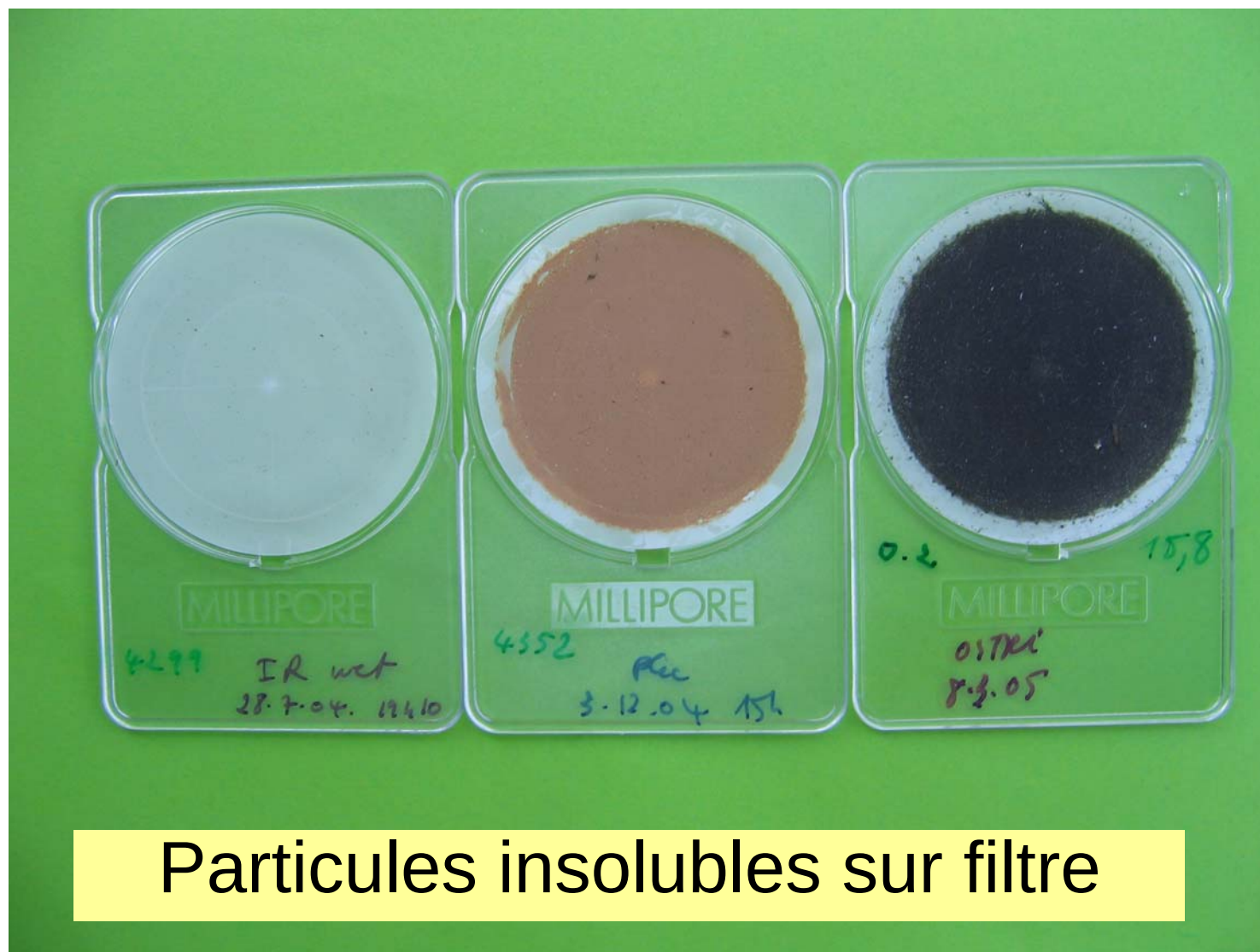
la phase dissoute: majeurs



Pluie " océanique "

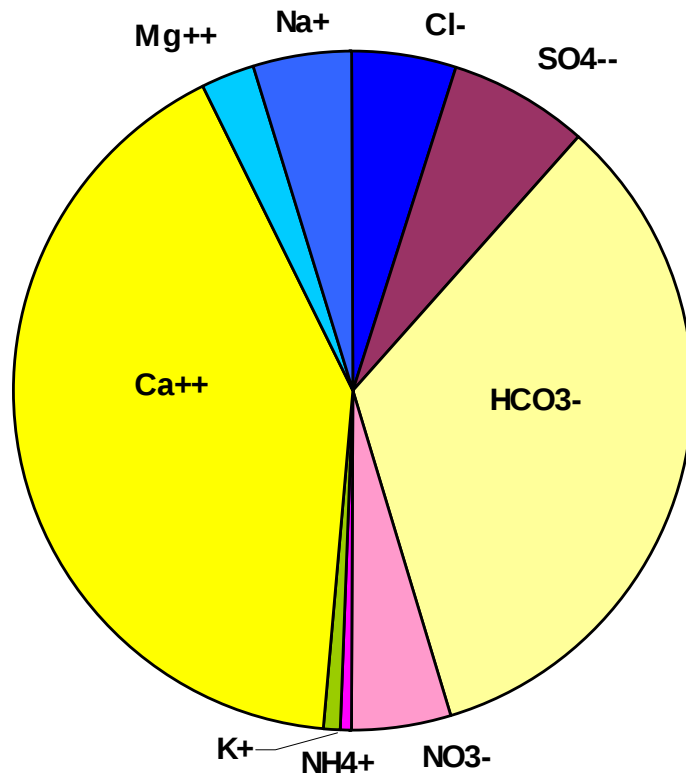
Sels marins recyclés (embruns)

Chimie des pluies en Corse



Chimie des pluies en Corse

Balance ionique



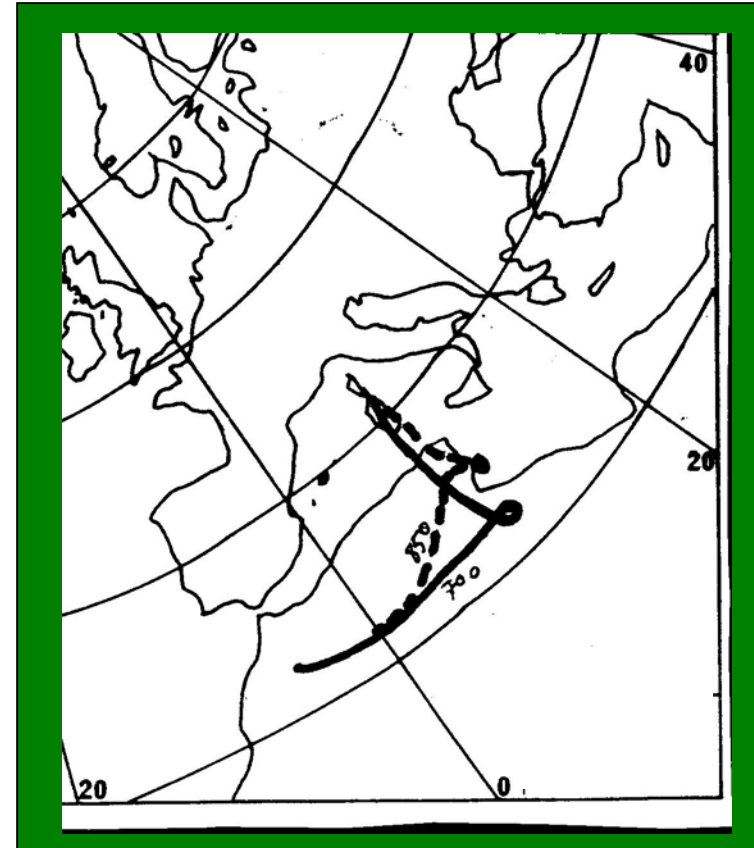
Dominance Ca⁺⁺, HCO₃⁻

pH = 7.14

Matière particulaire = "rouge "

filtre du milieu

la phase dissoute: majeurs



Pluie " saharienne "

Poussières désertiques
dissolution carbonate de calcium

Chimie des pluies en Corse

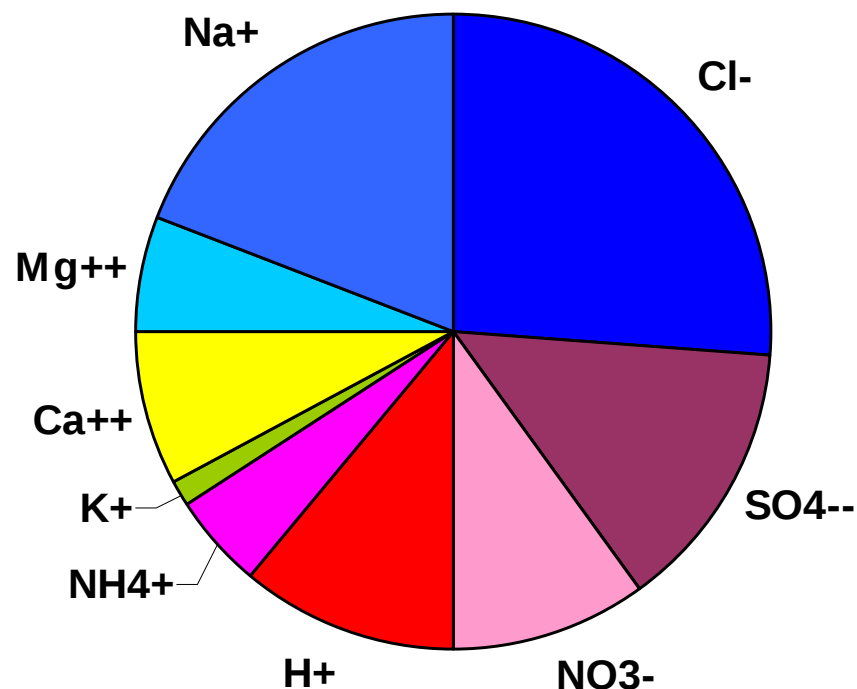


Particules insolubles sur filtre

Chimie des pluies en Corse

la phase dissoute: majeurs

Balance ionique

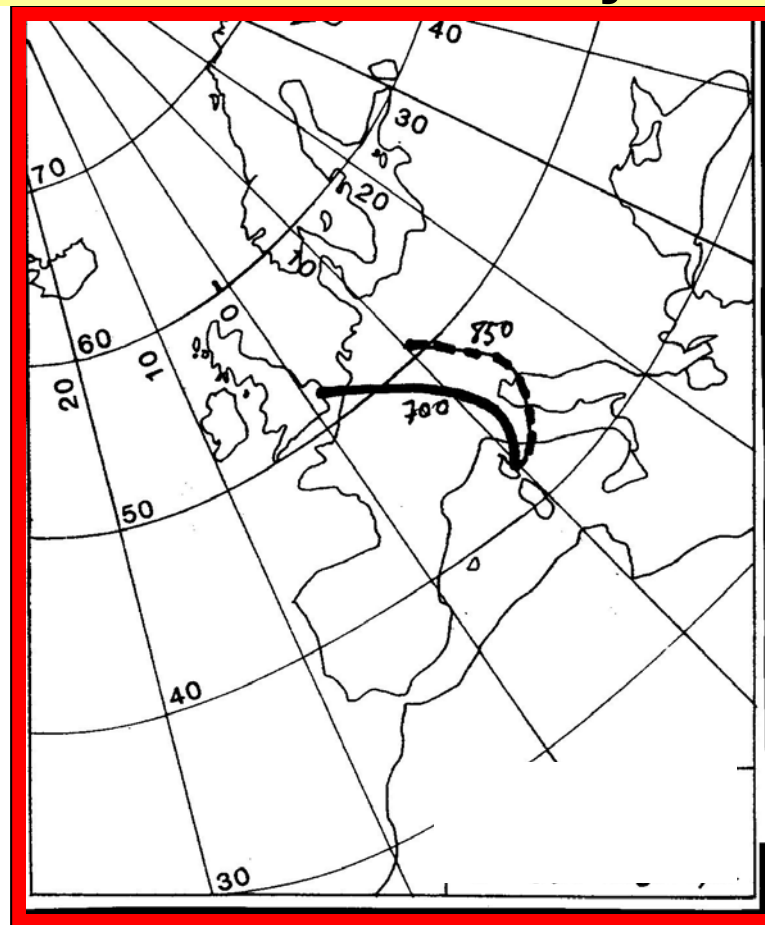


Composés non marins: dominance H^+ , SO_4^{--} , NO_3^- , présence NH_4^+

pH = 4.12

Matière particulaire = " noire "

filtre de droite



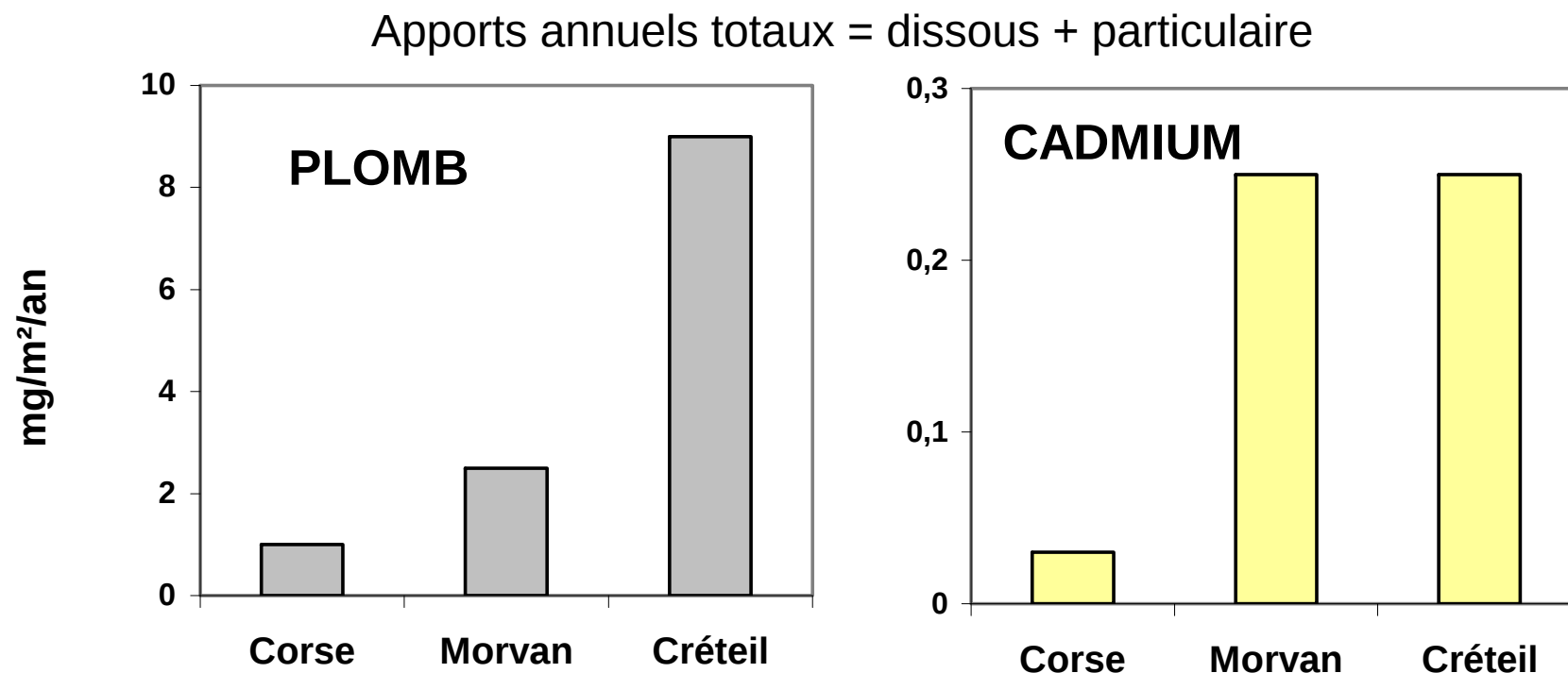
Pluie "anthropique "

Composés anthropiques
(Aérosols et gaz)

Chimie des pluies en Corse

- Apport d'éléments dissous et de particules: *eau qui va s'infiltrer est déjà minéralisée*
- Fraction « naturelle », fraction anthropique
- Fraction anthropique : composés peuvent avoir un impact négatif sur la santé ou l'environnement :
polluants - acidité, composés azotés,..
mais aussi composés en traces : métaux lourds -

Comparaison des apports atmosphériques rural ² / rural / urbain

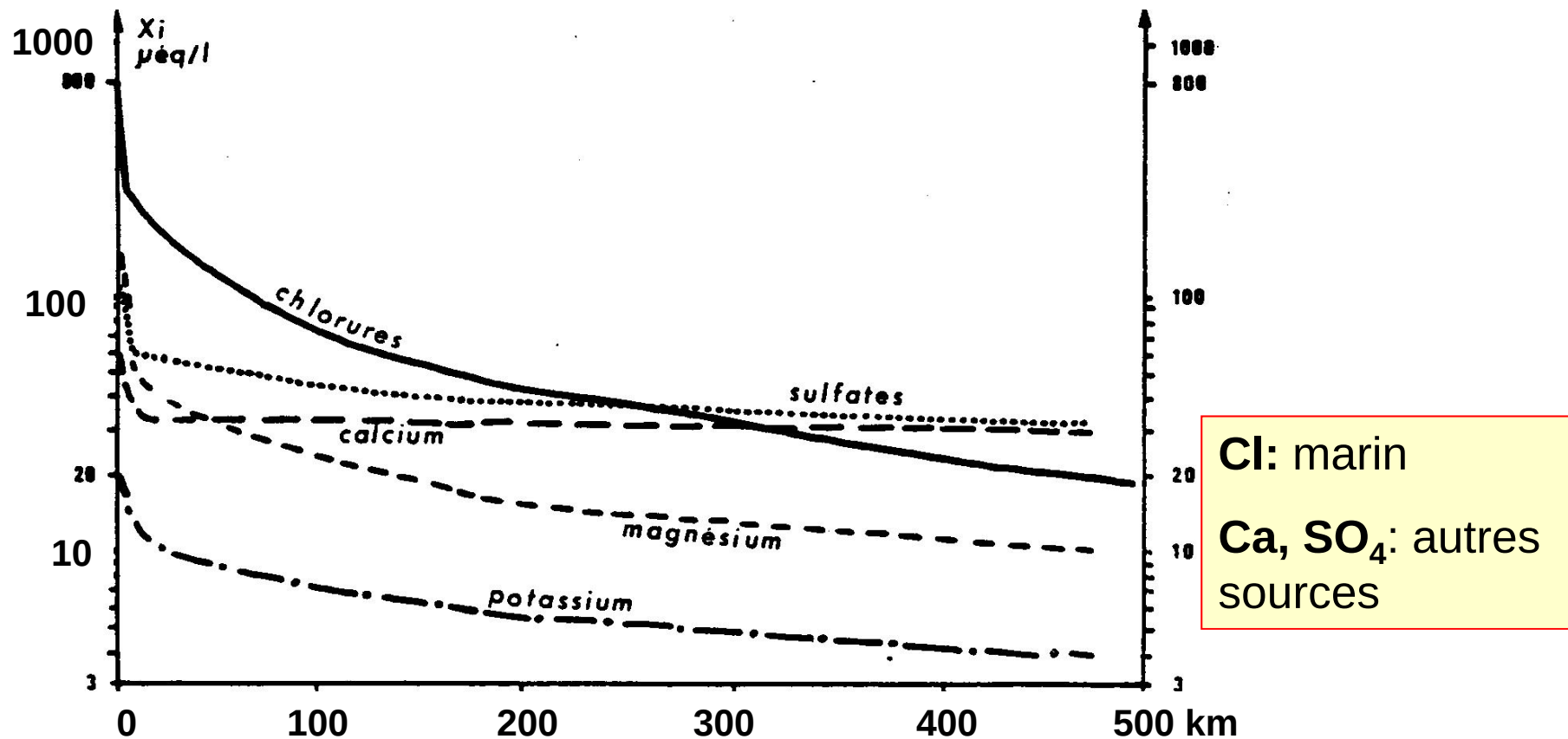


Pb : Créteil = 10 x Corse, 2.5 x Morvan

Cd : Créteil, Morvan = 10 x Corse

Pb pollution locale Morvan?

Eléments d'origine marine dans les précipitations en France



Evolution schématique des concentrations ioniques (X_i en $\mu\text{eq/l}$) dans les pluies françaises en fonction de la distance à la côte.

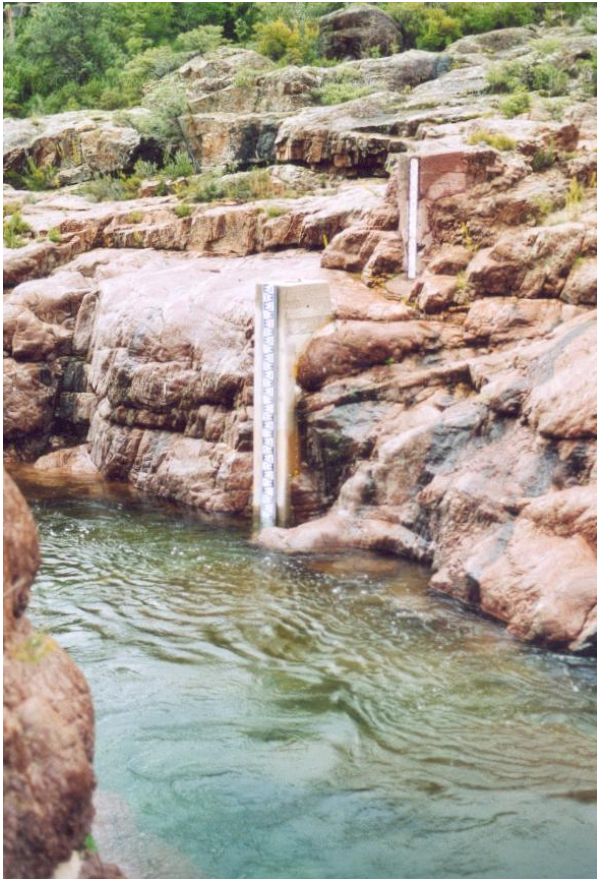
(Stations situées au Sud d'une ligne Cherbourg-Bâle).

Chimie des pluies

- **Pluies apportent des éléments dissous et particulaires .**
- Apports à la surface par **dépôt sec** (aérosols et gaz): lessivage par pluies ultérieures=> **apports totaux supérieurs à ce qui est comptabilisé dans la pluie**
- **Dépôt d'éléments d'origine naturelle + anthropique**
- **Dépôt atmosphérique influe la composition des rivières**

Dépôt atmosphérique

Importance du dépôt atmosphérique dans la chimie des eaux de surface



*exemple de la rivière
Fango (Corse)*

Rivière sur rhyolite = roche
« acide »

peu altérable

**Calcul de la contribution
atmosphère**

Contribution atmosphérique

A scatter plot showing the relationship between flow rate (débit) in litres / s and a percentage (%). The x-axis is logarithmic, ranging from 10 to 100,000. The y-axis is linear, ranging from 0 to 100. Data points are represented by blue squares. The points are clustered between 100 and 10,000 litres / s, with percentages mostly between 70% and 85%.

débit (l/s)	%
50	75
100	75
150	75
200	75
300	75
400	75
500	75
600	75
700	75
800	75
1000	75
1200	75
1500	75
2000	75
3000	75
4000	75
5000	75
6000	75
7000	75
8000	75
10000	75

3 / 4 de la minéralisation de l'eau du Fango vient de l'atmosphère

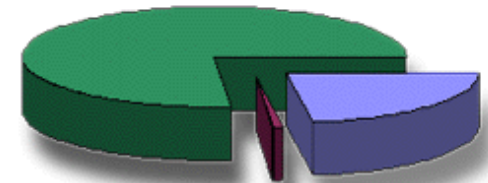
Dépôt atmosphérique

Origine naturelle + anthropique

Redistribution de la pollution atmosphérique:

- **Contamination des glaces Arctique** (Pb, Hg, Ni)

■ eaux souterraines
■ eaux superficielles
■ glaces polaires



- **Contamination des eaux de surface**
acidité, métaux lourds, eutrophisation

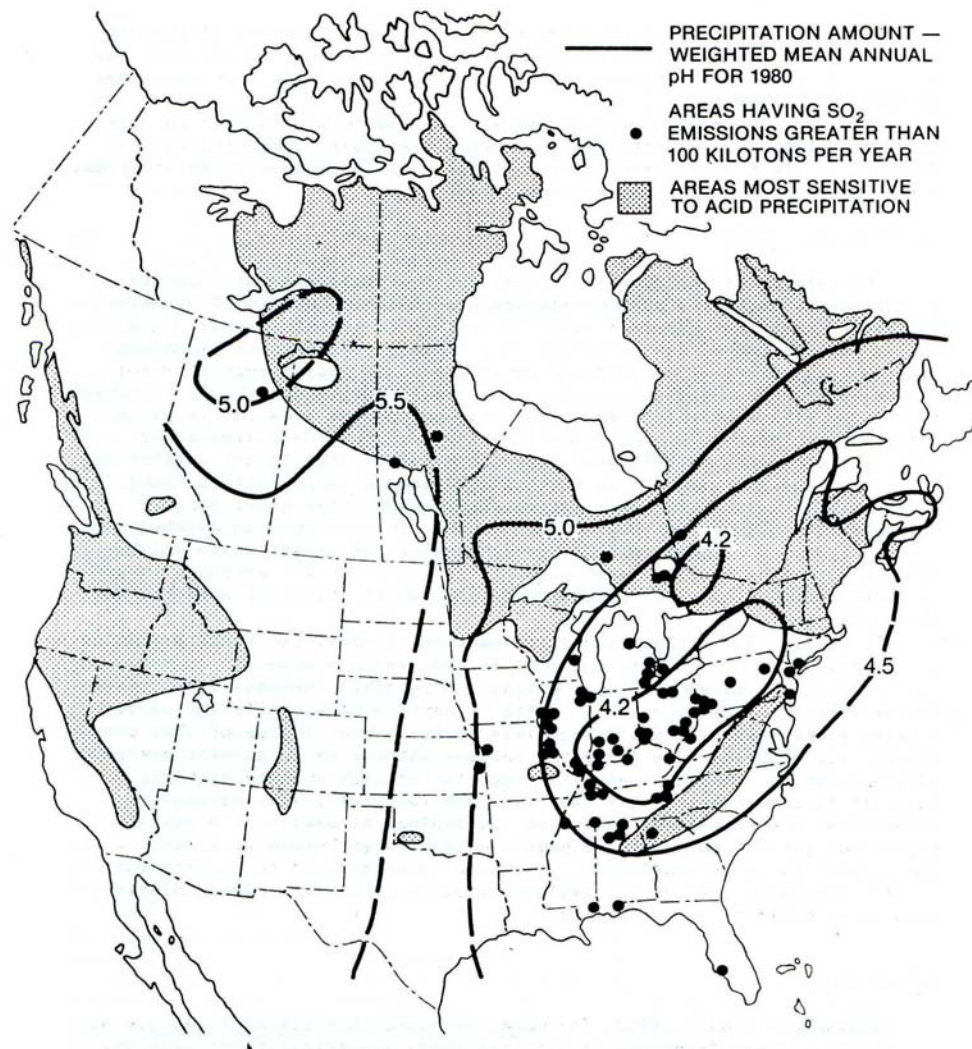
- Pollution des eaux continentales par la voie atmosphérique

Pluies acides

Nord Europe, Canada: roches « acides »

- *acidification des eaux de surface; Al^{3+} : toxicité poissons*
- *dépérissement forestier: lixiviation des éléments Ca, Mg, K*

ACIDITE des PRECIPITATIONS



Amérique du Nord

pH des précipitations

(pluie et neige)

1980

pH -> 4.2

Émetteurs de SO₂

Zones sensibles à l'acidification

Figure 1 - Annual weighted mean pH in precipitation for 1980. The hatched areas provide a simplified illustration of areas with low buffering capacity. The black dots indicate important sulphur dioxide emission areas. Emissions of sulphur dioxide for the eastern half of the continent total approximately 28 million metric tonnes annually.

Les pluies acides

Dépérissement des forêts



Jaunissement et pertes des aiguilles



Mort des arbres

=> Mise en cause de l'acidité des précipitations

CHIMIE DES EAUX CONTINENTALES

- **Chimie « naturelle » des eaux**

Atmosphère

Altération des roches

Cycles internes (sols / végétation)

- **La contamination des eaux continentales**

Composition des eaux des rivières et altération des roches

Comparaison des eaux de différentes sources



+ **Vittel** et
Contrexéville

Pluviosité moyenne proche

Chimie des eaux continentales

impact du type de roche

Roches aluminosilicatées (granite, basalte): minéralisation faible;

Volvic: concentrations plus fortes de SiO_2 , K^+ et Mg^{++} dans les eaux issues du basalte, plus altérable que le granite.

Roches sédimentaires: minéralisation plus forte;

Evian: Ca, Mg et HCO_3^- dominant: dissolution des carbonates (CaCO_3 , CaMgCO_3)

Vittel, Contrex: minéralisation très forte due à SO_4^- et Ca^{++} : dissolution du gypse ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) en plus des calcaires

	Zilia	Volvic	Evian	Vittel	Contrex
Ca^{++}	11,0	11,5	78	202	451
Mg^{++}	5,1	8,0	24	43	66
Na^+	15,0	11,6	5,0	4,7	8
K^+	1,3	6,2	1,0		3
HCO_3^-	67,7	71	357	402	386
SO_4^-	5,0	8,1	10	336	1058
Cl^-	15,0	13,5	4,5		6
NO_3^-	1,6	2,0	3,8	4,9	1
SiO_2	15,5	31,7	13,5	non indiqué	non indiqué
Total	137	164	497	993	1979
Résidu sec *	104	130	309	841	non indiqué
* indiqué sur l'étiquette	granite	basalte	argiles + calcaire	argile + calc + gypse	argile + calc + gypse

RS= résidu sec: inférieur à la somme des espèces dissoutes car $2 \text{HCO}_3^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + \text{CO}_3^{--}$

Impact de l'altération des roches sur la chimie des eaux continentales

EVIAN Le contexte géologique

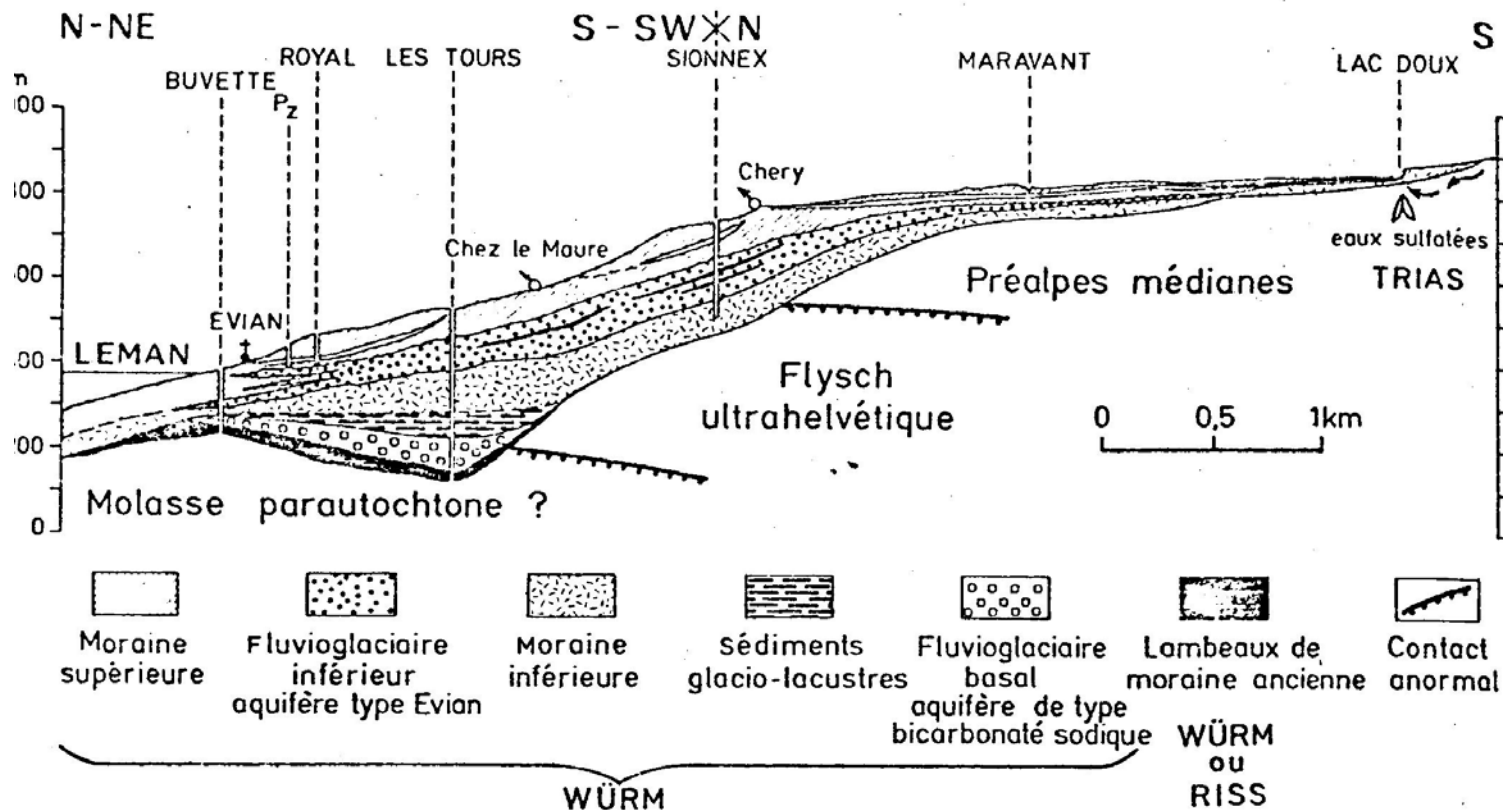
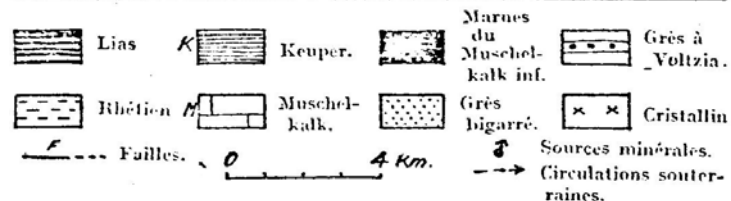
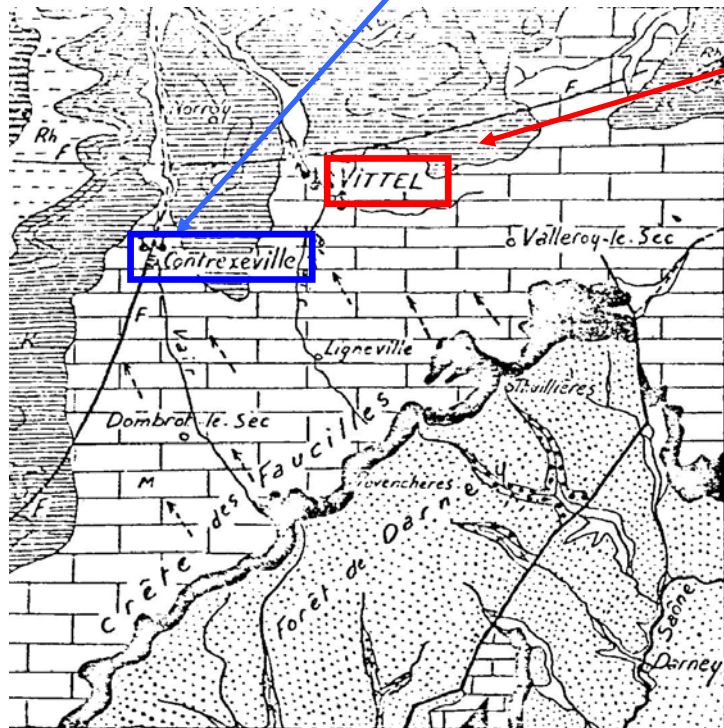


Fig. 5-18 : COUPE A TRAVERS LE QUATERNAIRE DU VERSANT D'EVIAN

Impact de l'altération des roches sur la chimie des eaux des rivières

CONTREXEVILLE et VITTEL

Le contexte géologique



- Carte géologique de la région Contrexéville-Vittel (d'après la Carte géologique au 1/80,000, feuille Mirecourt).

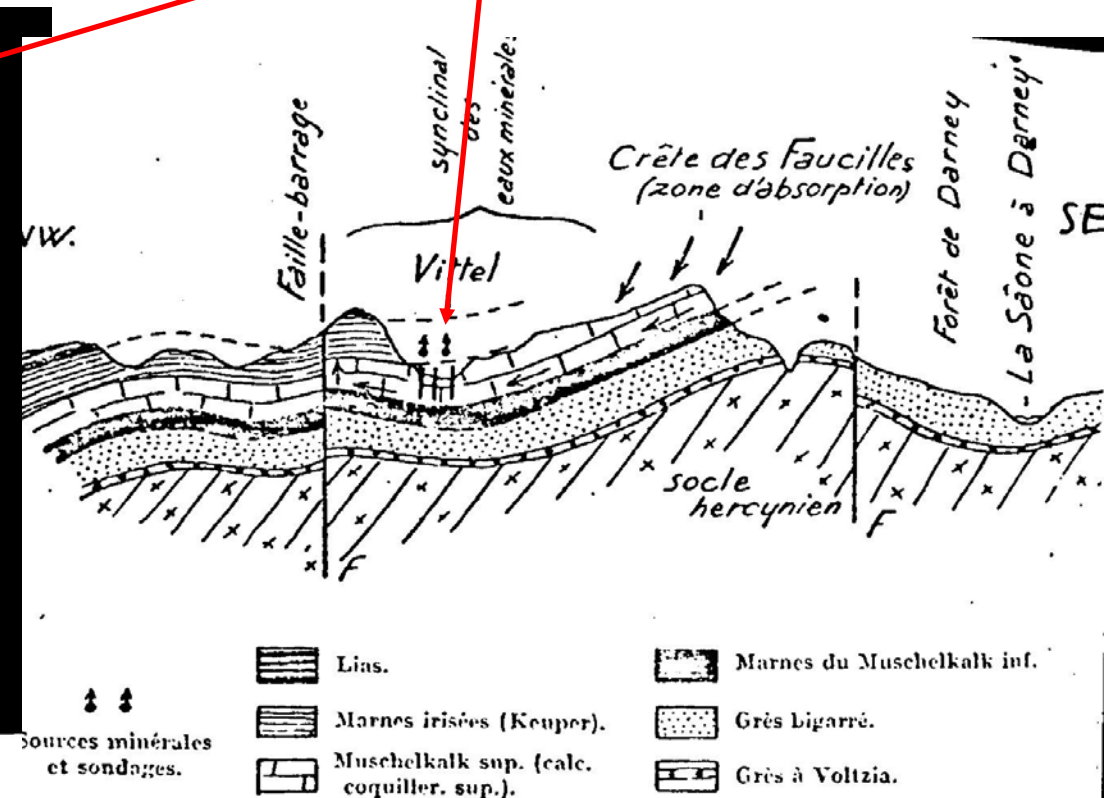


FIG. 38. — Profil géologique passant par les sources de Vittel (d'après P. URBAIN).

Eaux souterraines circulent dans les calcaires et gypses du Trias

Chimie des eaux des rivières (en étiage) en fonction des types de roches

Accroissement de
la charge cationique totale

(abscisse)

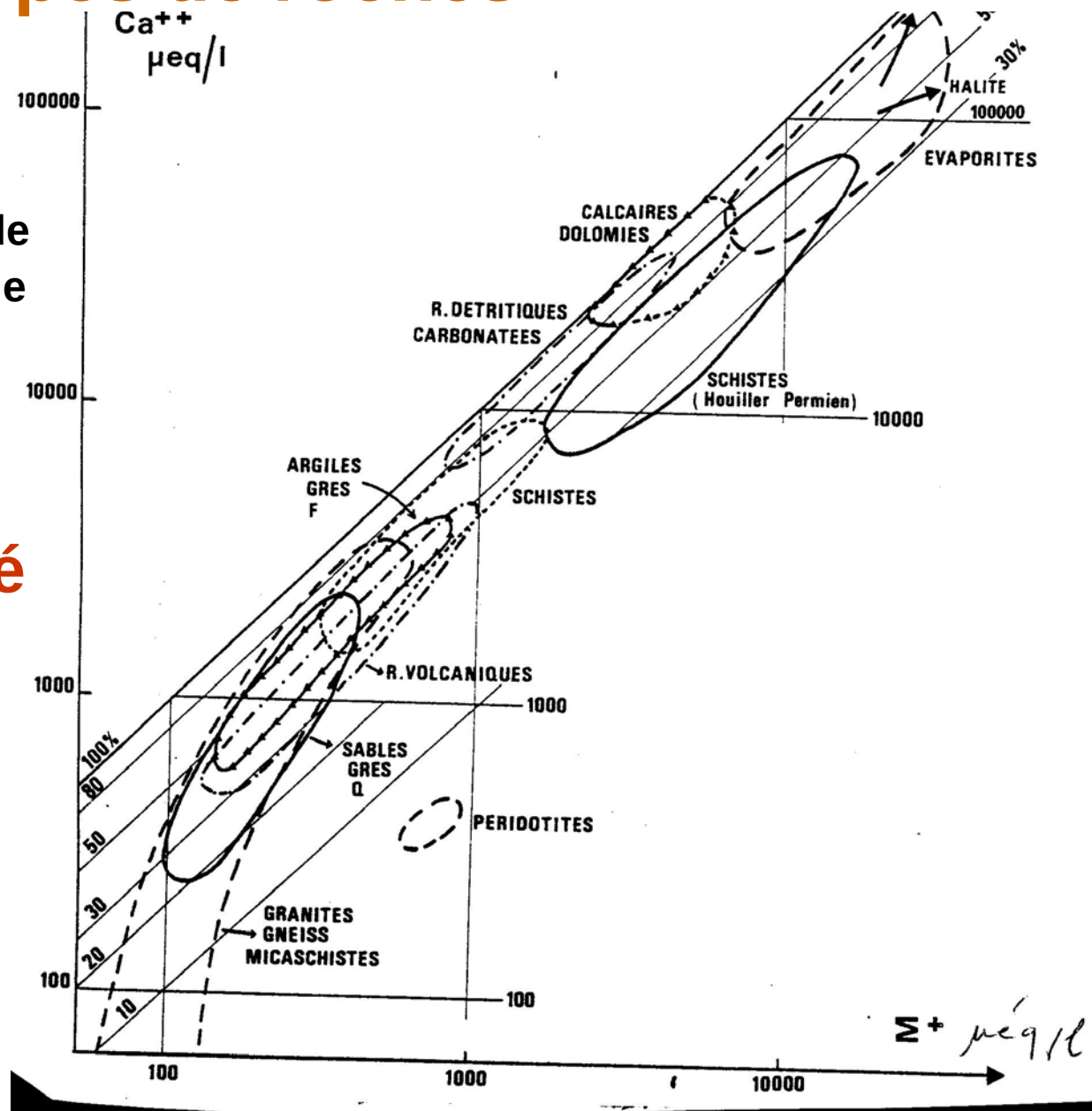
et des teneurs en Ca^{++}

(ordonnée)

avec l'altérabilité

croissante des roches

(rivières non polluées !)



Variation de la chimie des eaux de surface

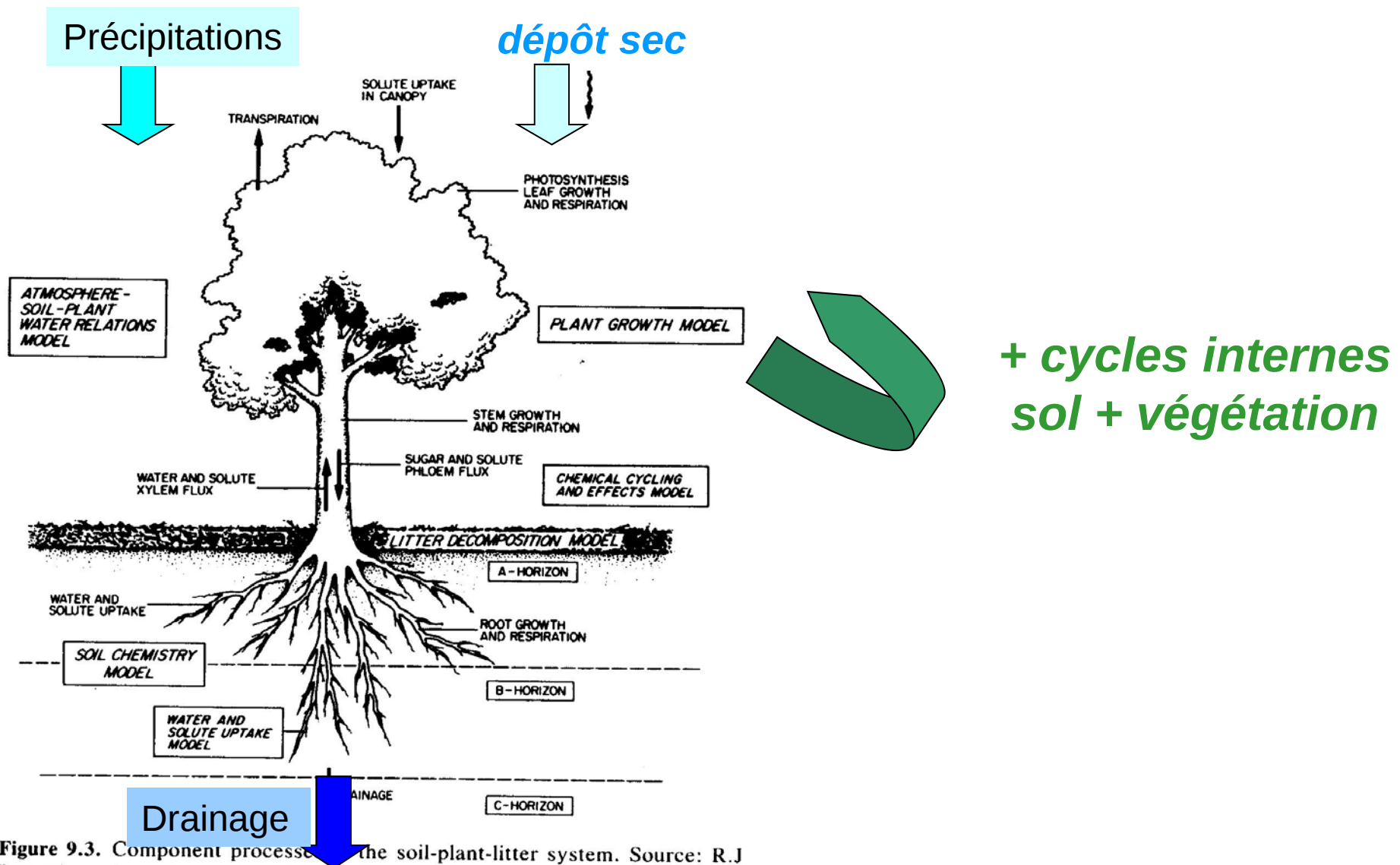


Figure 9.3. Component processes of the soil-plant-litter system. Source: R.J. Luxmoore, C.L. Begovich, and K.R. Dixon. 1978. Modeling solute uptake and incorporation into vegetation and litter. Ecol. Modell. 5:137-171.

POLLUTION DES EAUX CONTINENTALES

Irruption de **composés**
qui ont un **impact sur la santé**
de l'homme, des êtres vivants,
des écosystèmes

Il existe des pollutions d'origine naturelle

ex: eaux de l'Altiplano bolivien: contamination en **arsenic**
origine: roches volcaniques

LES VOIES DE LA CONTAMINATION

Rejets ponctuels ou rejets diffus

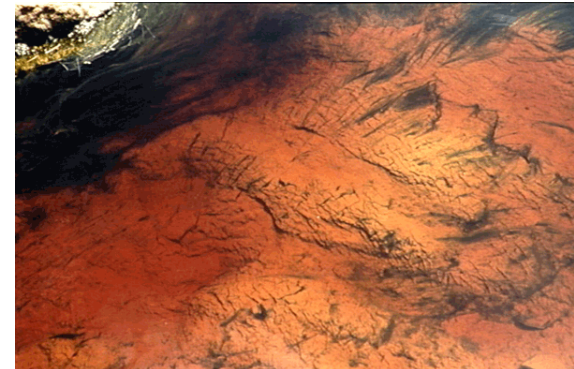
Rejets ponctuels

Exemple de rejets ponctuels

Rejets miniers : le Rio Tinto (SW Espagne)

- Mines (mines potasse Alsace => sel dans la nappe du Rhin)
- Usines
- Rejets urbains

Chroniques ou accidentels



LES VOIES DE LA CONTAMINATION

Rejets diffus

généralement chroniques

- **phosphore** lessives → eutrophisation lacs et cours d'eau

Essentiellement d'origine agricole

- **azote** → épandages engrais sur les surfaces cultivées => pollution nappes par les nitrates:
- **pesticides**, *id.* épandages

LES TYPES DE POLLUTION

Contamination microbienne, parasitaire, ..

Matières fécales => diarrhées, choléra, etc...

Epidémie de choléra de Londres en 1854:

10000 morts

étude du problème par J. Snow=> rôle de la contamination de l'eau *1ère étude épidémiologique*

- Koch: bacille choléra 1883
- Koch, Pasteur: rôle des agents infectieux

=> mesures de santé publique protection sources

=> développement des réseaux d'eau et d'assainissement, traitement de l'eau

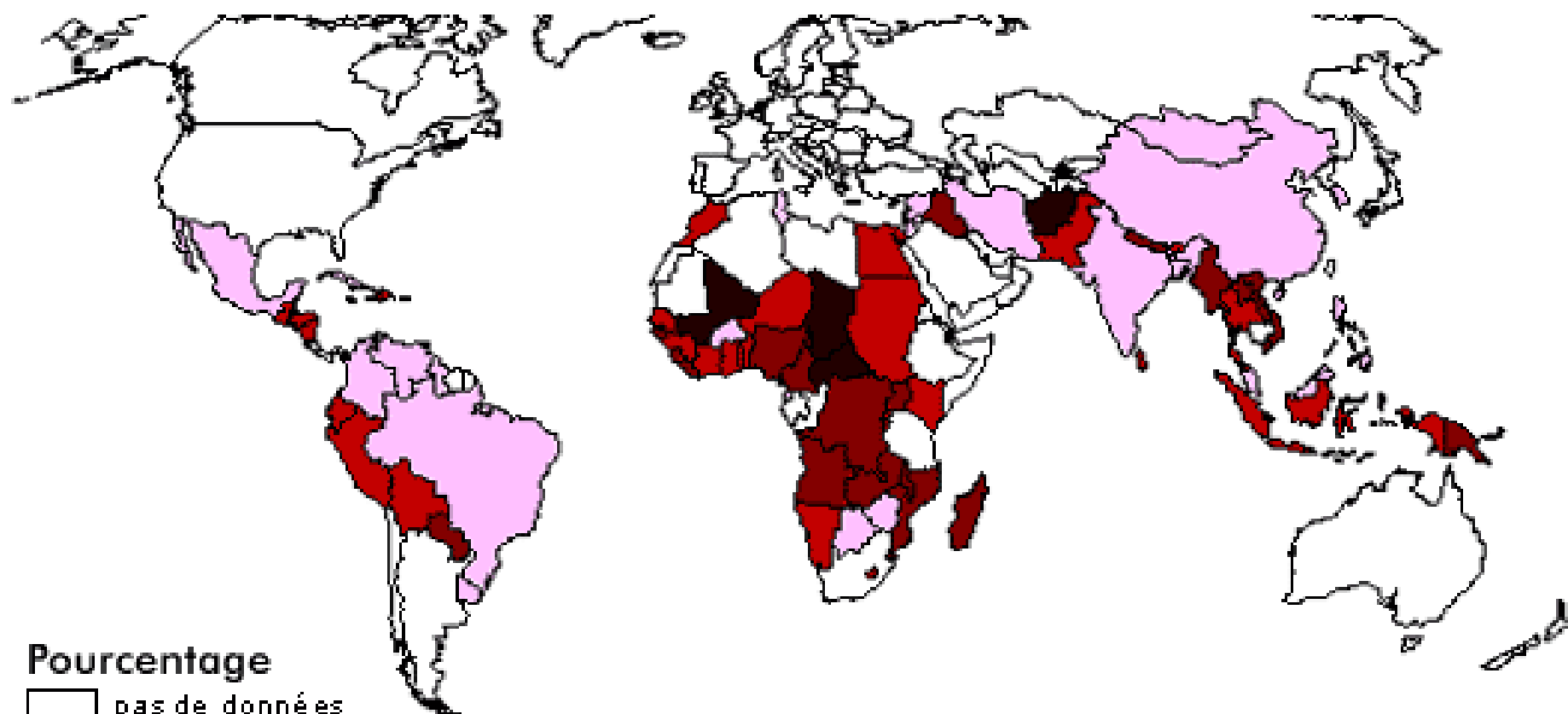
- **Hygiène** (fin 19^{ème})
- **Découverte des antibiotiques** (milieu du 20^{ème})

=> **pays industrialisés** : menace infectieuse due à l'eau : **risque maîtrisé**

sauf menaces récentes virus (SRAS,...) liées à agriculture intensive et déplacements

⇒ **pays en développement**: gros problèmes hygiène (eau potable, assainissement) et non accès aux médicaments :

maladies liées à l'eau



Pourcentage

	pas de données
	1% - 25%
	26% - 50%
	51% - 75%
	76% - 100%

Population privée d'accès à l'eau potable

Source : *The World's Water: The Biennial Report on Freshwater Resources* (Gleick 1998)

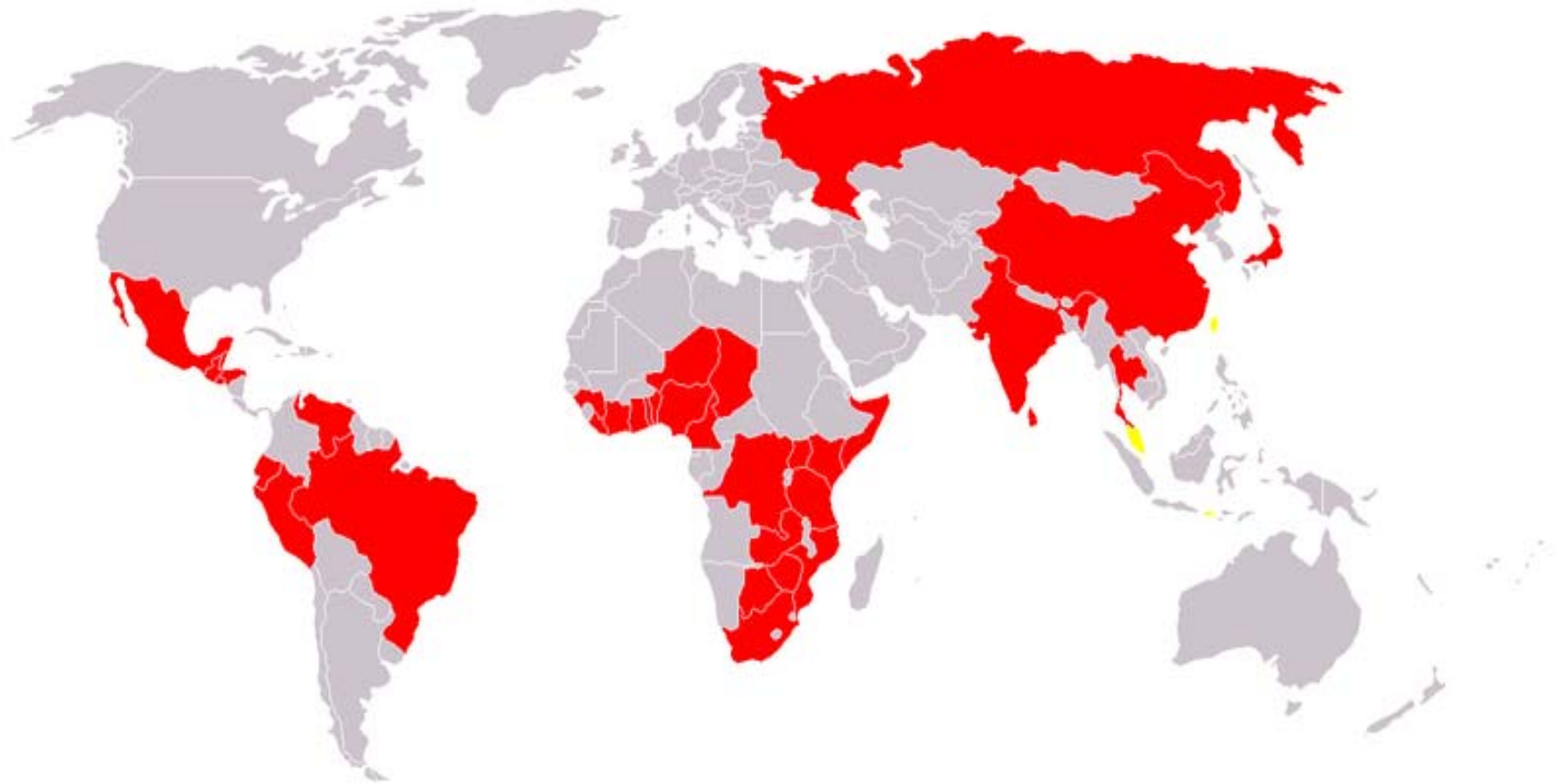
www.worldwater.org

Maladies liées à l'eau

- **884 millions d'êtres humains n'ont pas accès à l'eau potable** (OMS/UNICEF)
 - 6 millions d'enfants meurent de diarrhées liées à l'eau
 - *agents: bactéries, virus, microrganismes, parasites*
- ⇒ diarrhées, choléra, typhoïde, poliomyélite, hépatites, amibiases, bilharziose,...
- + maladies des zones humides (paludisme, etc...)

Maladies liées à l'eau

Répartition géographique du choléra



En rouge: choléra endémique, en jaune: sporadique

LES TYPES DE POLLUTION

Contamination chimique

- **Nutriments** : azote, phosphore
=> eutrophisation, pbs de santé (nitrates)
- **Contaminants**
 - organiques : pesticides, PCB,...
 - inorganiques : métaux lourds,...
 - radioéléments

- **Nutriments** : azote, phosphore

=> eutrophisation

marées vertes



=> pbs de santé : nitrates

- **Nutriments** : azote, phosphore

⇒ **pbs de santé** : nitrates

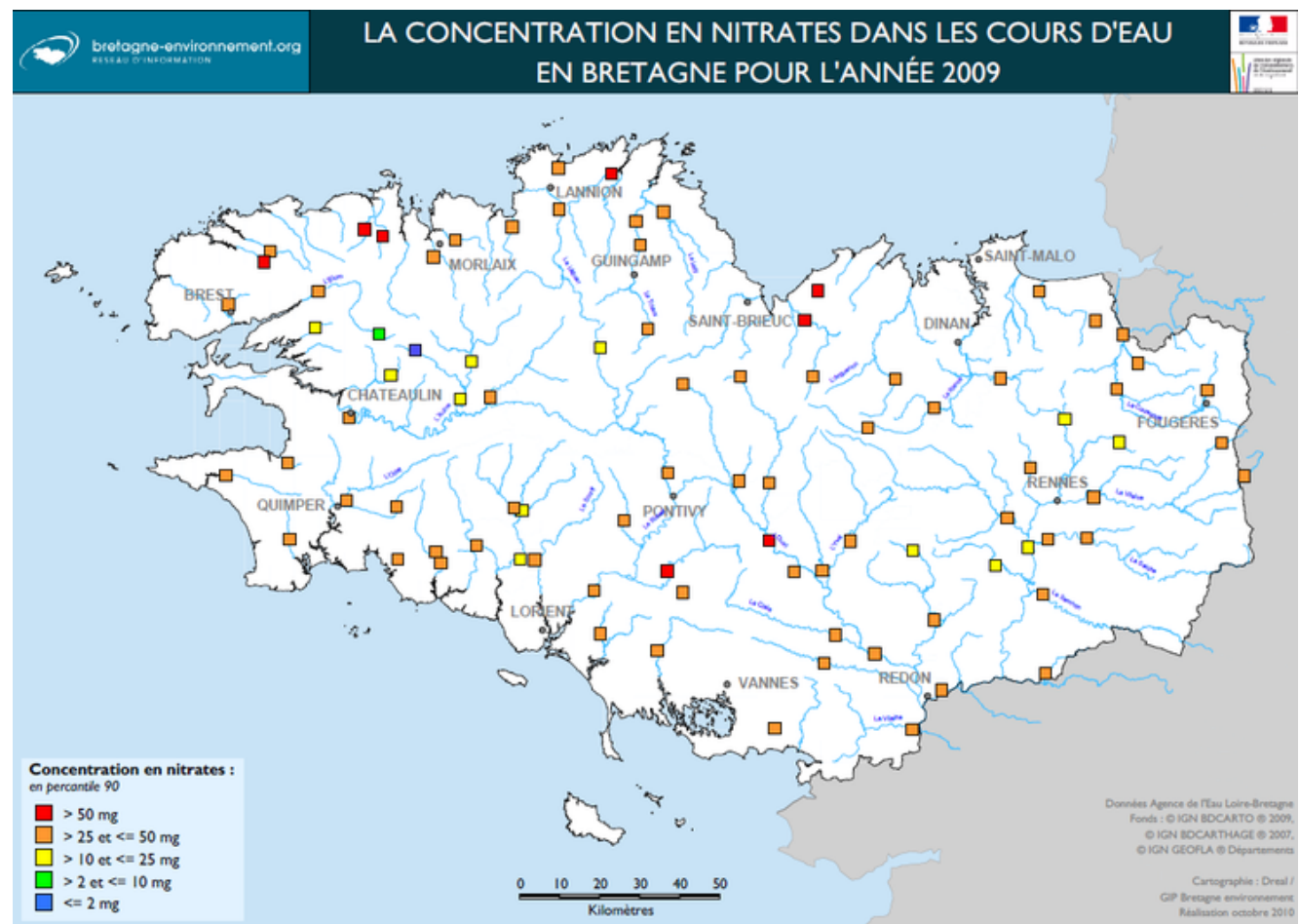
NO₃ eaux de boisson < 50 mg/l (bébés : risque de méthémoglobinémie)

Bretagne

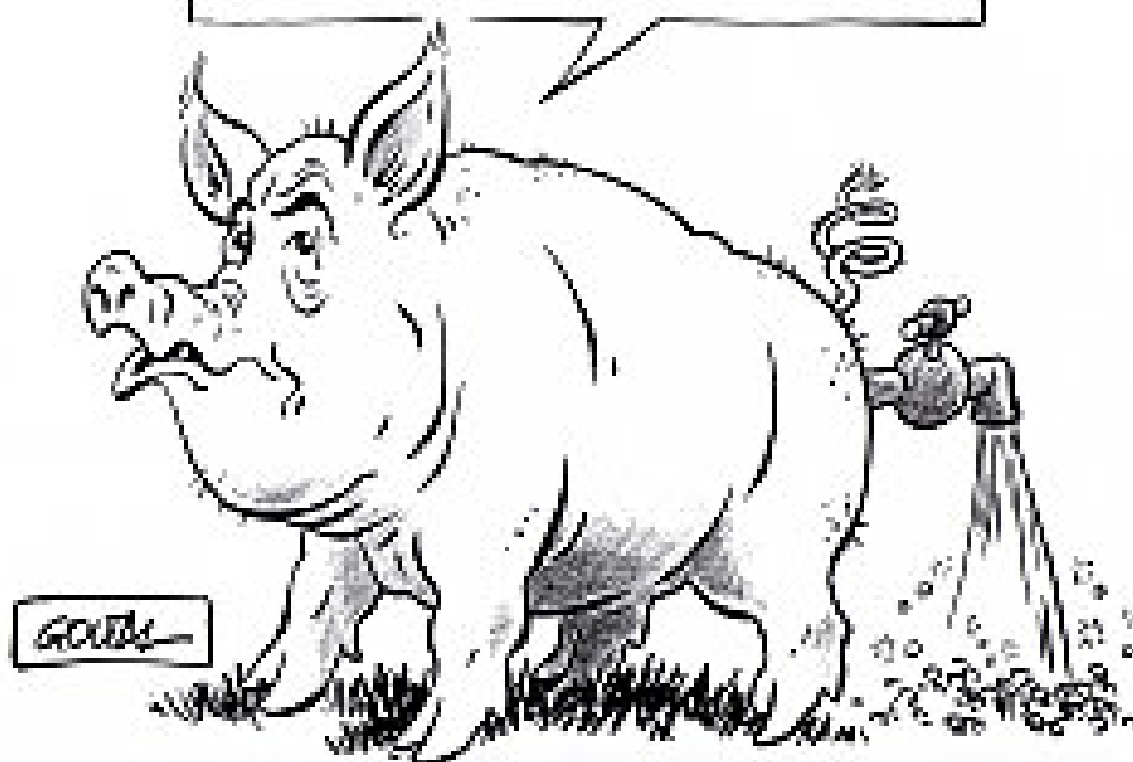
élevage intensif,

épandage lisier

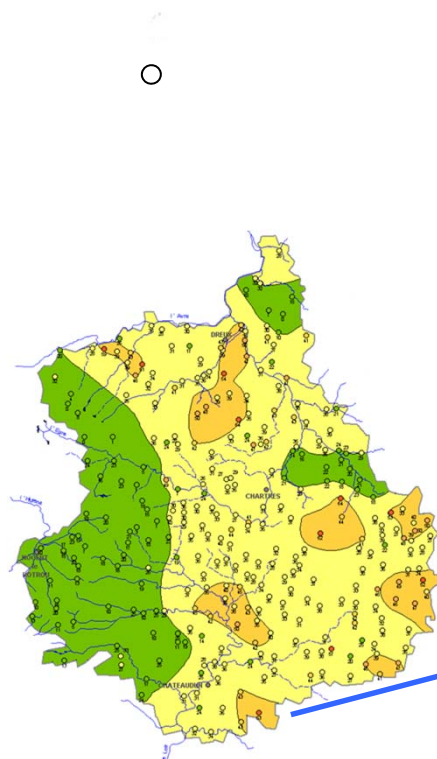
Captages en rivières
ou puits pour eau
potable => contentieux
européen: menaces de
sanctions



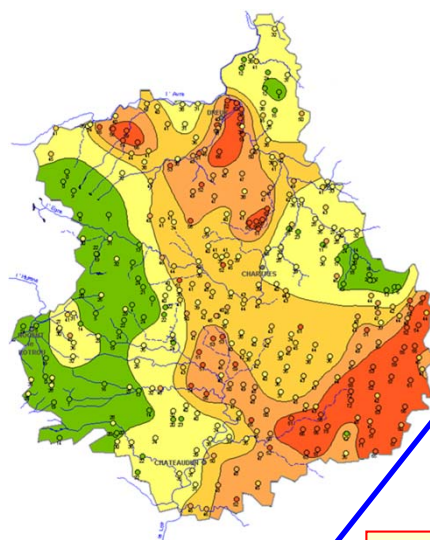
EN BRETAGNE AUSSI, /?/
ON A L'EAU AU ROBINET...



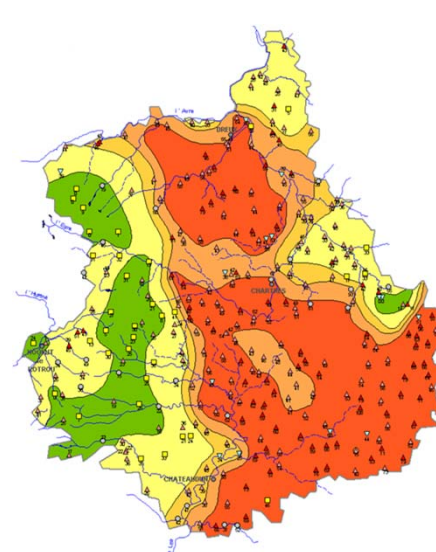
En 20 ans :



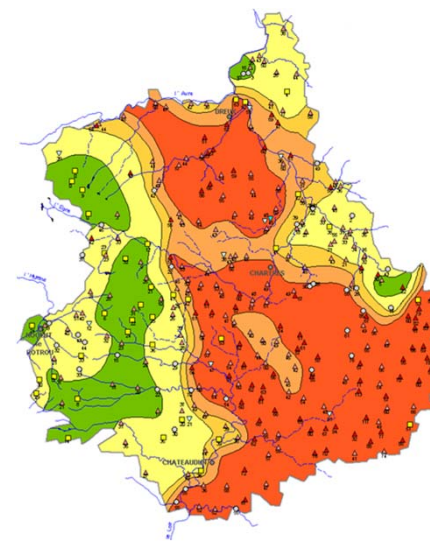
1980



1995



2001



2002

Teneurs en nitrates des
nappes superficielles du
département d'Eure et Loir

LES TYPES DE POLLUTION

Contamination chimique

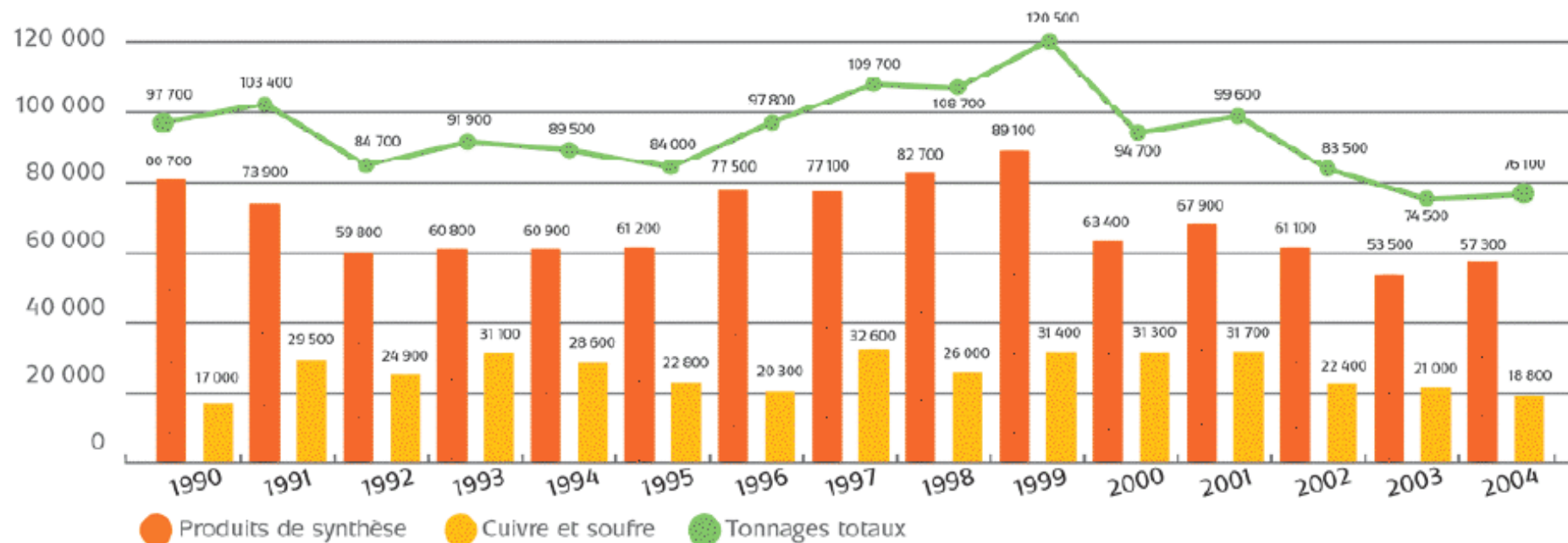
- **Nutriments : azote, phosphore**
=> eutrophisation, pbs de santé (nitrates)
- **Contaminants**
 - **organiques : pesticides, PCB,...**
 - **inorganiques : métaux lourds,...**
 - **radioéléments**

Contamination chimique

La pollution par les pesticides

Rappel

France : 3^{ème} consommateur mondial



Evolution des tonnages de substances actives vendues en France entre 1990 et 2004
(Source UIPP, "Les chiffres clés" 2004)

La consommation de pesticides en France

Cultures	% SAU	% consommation tot pesticides	Remarques
Céréales à paille	24%	40 %	60%fongicides 35%herbicides
Mais	7%	10 %	75%herbicides
Colza	4%	9 %	
Vigne	3%	20 %	80%fongicides
Ensemble	38 %	79 %	

Occupation du territoire et consommation de pesticides pour quelques cultures

(données 2000, sources SCEES, UIPP)

SAU = surface agricole utile

Les traitements par les pesticides

Nombre de traitements / an

Blé : 6.6

Mais : 3.7

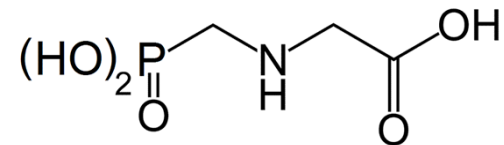
Colza : 6.7

Pommiers : 17.6 fongicides + 10.5 insecticides

Vigne : 20 fongicides

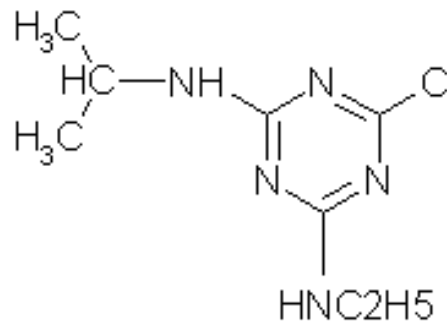
Quelques exemples de pesticides très connus / répandus

- **Glyphosate**
= *Roundup*

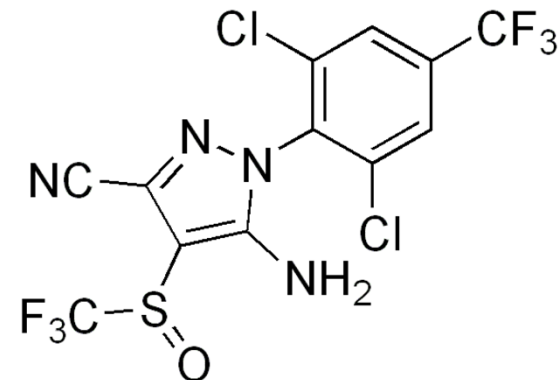


herbicide non sélectif

- **Atrazine**
herbicide



- **Fipronil**
= *Regent, Frontline*
insecticide

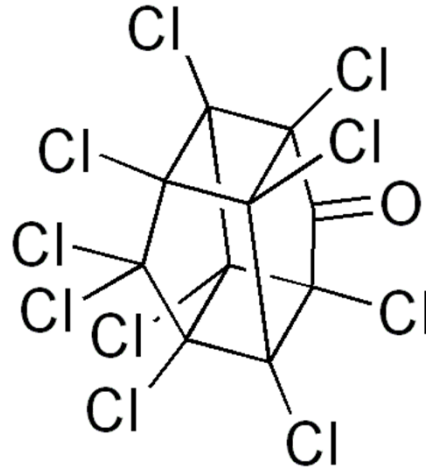


Quelques exemples de pesticides très connus / répandus

- **Chlordecone**

pb Antilles

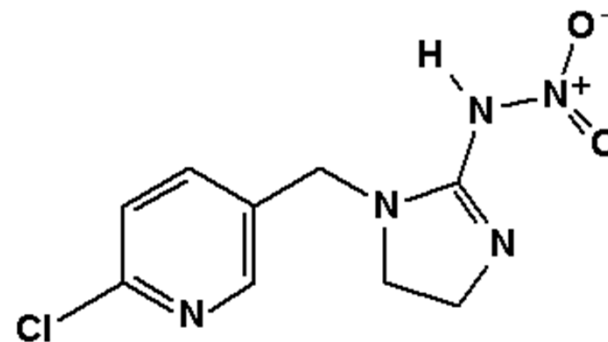
Charançon du bananier



insecticide

- **Imidachloride**

= *Gaucha*



insecticide

EAUX DE SURFACE

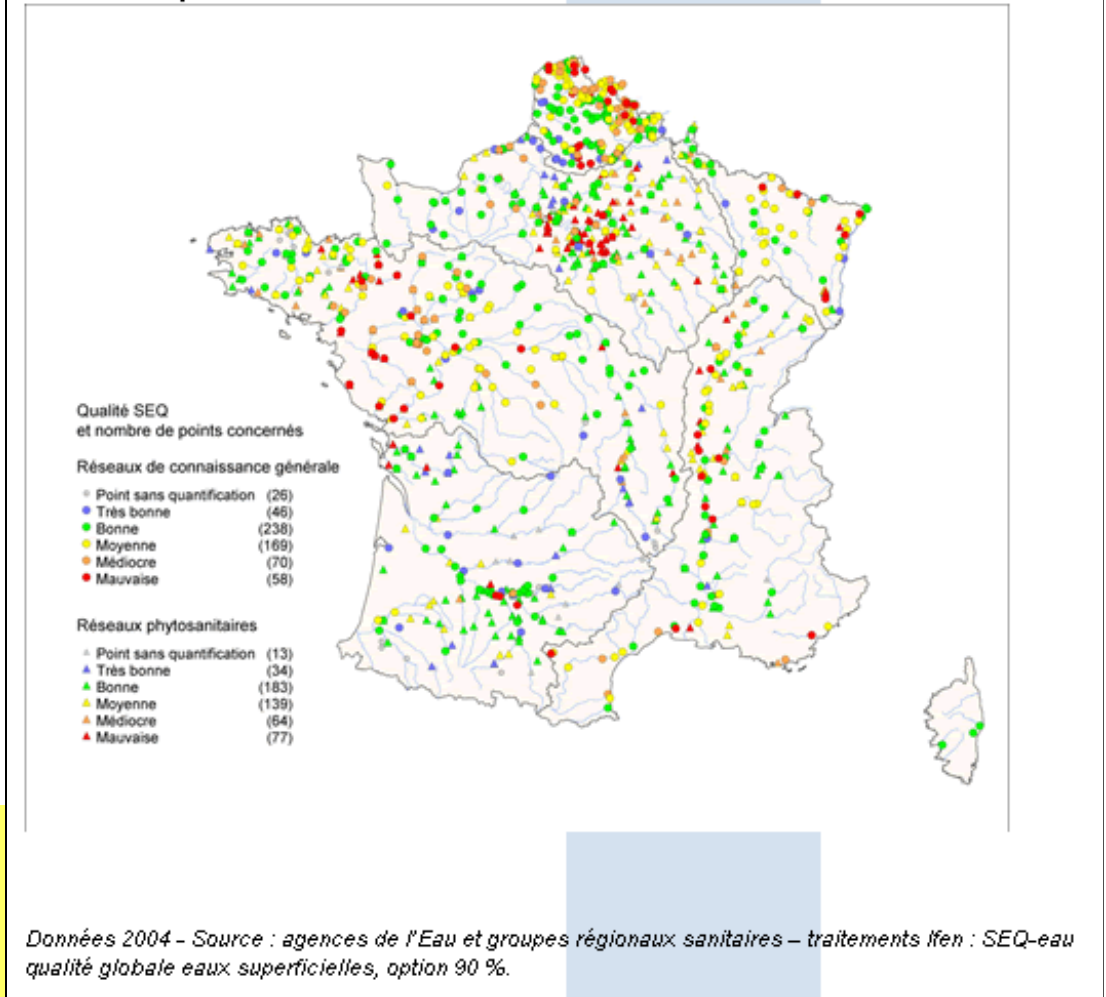
49% des points du réseau de connaissance générale ont une qualité moyenne à mauvaise.

8% des points présentent une très bonne qualité compatible avec le développement sans risque de la vie aquatique et avec l'usage eau potable.

9,5% des points ont une mauvaise qualité qui peut affecter de manière importante les équilibres écologiques ou sont impropres à l'approvisionnement en eau potable.

Les principales substances responsables des déclassements en qualité mauvaise sont le **glyphosate** et ses produits de dégradation (**AMPA**), le **diuron**, l'**isoproturon** et l'**aminotriazole**.

Carte eaux superficielles 2004



229 substances différentes ont été quantifiées au moins une fois

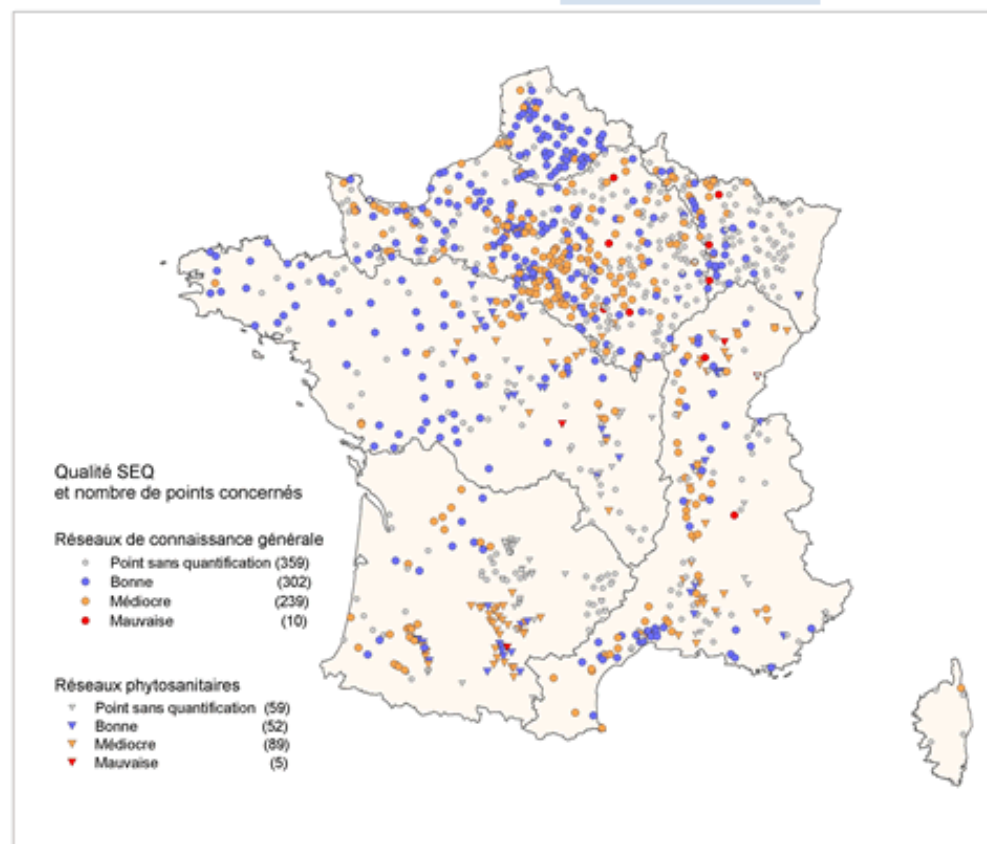
27% des points sont affectés par une présence significative de pesticides et nécessiteraient un traitement spécifique s'ils étaient utilisés pour produire de l'eau potable.

Les principaux pesticides responsables des déclassements en qualité mauvaise sont les **glyphosate, l'atrazine** et le **chlortoluron**.

166 substances différentes ont été quantifiées au moins une fois

EAUX SOUTERRAINES

Carte eaux souterraines 2004



Données - Source : agences de l'Eau et groupes régionaux sanitaires - traitements l'en : SEQ-eau usage eau potable.

LES TYPES DE POLLUTION

Contamination chimique

Contaminants

- **radioéléments** : **U** dans la nappe et rivières au sud de Tricastin (fuite usine Socatri- juillet 2008)

- **les polluants émergents**:

- **médicaments** (anti-inflammatoires, antibiotiques, hormones,...)

- **perturbateurs endocriniens** (DDT, PCB, BPA, PBDE,...)

-pbs spécifiques: agissent à très faibles doses et ne sont pas arrêtés par stations épuration

Alligators Floride, poissons Angleterre- baie de Seine,

- **Contamination des eaux de surface et souterraines**

=> problèmes de santé humaine

=> problèmes pour les écosystèmes

- **MESURES**

⇒ Dépollution?....

⇒ Diminution ou arrêt des rejets: pb effets retardés

⇒ **Pb des régulations**

⇒ **Pb des coûts**

Comparaison chimie pluies/rivière

Comparaison moyenne annuelle des précipitations et rivière (étiage)

1- Cl^- n'a pas d'autre source que l'atmosphère: => augmentation de la concentration due à l'**évapotranspiration (ETR)**; id pour SO_4^{2-}

2- SiO_2 non présente dans les précipitations vient de l'**altération des roches**

3- les rapports R pour Na^+ , K^+ , Mg^{++} sont supérieurs à ceux des éléments "uniques ETR": une autre origine, l'altération des roches.

4- le rapport R de NO_3^- est inférieur à R ETR: nutriment **consommé par biomasse**; id pour NH_4^+ qui disparaît

5- R Ca^{++} est égal à R ETR alors qu'il devrait être supérieur : indice de consommation par biomasse

6- l'acidité des précipitations a quasi disparu, HCO_3^- augmente très fortement:

neutralisation de l'acidité atmosphérique*
par les réactions d'altération (cf page suivante)

	Total	mg/l										$\mu\text{eq/l}$	
	Dissous	Cl^-	SO_4^{2-}	Na^+	K^+	Mg^{++}	Ca^{++}	SiO_2	NO_3^-	NH_4^+	N tot	HCO_3^-	H^+
Pluie (m. ann.)	18,5	6,3	2,9	3,5	0,2	0,5	1,4	0,0	1,30	0,2	0,33	36,1	10,2
FANGO étiage	46,3	10,3	5,0	7,8	0,8	1,8	2,2	4,9	1,29	0,0	0,29	200,0	0,1
R=Fango/Pluie	2,6	1,6	1,7	2,2	4,0	3,5	1,6	+	0,99	0,0	0,88	5,5	0,01
		ETR		+ altération					Consommation			Neutralisation	

* acidité due à la pollution (H_2SO_4 , HNO_3)+acidité carbonique du CO_2 air

Calcul de la contribution atmosphère

1- Roches locales ne contiennent pas de chlore ni de soufre: Cl et SO₄ sont d'origine atmosphérique

2- Cl d'origine marine uniquement

3- Calcul des différents éléments apportés par les aérosols marins (composition eau mer rapportée à la quantité de Cl présent)

4- le SO₄ non marin est anthropique

4- HCO₄ ne peut que provenir du CO₂ atmosphérique incorporé par les réactions d'altération (ou en petite quantité de la dissolution des carbonates des poussières sahariennes, eux-mêmes d'origine atmosphérique)

	Total	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	HCO ₃ ⁻	NH ₄ ⁺	Na ⁺	K ⁺	Mg ⁺⁺	Ca ⁺⁺	SiO ₂
Rivière étiage	46,3	10,3	5,0	1,29	12,2	0,0	7,8	0,8	1,8	2,2	4,9
		Atmosphère					Atmosphère + Roches				Roches
Calcul	Fr. marine	10,3	1,4	1,29	0		5,7	0,2	0,2	0,7	0
de la fraction	Pollution	0	3,6								
atmosphérique	CO ₂ atm				12,2						
	Tot atmos										
	35,6	10,3	5	1,29	12,2	0	5,7	0,2	0,2	0,7	0
	77 %										

Altération des roches alumino-silicatées: libération de cations, de silice, incorporation du CO₂ air dans les bicarbonates

Ex: altération de l'albite: $4 \text{ H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + \text{NaAlSiO}_4 \rightarrow \text{Na}^+ + \text{HCO}_3^- + \text{H}_4\text{SiO}_4 + \text{Al}(\text{OH})_3$ (SiO₂: en fait H₄SiO₄; Al(OH)₃ résidu insoluble)

si H⁺ non lié à acide carbonique: par ex: $4 \text{ H}_2\text{O} + \text{H}^+ + \text{NO}_3^- + \text{NaAlSiO}_4 \rightarrow \text{Na}^+ + \text{NO}_3^- + \text{H}_4\text{SiO}_4 + \text{Al}(\text{OH})_3$

Altération des roches siliceuses: $\text{H}_2\text{O} + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{H}_4\text{SiO}_4$

Altération des carbonates: la moitié des bicarbonates provient du CO₂ de l'atmosphère, l'autre du carbonate:

