

**DOCUMENT PUBLIC**

***Contribution à la caractérisation des états de  
référence géochimique des eaux souterraines.  
Outils et méthodologie***

**Etude réalisée dans le cadre des opérations de Service public du BRGM 00EAU714  
Convention BRGM/MATE 013/01**

**A. Blum, J. Barbier, L. Chery, E. Petelet-Giraud**

**Decembre 2001  
BRGM/RP-51093-FR**



Mots clés : fonds géochimique, qualité des eaux souterraines, géochimie, éléments traces, éléments majeurs.

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

Blum A., Barbier J., Chery L., Petelet-Giraud E. (2001) – Contribution à la caractérisation des états de référence géochimique des eaux souterraines. Outils et méthodologie. Rapport BRGM/RP-51093-FR, 286 p, 6 ann., 78 fig., 56 tabl.

© BRGM, 2001, ce document ne peut être reproduit en totalité ou en partie sans l'autorisation expresse du Ministère de l'Aménagement du Territoire, Direction de l'Eau et du BRGM.

## **Synthèse**

Le faciès chimique naturel des eaux souterraines répond à un déterminisme en partie dû à la nature lithologique des aquifères et des terrains superficiels traversés par l'eau. Les faciès des roches sont bien connus sur l'ensemble du territoire alors que les caractéristiques chimiques des eaux ne sont connues qu'à la faveur des analyses chimiques, réalisées dans le cadre de différents réseaux de suivi, aux objectifs et finalités très divers.

De ce fait, afin de pouvoir interpréter les données issues de ces réseaux, il est nécessaire de disposer d'informations sur la composition chimique de référence c'est-à-dire la composition originelle de l'eau des nappes. Il a donc été proposé dès 1999 de conduire une importante étude destinée à mettre en évidence les principaux mécanismes qui contrôlent les échanges chimiques entre l'eau et la matrice aquifère, afin d'élaborer et de mettre à disposition une méthode déterministe qui permettrait de prédire la qualité naturelle d'une eau contenue dans un aquifère en un lieu donné, à partir de la connaissance de ses caractéristiques lithologiques et physico-chimiques. En 1999 et 2000, une première phase a consisté en une synthèse bibliographique des travaux relatifs aux mécanismes d'acquisition des caractères chimiques des eaux. Cette phase a intégré également, à la demande des Agences de l'Eau un important travail statistique sur les données chimiques existantes dans les différents réseaux (rapport BRGM/RP-50403-FR).

Pour faire suite à cette première approche, une seconde phase consiste à élaborer une méthodologie permettant de déterminer un fonds géochimique naturel et de lister les conditions et informations nécessaires préalablement à sa mise en œuvre. Ce présent rapport présente le résultat de cette phase d'étude réalisée dans le cadre de la convention 013/01 BRGM entre le Ministère de l'Aménagement du Territoire et de l'Environnement (Direction de l'Eau) et le BRGM (dans le cadre du FNSE), avec une conduite d'opération déléguée à l'agence de l'Eau Seine-Normandie.

Après une approche sommaire de la méthodologie qui permet d'appréhender le fonds géochimique d'un aquifère, différentes applications de la méthodologie sont détaillées :

- Une « application prédictive » : connaître le fonds hydrogéochimique d'une zone peu connue. Cette application fait l'objet des chapitres 3 et 4 dans lesquels sont présentées respectivement la caractérisation du fonds géochimique par les éléments majeurs et celle par les éléments mineurs ou traces.
- Une « application soustractive » : retrouver quel a été le fonds hydro-géochimique naturel d'une zone désormais anthropisée. Cette démarche est abordée sous l'aspect des calculs de mélange d'une part en tenant compte d'une correction par les pluies, d'autre part d'une correction des apports anthropiques. Elle est complétée par la présentation dans le chapitre 5 des principaux processus influençant le fonds géochimique et susceptibles de masquer la signature originelle.
- Une « application prospective » : fournir des recommandations ou des guides pour mieux calibrer les réseaux de mesure en fonction de leur finalité. Cette dernière

approche doit faire l'objet de la dernière phase de travaux en s'appuyant sur les éléments méthodologiques déjà acquis, pour appliquer la méthode à des zones test connues à la fois par la probabilité pour les eaux de comporter des concentrations naturelles en éléments indésirables, et pour la pression économique ou démographique sur la demande en eau, afin d'identifier précisément les zones exploitables et les zones à éviter.

La première phase de l'étude avait déjà montré la complexité des mécanismes d'acquisition des caractères chimiques d'un aquifère. Une relation générale entre la composition chimique des eaux et les minéraux en contact au sein de l'aquifère existe. Ainsi des pistes ont pu être proposées pour définir ce que devrait être la composition en éléments majeurs pour un type d'aquifère donné.

L'approche par élément mineur ou trace met en évidence également que leur occurrence naturelle au sein d'un aquifère n'est pas fortuite. Elle résulte de multiples processus physiques et chimiques, et le contexte géologique joue aussi un rôle non négligeable. Un tableau synthétique permet de donner une image à un instant donné des connaissances actuelles des occurrences en éléments toxiques et indésirables, susceptibles de dépasser les normes AEP, en fonction de la nature lithologique de chaque type d'aquifère. Parallèlement au guide de mise en évidence d'une origine naturelle, la matrice « activité-polluant » proposée permet d'identifier les causes anthropiques associées à la présence de tel élément dans une nappe.

La relation composition chimique de l'eau et géochimie des terrains traversés est simple dans le cas où l'aquifère reçoit une recharge directe par la pluie et dans lequel l'eau captée n'a pas été en contact avec un autre aquifère ou d'autres eaux au cours de son circuit souterrain. La dernière partie du rapport présentant les processus pouvant influencer le fonds géochimique d'un aquifère, montre que cette relation se complexifie dans le cas :

- d'aquifères interconnectés avec différentes compositions,
- d'un mélange avec d'autres eaux, exemple des intrusions marines ou de problèmes de drainance,
- d'une influence associée au confinement d'une eau,
- de roches extractées en carrière ou dans une mine (phénomène de « drainage acide »).

Pour chacun de ces processus, une approche méthodologique est proposée, d'une part pour le mettre en évidence, et d'autre part pour essayer d'estimer son influence sur la signature originelle de l'aquifère.

Ces phénomènes qui se superposent rendent illusoire une méthode déterministe sans faille applicable à l'ensemble des aquifères, qui permette systématiquement de définir les caractéristiques chimiques propres à un aquifère donné. Les solutions proposées sont des « recettes » basées sur des cas concrets et donc pas généralisables directement sans vérification préalable sur un nouveau cas d'étude.

Cette première étape préliminaire, qui permettra de mettre en œuvre les analyses nécessaires à la caractérisation de l'état de référence des eaux naturelles dans les

différentes entités hydrogéologiques, doit être suivie d'une phase de tests et de validation de ces premières conclusions.

Sur ces zones de test, des analyses chimiques seront réalisées en complément des données déjà acquises. Les résultats permettront d'affiner les conclusions du guide pour aider à la caractérisation de l'état de référence d'un aquifère, afin de répondre aux exigences de la nouvelle Directive Cadre sur l'eau, mais aussi pour aider à la définition des objectifs de qualité au niveau de chaque bassin, et plus globalement au niveau national par rapport aux exigences de la communauté européenne.

## Sommaire

<b>1. Comment accéder au fonds géochimique naturel d'un aquifère ? .....</b>	<b>21</b>
1.1. Niveau de connaissance.....	21
1.1.1. Information de base non géochimique.....	21
1.1.2. Information géochimique de base.....	21
1.1.3. Information géochimique spécifique .....	21
1.1.4. Information géochimique spécifique complémentaire .....	21
1.2. Méthodes d'approche .....	22
1.3. Croisement du niveau de connaissance et des méthodes : évaluation du niveau de confiance .....	22
<b>2. Approche générale pour appréhender le fonds géochimique naturel des aquifères .....</b>	<b>27</b>
2.1. connaissance préalable de l'aquifère .....	27
2.2. Postulats de base et définitions .....	27
2.2.1. Type d'aquifère .....	27
2.2.2. La géologie des terrains aquifères .....	28
2.2.3. L'hydrogéologie des aquifères.....	28
2.2.4. Distance à la côte.....	28
2.3. Compilation et interprétation des données existantes .....	31
2.3.1. Qualité des données .....	31
2.3.2. Indices d'anthropisation .....	32
2.3.3. Interprétation des majeurs.....	32
2.3.4. Interprétation des traces .....	32
2.4. Acquisition de données complémentaires .....	33
2.4.1. Analyses .....	33
2.4.2. Etudes spécifiques de la relation sol - eau .....	34
<b>3. Caractérisation du fonds géochimique par les éléments majeurs .....</b>	<b>38</b>
3.1. Les aquifères calcaires.....	39
3.1.1. Aquifères calcaires simples sans drainance .....	39
3.1.2. Aquifères calcaires avec drainance.....	41
3.1.3. Aquifères karstifiés.....	42
3.2. Les aquifères sableux ou gréseux.....	44
3.2.1. Aquifères sableux ou gréseux simples .....	44
3.2.2. Aquifères sableux ou gréseux avec drainance.....	48
3.3. Les aquifères en zone de socle.....	48
3.3.1. Aquifères d'arènes et aquifères peu profonds.....	49
3.3.2. Aquifères profonds en zone de socle .....	51
3.4. Les aquifères volcaniques.....	52
3.5. Les aquifères alluvionnaires .....	52

3.5.1. Généralités.....	52
3.5.2. Recommandations pour l'étude d'un aquifère alluvionnaire.....	53
3.5.3. Exemples.....	54
3.6. Synthèse.....	54
<b>4. Caractérisation du fonds géochimique par les éléments mineurs .....</b>	<b>57</b>
4.1. Rappel des normes relatives aux éléments indésirables et aux éléments toxiques	57
4.1.1. Le décret français du 3 janvier 1989.....	57
4.1.2. La directive européenne 98/83/CE.....	58
4.2. Les éléments toxiques.....	60
4.2.1. Antimoine.....	60
4.2.2. Arsenic.....	62
4.2.3. Cadmium.....	66
4.2.4. Chrome.....	68
4.2.5. Mercure.....	71
4.2.6. Nickel.....	73
4.2.7. Plomb.....	76
4.2.8. Sélénium.....	78
4.3. Les éléments indésirables.....	84
4.3.1. Aluminium.....	84
4.3.2. Argent.....	92
4.3.3. Baryum.....	94
4.3.4. Bore.....	99
4.3.5. Cuivre.....	104
4.3.6. Fer.....	108
4.3.7. Manganèse.....	115
4.3.8. Fluor.....	122
4.3.9. Phosphore.....	125
4.3.10. Zinc.....	130
4.4. Synthèse sur les occurrences naturelles en éléments toxiques et indésirables dans les eaux souterraines.....	133
4.5. Autres paramètres.....	136
4.5.1. Strontium.....	136
4.5.2. Ammonium.....	139
4.5.3. Turbidité et matières en suspension (MES).....	139
4.5.4. Oxydabilité.....	140
4.5.5. Carbone organique total (COT) et carbone organique dissous (COD).....	141
<b>5. Processus influençant le fonds géochimique des aquifères .....</b>	<b>143</b>
5.1. Mise en évidence de l'origine de la salinité d'une eau souterraine.....	144
5.1.1. Généralités.....	144

5.1.2.	Outils servant à identifier une salinité .....	144
5.1.3.	Exemples d'aquifères côtiers contaminés par des eaux salées.....	150
5.1.4.	Exemple d'eaux souterraines salées dans des granites profonds.....	154
5.1.5.	Synthèse des méthodes d'étude de la salinité d'un aquifère .....	154
5.2.	Impact du confinement d'une eau .....	155
5.2.1.	Dénitrification.....	156
5.2.2.	Mise en solution d'éléments métalliques.....	174
5.3.	Mise en évidence d'une drainance.....	176
5.3.1.	Définitions.....	176
5.3.2.	Outils.....	176
5.3.3.	Exemples .....	177
5.4.	« Drainage acide ».....	178
5.4.1.	Synthèse des connaissances .....	178
5.4.2.	Méthodologie.....	185
6.	<b>Conclusion générale et perspectives .....</b>	<b>189</b>

## **Liste des annexes**

**Annexe 1 - Bibliographie classée**

**Annexe 2 - Rappels de calculs de base pour accéder au fonds géochimique naturel d'un aquifère**

**Annexe 3 - Rappels sur quelques isotopes utilisés en hydrologie**

**Annexe 4 - Principales réactions chimiques du fer au cours du drainage acide**

**Annexe 5 - Matrices activités – polluants**

**Annexe 6 – Données sur le sol**

## Liste des illustrations

### FIGURES

Figure 1 : méthodologie pour appréhender le fonds géochimique naturel d'un aquifère	25
Figure 2 : carte schématique des teneurs en chlorures dans les précipitations sur les côtes atlantique et méditerranéenne. ....	30
Figure 3 : Schéma simplifié du milieu karstique.....	43
Figure 4 : karst unaire et karst binaire.....	44
Figure 5 : diagramme alcalinité-pH pour les grès du Trias inférieur de Lorraine (partie libre). D'après les données de l'AERM, 1999.....	45
Figure 6 : schématisation de l'altération d'un socle (Wyns, 1998).....	49
Figure 7 : Diagramme potentiel-pH de l'arsenic. D'après Hem, 1977.....	63
Figure 8 : Relation entre la géochimie des sols et les concentrations dans les eaux pour l'arsenic en Auvergne et Limousin. D'après Barbier et Chery, 1997.....	64
Figure 9 : Champs de stabilité des formes solides et des principales formes dissoutes du cadmium dans le système $Cd+CO_2+S+H_2O$ à 25°C et 1 atmosphère. D'après Hem, 1972.....	67
Figure 10 : Diagramme Eh-pH du chrome ( $Cr=5.2 \mu g/L$ ). D'après Hem, 1977.....	69
Figure 11 : champs de stabilité du mercure en solution à 25°C et sous une atmosphère ( $Cl=36 \text{ mg/L}$ ; $SO_4^{2-}=96 \text{ mg/L}$ ). D'après Hem, 1970.....	72
Figure 12 : diagramme Eh-pH du nickel. D'après Vallee, 1999.....	74
Figure 13 : diagramme Eh-pH du sélénium.....	79
Figure 14 : concentrations en sélénium et en nitrates dans les aquifères du Dogger et de l'Oxfordien du Bassin Rhin-Meuse. D'après les données de l'AERM, 1999.....	82
Figure 15 : concentrations en sélénium et en chlore dans les aquifères du Dogger, de l'Oxfordien, et des Grès du Trias inférieur du Bassin Rhin-Meuse. D'après les données de l'AERM, 1999.....	82
Figure 16 : relation sélénium-cadmium dans l'aquifère des Grès du Trias inférieur. D'après les données de l'AERM, 1999.....	83
Figure 17 : solubilité de l'aluminium en fonction du pH. Les droites sont construites à partir des constantes thermodynamiques, les points ont été relevés dans différents lacs de montagne tessinois. D'après Sigg et al., 1994.....	84
Figure 18 : relation entre concentrations en aluminium et pH dans les ruisseaux des Vosges, d'après Probst et al. (1990) dans Sigg et al. (1994).....	87
Figure 19 : relation entre concentration en aluminium et pH, dans les eaux souterraines du bassin Rhin-Meuse. D'après les données de l'AERM.....	88
Figure 20 : relation aluminium – pH dans l'aquifère crayeux du bassin Artois/Mélantois Sud. D'après les données de l'AEAP, 1999.....	89
Figure 21 : relation aluminium – sulfates et chlore dans l'aquifère crayeux du bassin Artois/Mélantois Sud. D'après les données de l'AEAP, 1999.....	89
Figure 22 : relation aluminium – pH dans l'aquifère carbonifère du Nord. D'après les données de l'AEAP, 1999.....	90
Figure 23 : relation aluminium – fer dans l'aquifère Carbonifère du Nord. D'après les données de l'AEAP, 1999.....	91

Figure 24 : Domaines de stabilité de formes solides de l'argent et solubilité à l'équilibre de l'argent dans le système $\text{Ag}+\text{H}_2\text{O}+\text{O}_2$ ( $\text{Cl}=35 \text{ mg/L}$ ; $\text{HCO}_3^-=61 \text{ mg/L}$ ; $\text{SO}_4^{2-}=9.6 \text{ mg/L}$ ; $T=25^\circ\text{C}$ ; $P=1\text{atm.}$ ). D'après Hem, 1977. ....	92
Figure 25 : solubilité de l'argent en présence d'hydroxydes ferriques ( $\text{Ag}=11 \mu\text{g/l}$ ).D'après Hem, 1977. ....	93
Figure 26 : relation entre la géochimie des sols et les concentrations dans les eaux pour le baryum. Exemple du Trias de l'Ardèche (Barbier et Chery, 1997). ....	95
Figure 27 : corrélation entre les concentrations en sulfates et en baryum dans les eaux de captage situés dans un environnement riche en baryum. Trias de l'Ardèche (Barbier et Chery, 1997). ....	95
Figure 28 : relation baryum – nitrates dans l'aquifère Bathonien (Bassin Seine-Normandie). D'après les données de l'AESN, 2000. ....	97
Figure 29 : relation baryum – sulfates dans l'aquifère Bathonien (Bassin Seine-Normandie). D'après les données de l'AESN, 2000. ....	98
Figure 30 : relation baryum – chlore dans l'aquifère Bathonien (Bassin Seine-Normandie). D'après les données de l'AESN, 2000. ....	98
Figure 31 : distribution des formes chimiques du bore en fonction du pH (d'après l'AESN, 2000) ....	100
Figure 32 : teneur en bore dans les eaux de pluie de Floride en fonction de la distance aux côtes. D'après Carricker et Brezonik, 1978 dans Pain, 1996. ....	102
Figure 33 : domaines de stabilité des formes solides du cuivre dans le système $\text{Cu}+\text{H}_2\text{O}+\text{O}_2+\text{CO}_2+\text{SO}_4$ . D'après Hem, 1977. ....	105
Figure 34 : corrélations cuivre – nitrates et cuivre – sulfates dans les alluvions de la plaine d'Alsace. D'après les données de l'AERM, 1999. ....	108
Figure 35 : champs de stabilité des formes dissoutes et solides du fer en fonction du pH et du Eh à $25^\circ\text{C}$ et sous 1 atmosphère ( $\text{SO}_4^{2-}=96 \text{ mg/L}$ ; $\text{HCO}_3^-=61 \text{ mg/L}$ ; fer dissous= $56 \mu\text{g/L}$ ). D'après Hem, 1985. ....	110
Figure 36 : relation fer – chlore dans l'aquifère Carbonifère du Nord. D'après les données de l'AEAP, 1999. ....	114
Figure 37 : champs de stabilité des formes solides et dissoutes du manganèse à $25^\circ\text{C}$ et 1 atmosphère ( $\text{SO}_4^{2-}=96 \text{ mg/L}$ , $\text{HCO}_3^-=61 \text{ mg/L}$ ). D'après Hem, 1985. ....	117
Figure 38 : concentration en manganèse dans la nappe de la plaine d'Alsace. D'après l'APRONA, 1999. ....	120
Figure 39 : relation manganèse – chlore, nitrates dans l'aquifère alluvionnaire Holocène – Pléistocène du bassin Seine – Normandie. D'après les données de l'AESN, 1999. ....	121
Figure 40 : pourcentages des espèces de phosphate dissous en fonction du pH à $25^\circ\text{C}$ et 1 atmosphère. D'après Hem, 1985. ....	126
Figure 41 : champs de stabilité des formes solides et dissoutes du zinc dans le système $\text{Zn}+\text{CO}_2+\text{S}+\text{H}_2\text{O}$ à $25^\circ\text{C}$ et 1 atmosphère. D'après Hem, 1972. ....	130
Figure 42 : relation entre la géochimie des sols et les concentrations dans les eaux pour le zinc. Exemple du Trias de l'Ardèche (Barbier et Chery, 1997). ....	131
Figure 43 : variations de la composition isotopique de l'eau, associées aux différents processus de salinisation. Diagramme $\delta^{18}\text{O}$ versus salinité (D'après Gat, 1981). ....	148
Figure 44 : variations de la composition isotopique de l'eau, associées aux différents processus de salinisation. Diagramme $\delta\text{D}$ versus $\delta^{18}\text{O}$ (D'après Gat, 1981). ....	149

Figure 45 : composition isotopique de sources d'eaux minéralisées. D'après Gat, 1981.	149
Figure 46 : diagramme $\delta^2\text{H}$ versus $\delta^{18}\text{O}$ dans les eaux de l'Eocène moyen de l'estuaire de la Gironde. D'après Platel et al., 1999.	151
Figure 47 : diagramme Cl versus Na des eaux de l'Eocène moyen dans l'estuaire de la Gironde. D'après Platel et al., 1999.	152
Figure 48 : diagramme $\delta^{34}\text{S}(\text{SO}_4)$ versus $\delta^{18}\text{O}(\text{SO}_4)$ des eaux de l'Eocène moyen dans l'estuaire de la Gironde. D'après Platel et al., 1999.	153
Figure 49 : évolution de la composition isotopique au cours du mélange progressif de deux eaux de concentrations et de compositions isotopiques différentes (A et B). D'après Simon, 1986.	157
Figure 50 : diagramme logarithme de la concentration versus Eh représentant la séquence de demi-réactions redox d'un aquifère captif (pH=7, concentration totale=10-3M; S=10-2M; Fe=10-4M; Mn=10-6M). D'après Mariotti, 1986.	160
Figure 51 : diagramme argon – azote dans un aquifère confiné et artésien du désert du Kalahari. (WEA=Water in Equilibrium with Atmosphere ; (N <sub>2</sub> ) <sub>xs</sub> = azote en excès). D'après Vogel et al. (1981) dans Mariotti (1986).	163
Figure 52 : variations des teneurs en nitrates, oxygène dissous et azote en excès dans un aquifère du désert du Kalahari, en fonction de l'âge 14C de l'eau. D'après Vogel et al., 1981, dans Mariotti, 1986.	164
Figure 53 : composition isotopique de différentes sources de NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> . D'après Fritz et Clark (1997).	165
Figure 54 : évolution des compositions isotopiques du substrat ( $\delta_s$ ) et du produit ( $\delta_p$ ) au cours de la dénitrification selon le modèle de la distillation de Rayleigh. f est la fraction de nitrates non consommés. D'après les données de Heaton et al., 1983 dans Simon, 1986.	166
Figure 55 : représentation schématique de l'évolution des compositions isotopiques des nitrates et du diazote dissous au cours des processus de dénitrification. Les signes + et - représentent respectivement l'enrichissement et l'appauvrissement en isotopes lourds de chaque élément par rapport aux stades précédents. Le « 0 » symbolise une teneur isotopique initiale.	166
Figure 56 : coupe de l'aquifère calcaire du Lincolnshire (Angleterre). D'après Edmunds, 1973 dans Simon, 1986.	167
Figure 57 : évolution hydrochimique dans l'aquifère calcaire Lincolnshire. D'après Edmunds et Walton, 1986 ; dans Mariotti, 1986.	168
Figure 58 : aquifère des grès triasiques des Midlands de l'Est (Angleterre). Diagramme semi-logarithmique concentration en nitrates – fer total dissous. D'après Edmunds et al., 1982 dans Mariotti, 1986.	169
Figure 59 : composition isotopique des nitrates dans la nappe de la Craie du Nord de la France en fonction de leur teneur. D'après Simon, 1986.	170
Figure 60 : relation $\delta^{34}\text{S}$ – nitrates dans des aquifères de socle du Massif Armoricaïn. D'après Landreau et Mariotti, 1989.	171
Figure 61 : relation $\delta^{15}\text{N}$ – nitrates dans des aquifères de socle du Massif Armoricaïn. D'après Landreau et Mariotti, 1989.	172
Figure 62 : effet filtre des berges. Schématisation des mécanismes mis en jeu. D'après Chery et Mouvet, 2000.	175

Figure 63 : modèle hydrogéochimique conceptuel de remplissage des travaux miniers. L'eau ruisselle sur les parements ①, ou sur la sole des galeries ②. Elle réagit avec les sulfures présents tout en se rééquilibrant ③ avec l'air. Ce mécanisme produit une eau de remplissage initial ④ très chargée en métaux. D'après Schmitt et Combes, 1986. ....	182
Figure 64 : évolution des teneurs en fer et en sulfates dans des effluents de carrière. D'après BRGM, 1997c. ....	184
Figure 65 : évolution du rapport sulfate/calcium en fonction du pH dans des effluents de carrière en Bretagne, Basse-Normandie, et Pays de Loire. D'après BRGM, 1997c. ....	184
Figure 66 : méthodologie pour identifier un risque de drainage acide. ....	187
Figure 67 : Représentations graphiques d'un mélange binaire avec des isotopes du Sr	224
Figure 68 : Représentations graphiques d'un mélange ternaire avec des isotopes du Sr	225
Figure 69 : Agrandissement de la Figure 67 droite. Proportion de mélange dans un diagramme de mélange à trois composants	225
Figure 70 : Evolution schématique des concentrations ioniques (Xi en µeq/l) dans les pluies françaises en fonction de la distance à la côte (stations situées sur une ligne Cherbourg-Bâle). (Meybeck, 1986). ....	227
Figure 71 : diagramme Cl versus Na	231
Figure 72 : diagramme corrélant deux indicateurs d'apports anthropiques (NO <sub>3</sub> versus Cl). ....	231
Figure 73 : résumé des modalités de traçage par les isotopes stables de l'eau. ....	237
Figure 74 : compositions isotopiques de l'azote des nitrates dans les principales étapes du cycle des nitrates	242
Figure 75 : courbe d'évolution des teneurs en <sup>34</sup> S et en <sup>18</sup> O des évaporites marines au cours des temps géologiques. D'après Claypool et al., 1980	245
Figure 76 : réactions de régénération du fer II	247
Figure 77 : schéma récapitulatif des réactions primaires et secondaires qui se déroulent au cours d'un phénomène de DMA. D'après Nordstrom (1982) dans « coal mine drainage prediction and pollution prevention in Pennsylvania ». ....	248
Figure 78 : comparaison entre la lithologie et la distribution des teneurs en Cr du sol dans le massif vosgien. Données de l'Inventaire Minier National. D'après Darmendrail et al., 2000. ....	273
Figure 79 : carte des valeurs moyennes en Cd par petites régions agricoles. Données du Programme ADEME/INRA. D'après Darmendrail, 2000. ....	274

## TABLEAUX

Tableau 1 : Méthode d'approche à utiliser pour accéder au fonds géochimique d'un aquifère en fonction du niveau de connaissance initial de celui-ci, et niveau de confiance du résultat obtenu	23
Tableau 2 : seuils de détection de quelques laboratoires agréés pour quelques éléments.	31
Tableau 3 : synthèse des modalités de traçage par les isotopes	34

Tableau 4 : Abondances moyennes à l'échelle mondiale en éléments toxiques, indésirables, et majeurs dans les principaux types de roche (en ppm ou mg/Kg). D'après Horn et Adams (1966) dans Hem (1985).....	36
Tableau 5 : teneurs totales (en ppm ou mg/kg) en éléments traces métalliques, fer et manganèse dans les sols français (hors sites anthropisés). Données du programme INRA-ASPITET. D'après Darmendrail et al., 2000.....	37
Tableau 6 : types d'aquifères abordés pour la caractérisation du fonds géochimique....	39
Tableau 7 : Concentrations moyennes en éléments majeurs dans les aquifères calcaires libres à plus de 100 km de la côte. D'après Barbier et al., 2001.....	40
Tableau 8 : Concentrations moyennes en éléments majeurs dans les aquifères de craie libres à plus de 100 km de la côte. D'après Barbier et al., 2001.....	40
Tableau 9 : Concentrations moyennes en éléments majeurs dans les aquifères de craie libres à moins de 100 km de la côte. D'après Barbier et al., 2001.....	40
Tableau 10 : Concentrations moyennes en éléments majeurs dans les aquifères calcaires captifs à plus de 100 km de la côte. D'après Barbier et al., 2001.....	41
Tableau 11 : Concentrations moyennes en éléments majeurs dans les aquifères calcaires captifs à moins de 100 km de la côte. D'après Barbier et al., 2001.....	41
Tableau 12 : Concentrations moyennes en éléments majeurs dans les aquifères sableux libres à plus de 100 km de la côte. D'après Barbier et al., 2001.....	45
Tableau 13 : Concentrations moyennes en éléments majeurs dans les aquifères sableux libres à moins de 100 km de la côte. D'après Barbier et al., 2001.....	46
Tableau 14 : Concentrations moyennes en éléments majeurs dans les aquifères gréseux libres à plus de 100 km de la côte. D'après Barbier et al., 2001.....	46
Tableau 15 : Concentrations moyennes en éléments majeurs dans les aquifères sableux captifs à plus de 100 km de la côte. D'après Barbier et al., 2001.....	46
Tableau 16 : Concentrations moyennes en éléments majeurs dans les aquifères sableux captifs à moins de 100 km de la côte. D'après Barbier et al., 2001.....	47
Tableau 17 : Concentrations moyennes en éléments majeurs dans les aquifères gréseux captifs à plus de 100 km de la côte.....	47
Tableau 18 : Concentrations moyennes en éléments majeurs dans les aquifères gréseux captifs à moins de 100 km de la côte. D'après Barbier et al., 2001.....	47
Tableau 19 : Concentrations moyennes en éléments majeurs dans les aquifères de socle. D'après Barbier et al., 2001.....	49
Tableau 20 : Concentrations moyennes en éléments majeurs dans les micaschistes (aquifères libres à plus de 100 km de la côte). D'après Barbier et al., 2001.....	50
Tableau 21 : Concentrations moyennes en éléments majeurs dans les gneiss (aquifères libres à plus de 100 km de la côte). D'après Barbier et al., 2001.....	50
Tableau 22 : Concentrations moyennes en éléments majeurs dans les granites (aquifères libres à plus de 100 km de la côte). D'après Barbier et al., 2001.....	50
Tableau 23 : Concentrations moyennes en éléments majeurs dans les migmatites. D'après Barbier et al., 2001.....	50
Tableau 24 : Concentrations moyennes en éléments majeurs dans les schistes (aquifères libres à plus de 100 km de la côte). D'après Barbier et al., 2001.....	51
Tableau 25 : Concentrations moyennes en éléments majeurs dans les schistes (aquifères libres à moins de 100 km de la côte). D'après Barbier et al., 2001.....	51
Tableau 26 : Concentrations moyennes en éléments majeurs dans les aquifères en contexte volcanique. D'après Barbier et al., 2001.....	52

Tableau 27 : Composition chimique moyenne des eaux souterraines utilisées pour l'étude statistique pour les principales lithologies d'aquifères associées.....	55
Tableau 28 : Composition chimique moyenne des eaux de surface drainant les principales catégories de roches (Meybeck, 1984).....	56
Tableau 29 : concentrations maximales admissibles (en µg/L) en éléments toxiques et indésirables dans les eaux destinées à la consommation humaine.....	59
Tableau 30 : teneurs en antimoine dans les eaux et contexte géologique associé. Exemple de forages en Auvergne (Barbier et Chery, 1997).....	61
Tableau 31 : concentrations en sélénium (en µg/L) dans des séries secondaires du Bassin Rhin-Meuse. D'après les données de l'AERM, 1999.....	81
Tableau 32 : influence de la filtration (à 0,45 µ) sur les concentrations en Al dans des eaux acides de sources thermales de l'Ardèche.....	85
Tableau 33 : influence de la filtration (à 0,45 µ) sur les concentrations en Al et Fe dans des eaux neutres de points d'eau de l'Ardèche.....	85
Tableau 34 : teneurs moyennes en fer, pH, et Eh dans l'aquifère des sables aptiens dans l'Aube en 1986. D'après Bourg et al., 1987.....	112
Tableau 35 : teneurs moyennes en manganèse, pH, et Eh dans l'aquifère des sables aptiens dans l'Aube en 1986. D'après Bourg et al., 1987.....	118
Tableau 36 : teneurs en orthophosphates et autres éléments (en mg/L) dans l'Eocène et l'Oligocène du Bassin Parisien. Exemples de points d'eau du département de l'Essonne. D'après André et Mazenc, 1986.....	127
Tableau 37 : exemples de teneurs en orthophosphates et autres éléments (en mg/L) dans des aquifères tertiaires du Bassin Aquitain. D'après Chery et al., 1999.....	127
Tableau 38 : concentrations maximales connues (en µg/L) en éléments toxiques et indésirables (d'origine naturelle uniquement). Les minimas sont nuls.....	134
Tableau 39 : synthèse des occurrences en éléments toxiques et indésirables, susceptibles de dépasser les normes AEP, en fonction de la nature de l'aquifère. Les lettres entre parenthèses renvoient aux commentaires exposés ci-dessous.....	135
Tableau 40 : teneurs moyennes en strontium (en mg/L) dans les aquifères de la région parisienne. D'après Carré, 1975.....	137
Tableau 41 : teneurs maximales et minimales en strontium (en mg/L) dans certains aquifères du Bassin Seine-Normandie. D'après les données du réseau qualité de l'AESN, 2000.....	138
Tableau 42 : concentrations en Sr <sup>2+</sup> (en mg/L) dans des aquifères riches en huntite d'Oman. D'après Stanger et Neal, 1994).....	139
Tableau 43 : concentrations en brome et en chlore (en mg/L) dans l'eau de mer actuelle et évaporée au stade halite.....	145
Tableau 44 : résumé des principaux outils disponibles pour l'analyse de la salinité d'un aquifère.....	155
Tableau 45 : séquences des processus redox dans un aquifère clos, contenant initialement de la matière organique et diverses espèces oxydées, dissoutes ou minérales (d'après Stumm et Morgan, 1981 et Champ et al., 1979 dans Simon, 1986).....	159
Tableau 46 : synthèse des hypothèses et des outils servant à interpréter une baisse de la teneur en nitrates dans un aquifère captif.....	173
Tableau 47 : résumé des principaux outils disponibles pour mettre en évidence une drainance.....	177

Tableau 48 : principaux minéraux sulfurés. D'après Brunet, 2000.....	179
Tableau 49 : caractéristiques des DMA dans les mines de charbon. Teneurs en mg/L. D'après Brunet, 2000. ....	180
Tableau 50 : caractéristiques des DMA dans les mines métalliques. Teneurs en mg/L. D'après Brunet, 2000. ....	180
Tableau 51 : facteurs influençant la formation des DMA. D'après Brunet, 2000.....	181
Tableau 52 : exemples de sites touchés par des écoulements acides. Teneurs en mg/L. D'après Brunet, 2000. ....	181
Tableau 53 : teneurs (en mg/L) d'eaux de carrières bretonnes. D'après Vannier, 1996. .....	185
Tableau 54 : Estimation graphique des proportions de chacun des trois termes de mélange.....	226
Tableau 55 : principaux isotopes de l'environnement utilisés en hydrologie.....	234
Tableau 56 :principales origines des nitrates et composition isotopique associée .....	243

## **Liste des abréviations**

**ADEME** – Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie

**AEAG** – Agence de l'Eau Adour-Garonne

**AEAP** – Agence de l'Eau Artois-Picardie

**AELB** – Agence de l'Eau Loire-Bretagne

**AEP** – Alimentation en Eau Potable

**AERM** – Agence de l'Eau Rhin-Meuse

**AERMC** – Agence de l'Eau Rhône-Méditerranée-Corse

**AESN** – Agence de l'Eau Seine-Normandie

**ASPITET** – Apports d'une Stratification Pédologique pour Interprétation des Teneurs en Eléments Traces

**INRA** – Institut National de Recherches Agronomiques

**MATE** – Ministère de l'Aménagement du Territoire et de l'Environnement

**ppm** – partie par millions (ou mg/kg)

## **Introduction. Rappel des objectifs**

Depuis les années 1997-1998, les six Agences de l'Eau et la Direction de l'Eau du Ministère chargé de l'Aménagement du Territoire et de l'Environnement se sont engagées sur la mise en place d'un réseau de suivi de la qualité des eaux souterraines sur la base d'un protocole d'échantillonnage minimum. Ces réseaux ont pour objectif d'obtenir un état de la qualité des eaux souterraines à l'échelle des six bassins ainsi que de suivre leur évolution.

Les données issues de ces réseaux peuvent être traitées grâce au nouveau Système d'Evaluation de la Qualité des Eaux souterraines (SEQ-Eaux souterraines) récemment mis au point. Mais les travaux engagés pour la mise au point de ce SEQ ont montré qu'il était difficile en l'état actuel des connaissances de caractériser les états de référence géochimique des eaux des aquifères pour les paramètres pouvant être naturellement présents dans le milieu.

Le faciès chimique naturel des eaux souterraines répond à un déterminisme en partie dû à la nature lithologique des aquifères et des terrains superficiels traversés par l'eau. Les faciès des roches sont bien connus sur l'ensemble du territoire alors que les caractéristiques chimiques des eaux ne sont connues qu'à la faveur des analyses chimiques, réalisées dans le cadre de différents réseaux de suivi aux objectifs et finalités très diverses.

De ce fait, afin de pouvoir interpréter les données issues des réseaux, il est nécessaire de disposer d'informations sur la composition chimique de référence c'est-à-dire la qualité originelle des nappes. Cette connaissance de l'état de référence de la qualité de l'eau d'un système aquifère doit permettre de détecter toute variation et de prévoir l'évolution à court et long terme de la qualité des eaux. Il a donc été proposé dès 1999 de conduire une importante étude destinée à mettre en évidence les principaux mécanismes qui contrôlent les échanges chimiques entre l'eau et le sous-sol dans ses différents niveaux, afin d'élaborer et de mettre à disposition une méthode déterministe qui permettrait de prédire la qualité naturelle d'une eau contenue dans un aquifère en un lieu donné, à partir de la connaissance des caractéristiques lithologiques et physico-chimiques. Cette étude doit permettre d'apporter une aide pour les services de police des eaux et des milieux aquatiques dans leur action sur la gestion des eaux souterraines, et être le support permettant de répondre aux exigences d'informations de la future Directive Cadre sur l'eau.

En 1999 et 2000, une première phase a consisté en une synthèse bibliographique des travaux relatifs aux mécanismes d'acquisition des caractères chimiques des eaux. Cette phase a intégré également, à la demande des Agences de l'Eau un important travail statistique sur les données chimiques existantes dans les différents réseaux (rapport BRGM/RP-50403-FR). Elle a permis la caractérisation des différents aquifères en fonction du contexte hydrogéologique et du type de lithologie. Cette première étape réalisée dans le cadre des études de service public du BRGM, a bénéficié d'un cofinancement dans le cadre de la convention 017/99 BRGM entre le Ministère de

l'Aménagement du Territoire et de l'Environnement (Direction de l'Eau) et le BRGM (dans le cadre du FNSE), avec une conduite d'opération déléguée à l'agence de l'Eau Seine-Normandie.

Pour faire suite à cette première approche, une seconde phase des travaux consiste à élaborer une méthodologie permettant de déterminer un fonds géochimique naturel et de lister les conditions et informations nécessaires préalablement à sa mise en œuvre. Ce présent rapport présente le résultat de cette phase d'étude réalisée dans le cadre de la convention 013/01 BRGM entre le Ministère de l'Aménagement du Territoire et de l'Environnement (Direction de l'Eau) et le BRGM (dans le cadre du FNSE), avec une conduite d'opération déléguée à l'agence de l'Eau Seine-Normandie.

Après une approche sommaire de la méthodologie qui permet d'appréhender le fonds géochimique d'un aquifère, différentes applications de la méthodologie sont détaillées :

- Une application prédictive : connaître le fonds hydrogéochimique d'une zone peu connue. Cette application fait l'objet des chapitres 3 et 4 dans lesquels sont présentés respectivement la caractérisation du fonds géochimique par les éléments majeurs et par les éléments mineurs ou traces. Pour les éléments majeurs, la présentation est faite par type d'aquifère en reprenant les éléments de synthèse par lithologie et en distinguant les contextes associés. Pour les éléments traces, l'approche est abordée par une présentation pour chacun des éléments, pris dans la liste des éléments toxiques ou indésirables au sens du décret pour les eaux destinées à l'AEP, de leurs caractéristiques, des occurrences associées et d'exemples pris dans des aquifères du territoire national.
- Une application soustractive : retrouver quel a été le fonds hydrogéochimique naturel d'une zone désormais anthropisée. Cette démarche est abordée sous l'aspect des calculs de mélange d'une part en tenant compte d'une correction par les pluies, d'autre part d'une correction des apports anthropiques. Elle est complétée par la présentation dans le chapitre 5 des principaux processus influençant le fonds géochimique et susceptibles de masquer la signature originelle.
- Une application prospective : fournir des recommandations ou des guides pour mieux calibrer les réseaux de mesure en fonction de leur finalité. Cette dernière approche doit faire l'objet de la dernière phase de travaux en s'appuyant sur les éléments méthodologiques déjà acquis, pour appliquer la méthode à des zones test connues à la fois par la probabilité pour les eaux de comporter des concentrations naturelles en éléments indésirables, et pour la pression économique ou démographique sur la demande en eau, afin d'identifier précisément les zones exploitables et les zones à éviter.

## **1. Comment accéder au fonds géochimique naturel d'un aquifère ?**

Pour accéder au fonds géochimique naturel des aquifères, trois grandes questions se posent :

- Quel est le niveau de connaissance dont on dispose sur l'aquifère à étudier ?
- Quelle méthode peut-on appliquer pour retrouver le faciès géochimique naturel de cet aquifère ?
- Quel est le niveau de confiance du résultat obtenu ?

Ces trois volets sont détaillés dans les paragraphes suivants.

### **1.1. NIVEAU DE CONNAISSANCE**

On peut globalement identifier quatre niveaux de connaissance initiaux lorsque l'on souhaite étudier un aquifère.

#### **1.1.1. Information de base non géochimique**

Il s'agit de toutes les données de base non géochimiques qui caractérisent l'encaissant de l'aquifère :

- Carte géologique,
- Carte hydrogéologique,
- Log stratigraphiques de forage, piézomètre ou sondage,
- Données issues de la Banque du Sous-Sol (BSS), ...

#### **1.1.2. Information géochimique de base**

Il s'agit des informations généralement accessibles en géochimie :

- Analyses chimiques de captages AEP,
- Bases de données sur l'eau, ...
- Analyses réalisées dans le cadre des réseaux de mesure (protocole national 1999 du RNES)

#### **1.1.3. Information géochimique spécifique**

Il s'agit des informations disponibles sur des zones plus restreintes qui ont fait l'objet d'études détaillées :

- Thèses en géochimie ou hydrochimie
- Monographies ou études d'ingénierie locales

#### **1.1.4. Information géochimique spécifique complémentaire**

Il s'agit d'informations complémentaires à acquérir en géochimie :

- Analyses spécifiques sur l'eau : éléments en traces correspondant à une problématique spécifique, isotopes stables ou radiogéniques,

- Analyses spécifiques sur les lithologies encaissantes : minéralogie, analyses géochimiques, ...

## **1.2. METHODES D'APPROCHE**

Trois méthodes d'approche se distinguent :

- A partir des connaissances de base sur l'aquifère (géologie, hydrogéologie), description du faciès géochimique théorique de l'eau,
- Compilation des données géochimiques existantes, en éliminant les données marquées par l'anthropisation. Méthode pour les aquifères peu ou pas perturbés.
- Compilation des données géochimiques existantes, "reconstitution" de données représentatives du fonds géochimique naturel par correction de la contamination anthropique à l'aide de paramètres clés.

## **1.3. CROISEMENT DU NIVEAU DE CONNAISSANCE ET DES METHODES : EVALUATION DU NIVEAU DE CONFIANCE**

Le tableau 1 propose, en fonction du niveau de connaissance initiale de l'aquifère (faible à élevé), une méthode d'approche appropriée (de la plus simple à la plus élaborée) ainsi que le niveau de confiance attendu.

A titre d'exemple, lorsque l'on ne dispose que de données relatives à la géologie de l'aquifère et aucune analyse chimique des eaux, la seule façon d'estimer le fonds géochimique naturel de cet aquifère est de faire une description du faciès géochimique théorique. Cette description peut se faire en se basant sur la synthèse effectuée avec toutes les données disponibles sur les aquifères français (rapport BRGM RP-50403-FR). C'est le cas de la case \* du tableau 1, où l'on se référera aux médianes pour les éléments majeurs et aux occurrences pour les éléments traces.

Une telle démarche descriptive de tous les cas de figure possibles, en distinguant dans chaque catégorie le cas des aquifères captifs ou non, l'éloignement à la mer et les diverses lithologies, pourrait s'avérer peu accessible d'un point de vue pratique et comporterait des redites inévitables.

Ainsi, cette démarche, bien que rigoureuse dans l'approche n'a pas été retenue. Pour la remplacer, une méthodologie plus simple, basée sur l'analyse successive des éléments majeurs, mineurs et des processus susceptibles de modifier le fonds géochimique naturel d'un aquifère, est proposée. Elle est résumée sur la Figure 1.

L'étape préliminaire de cette méthodologie est la récupération des données existantes. Elle est fondamentale et nécessite la plus grande attention. En effet, la qualité des données recueillies décidera de la validité des conclusions formulées à l'issue de l'étude. On recommande donc :


		Méthode d'approche envisageable			Niveau de confiance attendu		
		Simple → Elaborée			Faible → Elevé		
Niveau de connaissance de l'aquifère		Description faciès géochimiques théoriques	Compilation des données existantes en éliminant les points anthropisés	Reconstitution du fonds géochimique naturel par correction de l'apport anthropique	Qualitatif	Semi-quantitatif	Quantitatif
<i>Faible</i>  <i>Elevé</i>	Base non géochimique	✓ *			✓		
	Base géochimique	✓	✓		✓	✓ (majeurs)	
	Géochimie spécifique	✓	✓	✓		✓ (traces)	✓ (majeurs)
	Géochimie spécifique à acquérir		✓	✓		✓	✓ (traces)

Tableau 1 : Méthode d'approche à utiliser pour accéder au fonds géochimique d'un aquifère en fonction du niveau de connaissance initial de celui-ci, et niveau de confiance du résultat obtenu

1. de choisir des points de prélèvement bien répartis dans l'espace et couvrant l'ensemble de l'aquifère étudié,
2. d'éviter les zones anthropisées,
3. de choisir des analyses bien réparties dans le temps. On s'attachera en particulier à recueillir, pour un même point, des résultats obtenus à différentes saisons et sur plusieurs années si cela est possible,
4. de combiner des prélèvements dans des forages et dans des sources,
5. de s'assurer de la validité des résultats. Il faut pour cela vérifier la représentativité des données au moment du prélèvement en s'assurant que le protocole a été correctement suivi, ou encore qu'il n'existe pas de contamination liée au captage (dans le cas des forages). Il convient également de s'informer sur la qualité des analyses en identifiant le laboratoire d'analyse, les méthodes appliquées, ou encore les seuils de détection utilisés.

Une fois que les données sont recueillies, l'analyse des différents paramètres chimiques peut commencer. Pour les éléments majeurs (cf. §3), il est tout d'abord recommandé de procéder à une analyse statistique afin d'identifier les caractéristiques chimiques de l'aquifère. Après quoi, différents outils sont à disposition pour distinguer si ces caractéristiques sont naturelles ou anthropiques.

L'étape suivante consiste à étudier les teneurs en éléments mineurs (cf. §4). Celles-ci peuvent être comparées aux normes française et européenne relatives aux eaux destinées à la consommation humaine. Lorsque des anomalies ou des occurrences significatives sont repérées, il est parfois possible d'en déterminer l'origine (naturelle ou anthropique). On peut notamment identifier si le contexte géologique est favorable à l'élément étudié, ou encore réaliser des corrélations avec des indices d'anthropisation.

Enfin, l'ultime étape de la méthodologie est basée sur la reconnaissance des mécanismes naturels susceptibles de modifier la composition chimique d'un aquifère.

Chacune de ces étapes sera détaillée dans les paragraphes suivants.

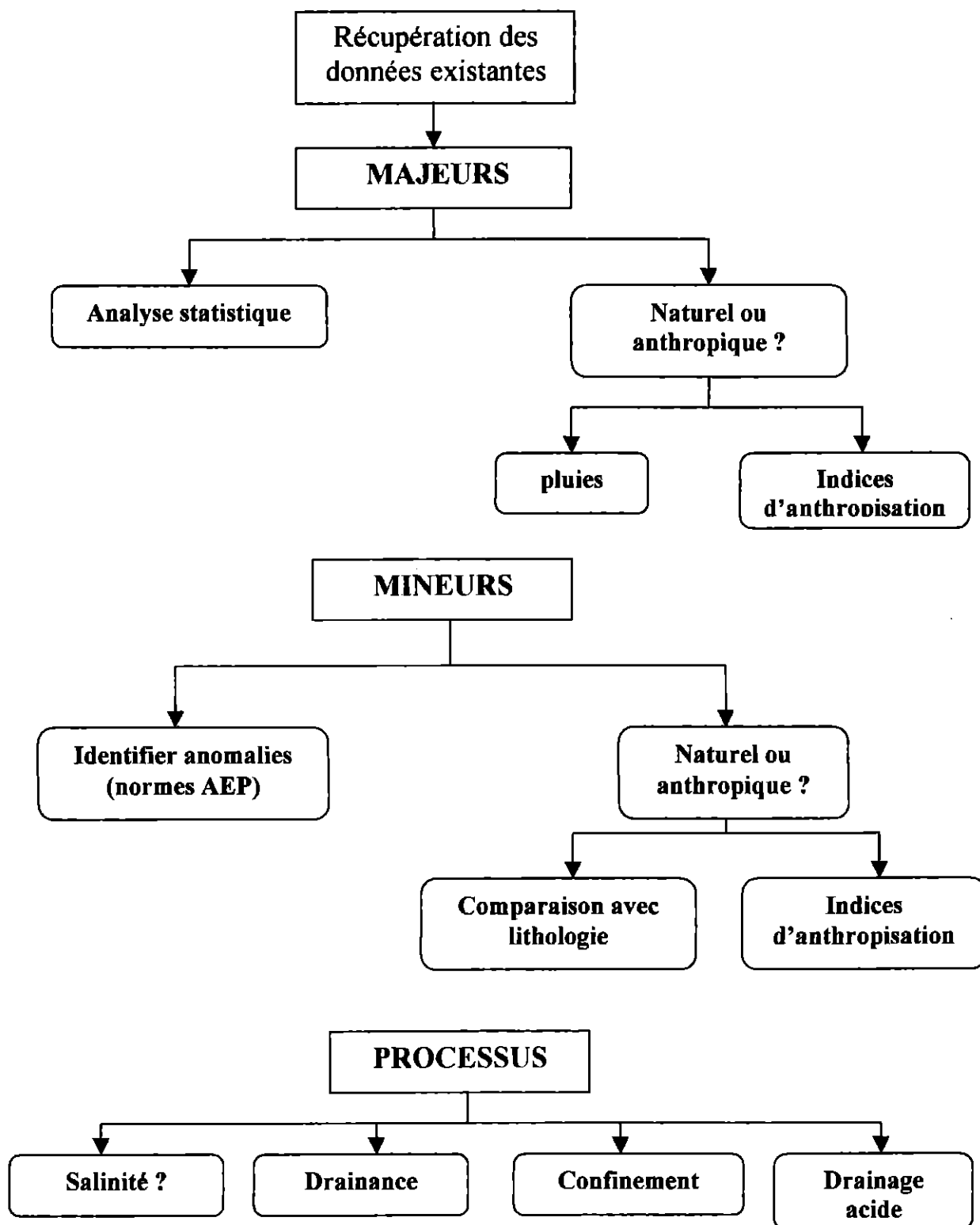


Figure 1 : méthodologie pour appréhender le fonds géochimique naturel d'un aquifère

## 2. Approche générale pour appréhender le fonds géochimique naturel des aquifères

### 2.1. CONNAISSANCE PREALABLE DE L'AQUIFERE

Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent (§1.1, Tableau 1), quatre niveaux de connaissance de l'aquifère peuvent être distingués, du plus faible au plus élevé :

1. Base non géochimique (géologie, hydrogéologie, ...),
2. Base géochimique (éléments majeurs),
3. Géochimie spécifique (éléments majeurs et traces),
4. Géochimie à acquérir (pour résoudre un problème spécifique).

D'une manière générale, la plupart des aquifères français ont déjà fait l'objet d'au moins quelques analyses géochimiques de base, c'est à dire les éléments majeurs (Ca, Mg, Na, K, Cl, NO<sub>3</sub>, SO<sub>4</sub> et HCO<sub>3</sub>) ainsi que les paramètres physico-chimiques (T, pH, Conductivité, O<sub>2</sub> dissous et parfois Eh).

Ainsi, dans la majorité des études à réaliser, le niveau de connaissance initial de l'aquifère sera 1 ou 2.

### 2.2. POSTULATS DE BASE ET DEFINITIONS

Dans cette approche nous ferons référence à diverses notions de géologie et hydrogéologie qui sont détournées de leur définition originelle afin de s'adapter au contexte spécifique du fonds géochimique des aquifères.

#### 2.2.1. Type d'aquifère

Une nappe captive est classiquement définie comme une nappe prisonnière entre deux niveaux imperméables et ne comprenant qu'une zone saturée. Le niveau piézométrique de ce type de nappe est supérieur au toit de l'aquifère, à couverture moins perméable, qui le contient.

Les nappes captives auxquelles nous nous intéressons, ne sont bien souvent plus "naturelles", elles sont soumises à des pompages plus ou moins importants qui induisent un rabattement du niveau piézométrique de la nappe. Ainsi, dans la majorité des cas, on ne connaît plus le niveau piézométrique originel.

Pour s'affranchir de ce biais lié à l'exploitation des nappes et pour se replacer dans le contexte géochimique, nous avons retenu les définitions suivantes pour les différents types de nappes existantes :

- **Nappe libre** : nappe en équilibre avec l'atmosphère et présentant des teneurs en O<sub>2</sub> dissous de l'ordre de 5 à 10 mg/L.
- **Nappe captive** : nappe présentant un déficit en O<sub>2</sub>, celui-ci étant consommé par l'oxydation des sulfures ou de la matière organique présente dans

l'aquifère et n'étant pas renouvelé faute de contact avec l'atmosphère via la zone non saturée.

- **Nappe semi-captive** : d'un point de vue hydrogéologique, une nappe semi-captive est définie par des épontes semi-perméables qui, sous certaines conditions hydrodynamiques permettent des échanges d'eau avec les aquifères voisins (drainance).

Un même système aquifère peut à la fois être constitué d'une partie captive et d'une partie libre (cf. § 5.2). Il est important d'identifier ces deux zones car c'est la teneur en O<sub>2</sub> dissous qui est responsable, en grande partie, du contrôle de l'acquisition du faciès géochimique des eaux souterraines.

### **2.2.2. La géologie des terrains aquifères**

La géologie des terrains aquifères, et en particulier leur lithologie, est un élément fondamental pour accéder au fonds géochimique naturel.

En première approximation, il est possible de faire la distinction entre deux grands types de terrains contenant les nappes :

- **Relativement homogène** : il s'agit des milieux sédimentaires en général, avec une nuance pour les milieux alluvionnaires où les passées argileuses constituent des zones à déficit en O<sub>2</sub> par rapport aux zones chenalisées.
- **Non homogène** : il s'agit des domaines de socle en général.

Ces deux grandes classes seront ensuite déclinées par lithologies représentatives des principales entités aquifères.

Du fait de leur complexité, certains types de lithologies comme les flyschs ou les conglomérats ne seront pas abordés dans cette étude.

### **2.2.3. L'hydrogéologie des aquifères**

La profondeur de la nappe au sein de l'aquifère est une notion importante qui va aussi en grande partie contrôler la teneur en O<sub>2</sub> dissous des eaux et donc influencer sur l'acquisition de la signature géochimique de celles-ci.

Il semble raisonnable de fixer la limite entre aquifères profonds et peu profonds autour de 30 à 40 m.

### **2.2.4. Distance à la côte**

Cette notion est importante, puisque la proximité de la mer (ou océan) influence très largement la composition chimique de la pluie et donc, de façon plus atténuée, celle des nappes. Le chlore est l'un des éléments particulièrement sensibles.

Les travaux antérieurs réalisés sur la composition chimique des eaux de pluie (Meybeck, 1984) permettent de fixer une limite arbitraire à 100 km de la côte. Au delà, l'apport en éléments dissous par les eaux de pluie est considéré comme négligeable (Figure 2).

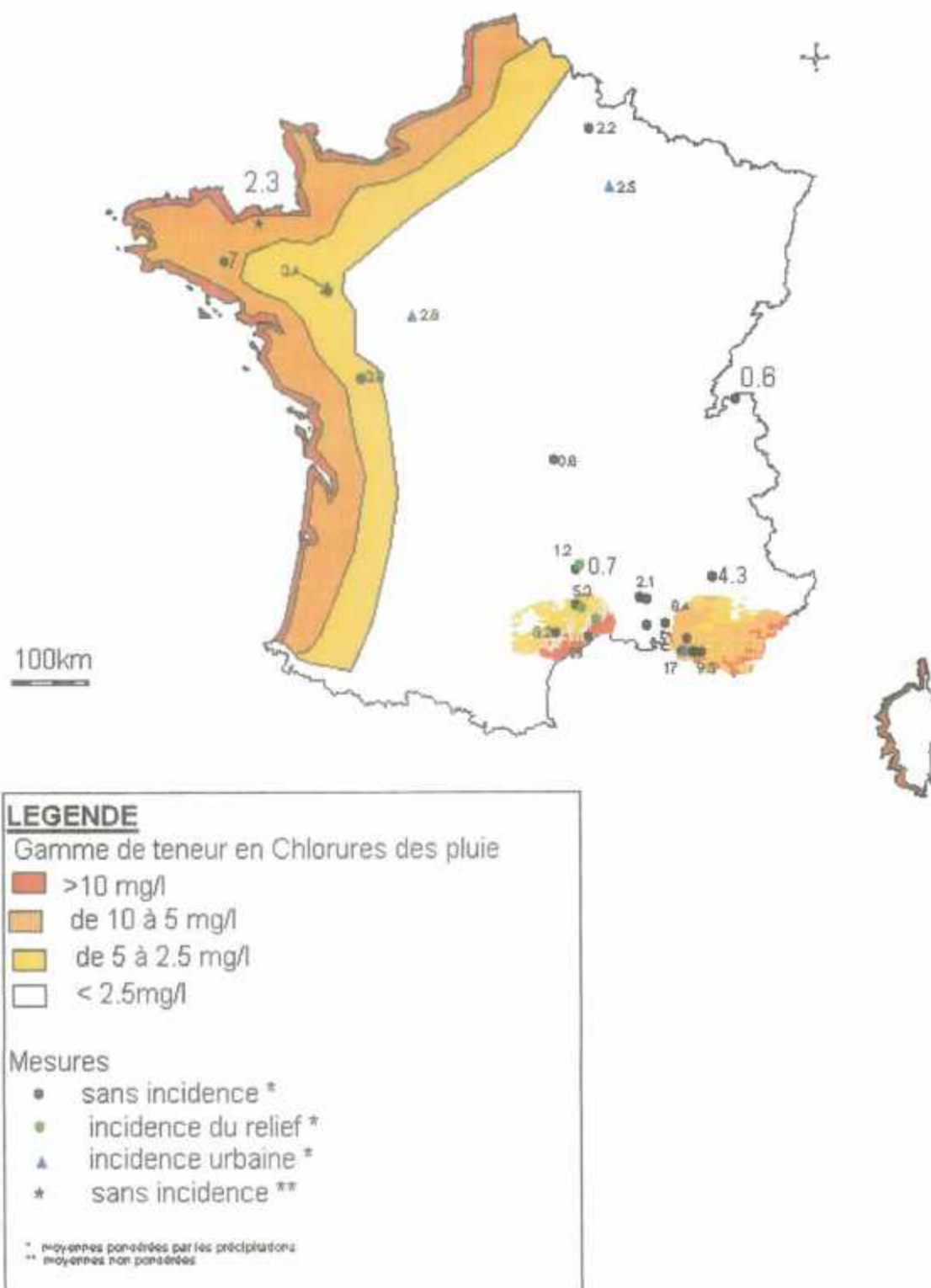


Figure 2 : carte schématique des teneurs en chlorures dans les précipitations sur les côtes atlantique et méditerranéenne.

## 2.3. COMPILATION ET INTERPRETATION DES DONNEES EXISTANTES

### 2.3.1. Qualité des données

Il est nécessaire de veiller à la qualité des données qui seront ensuite utilisées pour l'interprétation.

Ainsi, il est préférable d'utiliser des données relativement récentes. La limite a été fixée à 1985 pour la synthèse à l'échelle nationale (Barbier *et al.*, 2001). En effet, l'amélioration des techniques de mesure, l'abaissement des seuils de détection, l'homogénéisation des méthodes, ainsi que les approches qualité de type AFNOR ont permis de s'affranchir des problèmes de fiabilité des données acquises. Grâce à son programme d'analyse des échantillons d'eau, le décret français 89-3 marque définitivement l'acquisition de données fiables, notamment sur les éléments traces.

En effet, beaucoup de chiffres observés dans les bordereaux d'analyse ou dans les banques de données correspondent à des analyses anciennes (avant 1980 pour beaucoup) et très souvent à des nombres ronds (10, 50, 100...), ce qui laisse penser qu'il s'agit de limites analytiques. Ainsi ces valeurs correspondent-elles à des seuils analytiques et rendent compte soit de l'évolution des performances analytiques, soit de l'évolution des normes associées, plutôt qu'à des mesures réelles.

Une analyse critique des données mises à disposition est un préalable, notamment pour les éléments traces. Leur analyse doit être réalisée avec des seuils de détection très bas, afin de permettre la mise en évidence de tendances et d'associations entre certains métaux.

Voici reportés ci-dessous (Tableau 2) la gamme des seuils de détection de quelques laboratoires agréés représentatifs pour quelques éléments. Ces seuils sont cohérents pour ce type d'étude méthodologique.

en µg/l ou ppb	Gamme laboratoires agréés ou accrédités COFRAC		Limites directive européenne (nov.99)
	min	max	
Ag	1	5	10
Al	10	20	200
As	5	10	50
Ba	0.1	10	
Cd	0.5	1	5
Co	0.2	10	
Cu	0.2	50	1000
Hg	0.1	0.5	1
Mn	1	20	50
Ni	0.2	10	50
Pb	0.1	10	50
Sb	0.2	10	10
Se	1	10	10
Zn	0.2	50	5000

Tableau 2 : seuils de détection de quelques laboratoires agréés pour quelques éléments.

### 2.3.2. Indices d'anthropisation

Afin d'isoler uniquement l'influence de la lithologie, plusieurs conditions préalables doivent être satisfaites :

- estimer pour chaque eau analysée la part des apports atmosphériques (cf. § 2.2.4 et annexe 2),
- corriger de l'influence anthropique éventuelle.

De nombreux paramètres sont utilisés, le plus couramment ce sont les ions chlorure, nitrate, sodium. La méthodologie employée est décrite en annexe 2.

### 2.3.3. Interprétation des majeurs

La compilation des données existantes permet d'aider à caractériser le fonds géochimique d'un aquifère en éléments majeurs. Le rapport de phase 1 (Barbier *et al.*, 2001) a mis en évidence à partir d'une part de la compilation de données bibliographiques, d'autre part à partir d'une analyse statistique à partir de différentes sources de données existantes en France, la relation existant entre la composition chimique en éléments majeurs d'un aquifère et les minéraux constitutifs de ce dernier.

Pour déterminer la composition moyenne de l'aquifère étudié en éléments majeurs, une fois la compilation effectuée des analyses existantes, on pourra se référer aux différents tableaux montrant les compositions moyennes par type de lithologie, et ensuite pour les zones où une pollution a été observée, tenter de recalculer la composition chimique initiale (cf § 3 et annexe 2 de ce rapport et Barbier *et al.*, 2001).

### 2.3.4. Interprétation des traces

Les modalités de passage des métaux lourds et autres éléments traces en solution dans les eaux souterraines dépendent de leur spéciation au sein de la matrice rocheuse. La compilation sur les données en éléments traces doit permettre de distinguer l'origine de ceux-ci et notamment le rôle de la nature lithologique de l'aquifère.

La première étude bibliographique a permis de définir les modes d'acquisition en éléments traces des eaux souterraines : éléments ou métaux issus de la dissolution de minéraux métalliques en traces, issus de la dissolution de minéraux majeurs des aquifères, issus des phénomènes de surface, hérités des minéraux d'altération aluminosilicatés, libérés par l'oxydation de sulfures. Tous ces modes d'acquisition témoignent d'une origine naturelle.

D'autre part ces éléments peuvent avoir une origine anthropique. On trouvera en annexe 5 un tableau présentant pour chaque type d'activités le type d'éléments que l'on peut rencontrer (matrice activités- polluants).

Le chapitre 4 du présent rapport présente pour chacun des éléments, pris dans la liste des éléments toxiques ou indésirables au sens du décret pour les eaux destinées à l'AEP,

leurs caractéristiques, les occurrences associées et des exemples pris dans des aquifères du territoire national. Ainsi, leur origine peut être mise en évidence pour un aquifère donné. Une synthèse sous forme d'un tableau résume les possibilités d'identifier tel élément pour un contexte ou une lithologie donnés.

## **2.4. ACQUISITION DE DONNEES COMPLEMENTAIRES**

### **2.4.1. Analyses**

Lorsque la compilation des données existantes ne permet pas de caractériser le fonds géochimique, l'acquisition de nouvelles données peut se révéler nécessaire. Ce sera le cas notamment :

- pour des aquifères pour lesquels aucune donnée n'existe dans une zone protégée de tout apport anthropique et pour lequel il n'aura pas été possible, à partir des modèles de mélange de recalculer la composition naturelle,
- pour tout aquifère où peu de données existent, où il est difficile d'établir une composition moyenne,
- pour des aquifères où des processus peuvent venir perturber la chimie originelle de l'aquifère (drainance, biseau salé, ..),
- pour distinguer si tel élément mesuré dans un aquifère a une origine naturelle ou pas.

Le chapitre 4 présente les processus pouvant influencer le fonds géochimique naturel : comment mettre en évidence l'origine de la salinité d'un aquifère, les phénomènes de drainance et de drainage acide ? quelles sont les conséquences du confinement d'une eau souterraine ?

Pour identifier ces processus et/ou définir l'origine d'un élément, des analyses complémentaires peuvent s'avérer utiles. Il peut s'agir soit d'analyses spécifiques sur l'eau :

- analyses d'éléments en traces correspondant à un processus que l'on veut mettre en évidence,
- mesure des rapports isotopiques de certains isotopes stables ou radiogéniques. En annexe 3 sont présentées quelques méthodes et leurs applications. Le Tableau 3 résume les modalités de traçage par les différents outils.

soit d'analyses sur la matrice rocheuse (encaissant) :

- analyses minéralogiques pour confirmer la présence de tel minéral : diffractométrie aux rayons X, déterminations par microscopie électronique à balayage (MEB)
- analyses géochimiques, sur roches ou sur des filons minéralisés. Il s'agit le plus souvent d'analyses par ICP (plasma à couplage inductif) où sont dosés systématiquement plusieurs éléments (une trentaine).

Outil	Applications
$^{18}\text{O}$ et $^2\text{H}$ de l'eau	Nature et origine de l'eau. Température d'équilibre isotopique des réservoirs. Altitude d'aires de recharge. Quantification de la recharge. Mise en évidence de mélanges. Localisation des fronts d'évaporation dans la ZNS. Circuit hydrodynamique.
$^{34}\text{S}$ et $^{18}\text{O}$ des sulfates	Nature et origine du soufre. Mise en évidence d'une activité bactérienne. Dissolution de niveaux évaporitiques Thermométrie isotopique, couplée avec les isotopes de l'oxygène de l'eau. Oxydo-réduction du système.
$^{13}\text{C}$ du CITD*	Origine et nature des composés carbonés. Mise en évidence de processus diagénétiques.
$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ du strontium	Caractérisation du gisement minéral. Origine de la minéralisation. Origine du strontium. Traceur de mélanges.
$^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ du bore dissous	Marqueur de processus, origine de la salinité, origine bore (naturel ou synthétique)
$^{15}\text{N}$ des nitrates	Mise en évidence d'une pollution par les engrais Origine des nitrates, mise en évidence de processus (dénitrification)
$^{14}\text{C}$ du CITD*	Datation des eaux jusqu'à 45 000 ans. Estimation des vitesses de circulation dans un aquifère et de la stratification des eaux.
$^{36}\text{Cl}$ des chlorures	Datation des eaux (en théorie) jusqu'à $3 \cdot 10^6$ ans, origine du chlorure.
$^3\text{H}$ de l'eau	Radiochronologie. Indicateur de temps de transit. $^3\text{H} > 1$ UT indique un apport post 1952 dans le système. Degré de vulnérabilité d'une nappe. Estimation des transferts hydriques dans la ZNS.

Tableau 3 : synthèse des modalités de traçage par les isotopes

#### 2.4.2. Etudes spécifiques de la relation sol - eau.

Ces analyses peuvent également être complétées par des études spécifiques où la relation composition chimique de l'eau - composition du sol et/ou de la roche associée est étudiée finement par une approche géologique. Cette approche peut combiner l'utilisation de :

- l'inventaire géochimique réalisé sur le territoire national entre 1975 et 1991 qui constitue une banque de données de 300 000 échantillons de sols et de sédiments de ruisseaux et sur lesquels une trentaine d'éléments ont été analysés (Barbier et Chery, 1995), il ne concerne seulement qu'un tiers des

zones de socle. Sa mise à disposition a fait l'objet d'un rapport destiné aux MISE (Chery et Gateau, 1998).

- la carte géologique de la France qui permet de définir précisément les formations et leurs lithologies associées (carte géologique au 1/1 000 000ème, cartes géologiques au 1/50 000ème (841 cartes disponibles sur les 1161 cartes qui constitueront à terme la couverture totale du territoire français)).
- les indices de minéralisation : ce sont des gîtes ou gisements métalliques qui constituent des concentrations métalliques exploitées ou non selon les critères économiques de l'époque et qui ont fait l'objet de travaux de surface (tranchées, grattages). Les données prises en compte au niveau national sont extraites de la BSS qui recense plus de 15 000 informations sur les ressources métalliques ou non-métalliques, et consultable par internet sur le site d'infoterre (<http://infoterre.brgm.fr>).

Ainsi les occurrences peuvent être localement spécifiées par rapport au contexte hydrogéologique. Une telle étude a été effectuée dans le département du Puy-de-Dôme pour identifier les zones à teneurs excessives en éléments toxiques (plus particulièrement l'arsenic) dans les eaux souterraines (rapport BRGM R40960).

D'autres bases de données sol existent. L'ensemble de ces bases a été répertorié et les données comparées dans un rapport public (Darmendrail, 2000 ; cf. annexe 6). On peut citer pour les principales :

- la base de données de l'INRA programme ASPITET (Apports d'une Stratification Pédologique pour l'Interprétation des Teneurs en Eléments Traces). Cette base a pour objectif de fournir des références sur les teneurs en éléments traces métalliques mesurées dans divers sols français, de transmettre des informations sur les relations entre ces teneurs et d'autres données pédologiques et géologiques, et de proposer des démarches d'explication applicables partout. 1310 horizons de sols ont été échantillonnés à ce jour sur 706 sites, une douzaine d'éléments mesurés et 24000 valeurs analytiques sont disponibles (Baize, 1997).
- le programme ADEME-INRA qui vise à établir un état des sols français en zone rurale à partir d'analyses totales en éléments traces réalisées avant épandage de boues de stations d'épuration (Chassin et al., 1996, Deslais et Baize, 1997, Baize et al., 1999). Cette base ANADEME est constituée de 11400 analyses sur 8522 sites géoréférencés répartis sur 86 départements et regroupe 153 000 valeurs analytiques. Une dizaine d'éléments sont mesurés en plus de la mesure des caractéristiques courantes du sol (pH, CEC, pH, carbone organique, granulométrie,...).

Le Tableau 4 donne les abondances moyennes en éléments majeurs et en éléments traces dans les principaux types de roches à l'échelle mondiale. En France, ces valeurs sont du même ordre de grandeur.

Dans les sols, la répartition des teneurs en éléments traces ou majeurs n'est pas très différente. Le fait que les sols soient principalement le résultat de l'altération des roches sous-jacentes explique cette similitude.

En France, les teneurs moyennes dans les roches sont proches des valeurs données par le tableau 4. Concernant les sols, les données du programme INRA-ASPITET donnent un aperçu des abondances moyennes de quelques éléments traces (Tableau 5). Les résultats de ce programme sont intéressants car les mesures n'ont été réalisées que sur des sols peu ou pas anthropisés.

Elément	Roches ignées	Roches sédimentaires		
		Grès	Argiles	Carbonates
Si	285 000	359 000	260 000	34
Al	79 500	32 100	80 100	8 970
Fe	42 200	18 600	38 800	8 190
Ca	36 200	22 400	22 500	272 000
Na	28 100	3 870	4 850	393
K	25 700	13 200	24 900	2 390
Mg	17 600	8 100	16 400	45 300
P	1 100	539	733	281
Mn	937	392	575	842
F	715	220	560	112
Ba	595	193	250	30
S	410	945	1 850	4 550
Sr	368	28	290	617
C	320	13 800	15 300	113 500
Cl	305	15	170	305
Cr	198	120	423	7.1
Cu	97	15	45	11
Ni	94	2.6	29	13
Zn	80	16	130	16
Pb	16	14	80	16
B	7.5	90	194	16
As	1.8	1	9	1.8
Sb	0.51	0.014	0.81	0.20
Hg	0.33	0.057	0.27	0.046
Cd	0.19	0.02	0.18	0.048
Ag	0.15	0.12	0.27	0.19
Se	0.05	0.52	0.6	0.32

Tableau 4 : Abondances moyennes à l'échelle mondiale en éléments toxiques, indésirables, et majeurs dans les principaux types de roche (en ppm ou mg/Kg).  
D'après Horn et Adams (1966) dans Hem (1985)

	<b>Cd</b>	<b>Cr</b>	<b>Cu</b>	<b>Ni</b>	<b>Pb</b>	<b>Zn</b>	<b>Mn</b>	<b>Fe</b>
<b>Nb valeurs</b>	768	791	787	797	790	804	735	767
<b>Minimum</b>	<2.02	<2	<2	<2	2.2	<5	<10	
<b>Médiane</b>	0.16	66.3	12.8	31	34.1	80	754	32 400
<b>Moyenne</b>	0.42	75	14.9	41.3	64.8	149	1 585	36 500
<b>Maximum</b>	6.99	691	107	478	3 088	3 820	24 975	190 160

**Tableau 5 : teneurs totales (en ppm ou mg/kg) en éléments traces métalliques, fer et manganèse dans les sols français (hors sites anthropisés). Données du programme INRA-ASPITET. D'après Darmendrail et al., 2000.**

### 3. Caractérisation du fonds géochimique par les éléments majeurs

Il a clairement été mis en évidence dans le rapport d'avancement n°1 (Barbier *et al.*, 2001) qu'il existe, comme pour les eaux de surface, une relation entre la composition chimique des eaux souterraines et les minéraux avec lesquels elles sont en contact dans les aquifères.

Les statistiques sur les concentrations dans les eaux réalisées au cours de la première phase (Barbier *et al.*, 2001) d'après les données de quatre Agences de l'Eau (AEAP, AERM, AERMC, AESN), de l'ONQES et de la BSS, montrent bien des différences entre aquifères. En particulier, les différences liées à la nature des roches encaissantes (calcaires, grès ou sables), basaltes ou au type d'aquifère (libres ou captifs) apparaissent clairement (Tableaux Tableau 7 à Tableau 26).

Ces différences sont peut-être moins sensibles qu'on aurait pu le penser. A cela, deux raisons :

- la géochimie des eaux est sous l'influence, au moins partielle, de **la pression partielle en CO<sub>2</sub>**, cette dernière étant héritée des processus biologiques des sols. C'est un paramètre important, car il influe sur le CO<sub>2</sub> dissous, les bicarbonates, le pH, et dans une certaine mesure, sur tous les cations (cf. item suivant).
- dans les différents aquifères, les concentrations semblent augmenter avec le **temps de résidence des eaux**. Ce dernier est rarement déterminé, mais il peut être estimé au moins de façon relative, en fonction des distances aux zones de recharge. Le fait est patent aussi bien dans le sens horizontal (passage d'un aquifère libre à un aquifère captif) que dans le sens vertical (les eaux profondes sont à plus fortes concentrations). En milieu calcaire les eaux dérogent à cette règle, car elles sont souvent saturées par rapport à la calcite, ce qui entraîne un plafonnement des bicarbonates et du calcium. Ces derniers éléments tendraient même au contraire à décroître lorsque le temps de résidence augmente, à cause de la montée du pH et des contraintes imposées par l'équilibre avec la calcite.

Ces deux facteurs sont, de toute évidence, indépendants de la nature des roches qui constituent les aquifères. En conséquence, leur influence vient interférer avec les seules caractéristiques chimiques de ces derniers, et rendent moins évidente la relation entre leur nature, et la composition naturelle des eaux qui s'y trouvent.

Cette relation est relativement simple pour les aquifères recevant directement les eaux de pluie et dans lesquels l'eau captée n'a pas été en contact avec un autre aquifère ou d'autres eaux au cours de son circuit souterrain (aquifères sans drainance). Cette relation se complexifie grandement dans le cas d'aquifères interconnectés avec des compositions

chimiques différentes (aquifères soumis à drainance) où des mélanges d'eaux différentes interviennent comme dans le cas d'intrusions marines.

Le fonds géochimique des aquifères sera donc abordé selon les grands types d'aquifères

- **Carbonatés (calcaire et craie),**
- **Sableux – gréseux,**
- **Zone de socle**
- **Volcaniques**
- **Alluvionnaires.**

Chaque catégorie sera divisée en au moins deux cas, les **aquifères simples sans drainance** et les **aquifères avec drainance**.

Le cas des aquifères **libres et captifs** sera étudié pour chaque catégorie d'aquifère.

Certaines lithologies trop complexes, pour lesquelles il est impossible de généraliser, n'ont volontairement pas été prises en compte. Il s'agit par exemple des flyschs et des conglomérats.

Nature de l'aquifère			Renvoi
<b>Carbonatés</b>	Simple sans drainance	Libre	§3.1.1a)
		Captif	§3.1.10
	Avec drainance		§3.1.2
	Karst		§3.1.3
<b>Sableux - gréseux</b>	Simple sans drainance	Libre	§3.2.1a)
		Captif	§3.2.10
	Avec drainance		§3.2.2
<b>Socle</b>	Arènes	Libre	§3.3.1
	Profond	Captif	§3.3.2
<b>Volcanisme</b>			§3.4
<b>Alluvions</b>			§3.5

Tableau 6 : types d'aquifères abordés pour la caractérisation du fonds géochimique

### 3.1. LES AQUIFERES CALCAIRES

#### 3.1.1. Aquifères calcaires simples sans drainance

Il s'agit des aquifères simples qui ne sont pas en communication avec d'autres nappes.

##### a) Aquifère calcaire libre

Comme cela a été défini, les aquifères libres sont des nappes en équilibre avec l'atmosphère et présentant des teneurs en O<sub>2</sub> dissous de l'ordre de 5 à 10 mg/L.

Les aquifères libres sont très souvent soumis à la pression anthropique et présentent très souvent des teneurs en nitrates élevées. Les analyses sélectionnées pour l'étude statistique tiennent compte de ce problème, les données retenues présentent des teneurs inférieures à 30 mg/L de NO<sub>3</sub>.

Les teneurs en éléments majeurs que l'on peut s'attendre à trouver dans un tel contexte sont les suivantes (Tableau 7 à Tableau 9) :

	Nb Obs	Moyenne	Médiane	Minimum	Maximum	Ec-Type
pH	64	7.3	7.3	6.9	8.0	0.2
Ca	64	97.0	98.4	40.1	194.5	22.5
Mg	64	13.2	11.1	0.7	44.2	9.7
Na	64	3.3	1.7	1.0	15.8	3.6
K	64	1.0	0.6	0.1	3.9	1.0
HCO <sub>3</sub>	64	297.5	300.5	167.8	429.4	54.7
Cl	64	10.2	8.8	1.0	38.0	7.2
SO <sub>4</sub>	64	28.1	18.4	1.8	390.3	49.0
SiO <sub>2</sub>	64	7.1	6.6	3.4	17.4	2.9

Tableau 7 : Concentrations moyennes en éléments majeurs dans les aquifères calcaires libres à plus de 100 km de la côte. D'après Barbier et al., 2001.

	Nb Obs	Moyenne	Médiane	Minimum	Maximum	Ec-Type
pH	32	7.3	7.2	6.9	7.9	0.2
Ca	32	116.9	113.0	58.8	195.0	23.0
Mg	32	10.7	9.6	0.9	31.9	8.8
Na	32	11.1	9.8	3.1	56.7	9.4
K	32	2.5	2.3	0.5	8.2	1.9
HCO <sub>3</sub>	32	338.8	335.0	139.0	470.0	57.9
Cl	32	21.3	20.5	5.6	67.0	11.2
SO <sub>4</sub>	32	32.9	15.6	3.6	205.0	42.0
SiO <sub>2</sub>	32	13.4	11.6	3.0	26.0	5.9

Tableau 8 : Concentrations moyennes en éléments majeurs dans les aquifères de craie libres à plus de 100 km de la côte. D'après Barbier et al., 2001.

	Nb Obs	Moyenne	Médiane	Minimum	Maximum	Ec-Type
pH	87	7.2	7.3	6.6	7.9	0.2
Ca	87	112.0	111.0	56.0	204.0	17.3
Mg	87	5.7	4.0	2.2	37.5	5.9
Na	87	12.9	9.5	5.9	91.1	11.6
K	87	2.3	1.7	0.5	17.2	2.3
HCO <sub>3</sub>	87	323.6	323.0	179.0	492.0	44.6
Cl	87	21.3	19.0	10.4	109.0	12.9
SO <sub>4</sub>	87	19.8	10.0	1.7	244.0	34.9
SiO <sub>2</sub>	87	11.8	10.0	3.8	30.5	4.8

Tableau 9 : Concentrations moyennes en éléments majeurs dans les aquifères de craie libres à moins de 100 km de la côte. D'après Barbier et al., 2001.

Les aquifères calcaires à forte composante dolomitique présenteront des teneurs en Mg plus fortes de l'ordre de 20 à 40 mg/l (Petelet, 1998 ; Plagnes 1997).

### b) Aquifère calcaire captif

Comme défini précédemment, un aquifère captif est une nappe présentant un déficit en O<sub>2</sub>, celui-ci étant consommé par l'oxydation des sulfures ou de la matière organique présents dans l'aquifère et, n'étant pas renouvelé faute de contact avec l'atmosphère via la zone non saturée.

Ces aquifères sont caractérisés par des traces de fer, une absence de nitrates en règle générale, et la présence éventuelle d'ammonium (NH<sub>4</sub>).

Les teneurs en éléments majeurs que l'on peut s'attendre à trouver dans un tel contexte sont les suivantes (Tableau 10 et Tableau 11) :

	Nb Obs	Moyenne	Médiane	Minimum	Maximum	Ec-Type
pH	11	7.4	7.4	7.0	8.3	0.4
Ca	11	69.8	79.0	13.5	105.0	30.9
Mg	11	13.8	10.4	2.1	46.7	12.5
Na	11	28.5	7.3	4.7	106.6	32.1
K	11	2.1	0.9	0.7	6.4	1.9
HCO <sub>3</sub>	11	291.4	301.3	194.0	364.0	55.2
Cl	11	18.3	15.9	6.3	48.9	11.6
SO <sub>4</sub>	11	26.5	10.5	4.8	89.8	30.8
SiO <sub>2</sub>	11	11.0	10.6	6.5	17.8	3.2

Tableau 10 : Concentrations moyennes en éléments majeurs dans les aquifères calcaires captifs à plus de 100 km de la côte. D'après Barbier et al., 2001.

	Nb Obs	Moyenne	Médiane	Minimum	Maximum	Ec-Type
pH	108	7.7	7.7	6.5	8.5	0.4
Ca	108	51.0	42.3	18.0	146.7	26.7
Mg	108	9.4	7.2	2.7	34.3	6.0
Na	108	29.3	22.4	8.4	124.1	19.9
K	108	3.7	2.8	1.4	12.8	2.3
HCO <sub>3</sub>	108	195.4	193.0	66.5	419.0	63.2
Cl	108	35.7	29.8	8.8	117.4	23.6
SO <sub>4</sub>	108	23.7	9.3	0.2	277.6	46.0
SiO <sub>2</sub>	108	12.7	12.4	8.6	23.5	2.3

Tableau 11 : Concentrations moyennes en éléments majeurs dans les aquifères calcaires captifs à moins de 100 km de la côte. D'après Barbier et al., 2001.

### 3.1.2. Aquifères calcaires avec drainance

Les aquifères soumis à des phénomènes de drainance, qu'ils soient naturels ou liés à un abaissement du niveau piézométrique par pompage, résultent du mélange d'eaux de différentes origines.

Plusieurs cas de figure sont envisageables :

- L'aquifère drainé dans l'aquifère étudié est aussi de nature carbonatée : la composition chimique de l'eau de l'aquifère ne sera pas modifiée.

- L'aquifère drainé dans l'aquifère carbonaté étudié est de nature lithologique différente : la signature chimique des eaux résultant de ce mélange peut :

1. Être peu ou pas changée par rapport aux eaux typiques des aquifères carbonatés si la proportion d'eau exogène est faible,

2. Résulter du mélange entre deux types d'eau bien distinctes, par exemple des eaux d'un aquifère carbonaté avec des eaux d'un aquifère gréseux. La composition chimique de l'eau résultant de ce mélange pourra être appréhendée en utilisant les équations de mélange présentées dans l'annexe 2.

3. La signature originelle de l'aquifère carbonaté pourra être complètement masquée par celle des eaux de l'aquifère exogène, par exemple lorsque la proportion du mélange est largement dominée par les eaux de l'aquifère drainé. La composition chimique des eaux de l'aquifère étudié sera alors celle de l'aquifère drainé, il faudra alors se reporter à la signature typique de cet aquifère.

Les nappes du **calcaire de Beauce** et de **Champigny** (Berger *et al.*, 1978) dans leur partie captive montrent que la nappe de Beauce contient des nitrates (15-25 mg/L) d'une origine autre que les apports agricoles (analyses isotopiques de l'azote). Ces eaux riches en nitrates et par ailleurs dépourvues de tritium à la date de l'analyse (1982), semblent avoir remplacé l'eau originelle en équilibre avec l'aquifère carbonaté, ceci avant 1952 date à laquelle les essais atomiques ont relargué du tritium dans l'atmosphère.

### **3.1.3. Aquifères karstifiés**

Les aquifères karstiques sont des aquifères carbonatés particuliers du point de vue de la structure et du fonctionnement.

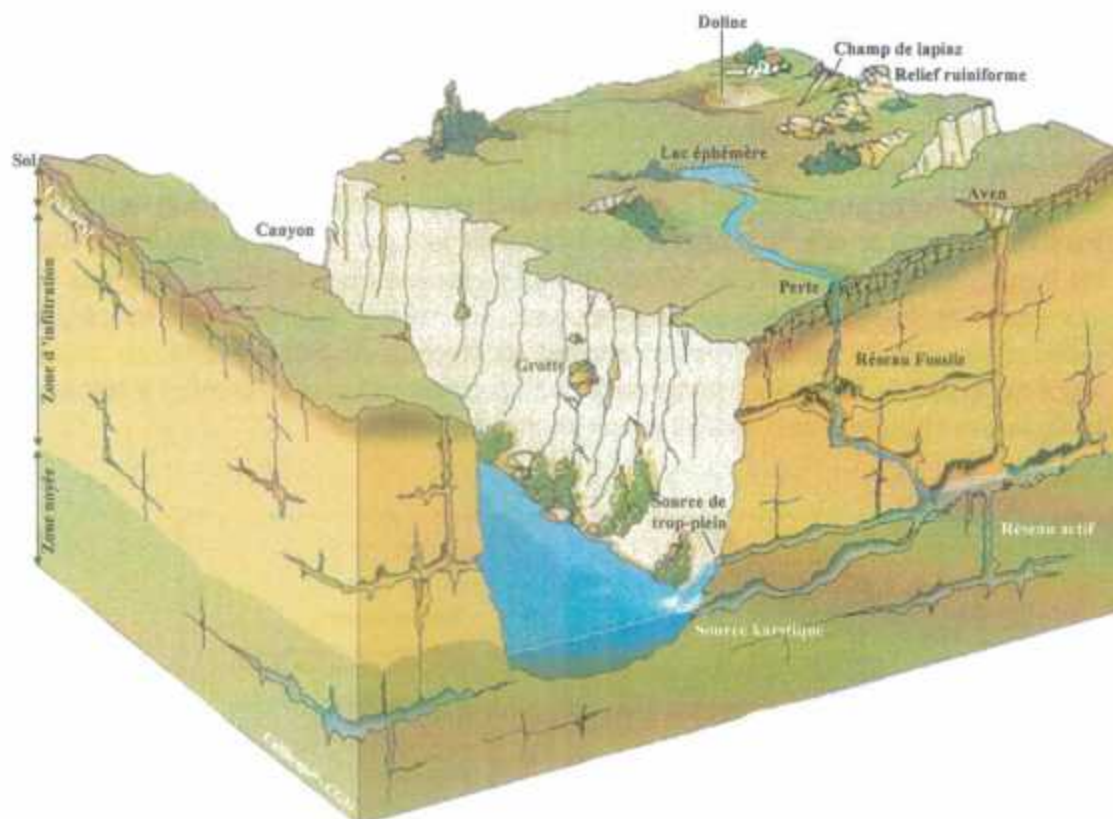


Figure 3 : Schéma simplifié du milieu karstique

En effet, les aquifères karstiques sont caractérisés par :

- la zone d'infiltration qui représente la partie non saturée de l'aquifère et qui assure l'écoulement des eaux d'infiltration au travers du massif, avec souvent une composante horizontale importante (ruissellement souterrain). Dans la partie la plus proche de la surface, où les phénomènes d'altération sont importants, les eaux d'infiltration peuvent être retenues momentanément dans un aquifère temporaire (aquifère épikarstique).

- la zone noyée : elle se développe principalement à l'aval, sans nécessairement s'étendre à l'ensemble carbonaté, on y distingue deux types de structure : (1) l'axe de drainage (drain) constitué d'un ensemble de conduits, l'ossature autour de laquelle s'organise la zone noyée. L'écoulement y est très rapide, voire turbulent. En étiage, il assure le drainage des réserves alors qu'il les alimente en période de crue. (2) les systèmes annexes au drainage sont constitués par des vides anastomosés de grande taille, situés de part et d'autre du drain, et organisés en ensembles individualisés. L'écoulement y est très lent et le temps de séjour long .

Les aquifères karstiques sont donc caractérisés par une structure très hétérogène avec des perméabilités très importantes dans les conduits karstiques eux-mêmes entourés de blocs à très faible perméabilité. L'alimentation de ces aquifères se fait soit de façon diffuse (percolation, diffusion lente), soit de manière concentrée au niveau de pertes. Ces aquifères ont donc un fonctionnement spécifique avec des crues consécutives à une infiltration rapide.

Du point de vue de la composition chimique, les eaux des aquifères carbonatés karstiques sera globalement la même que celle des aquifères carbonatés libres décrits plus haut, surtout si le système est unaire (Tableau 7). En effet, selon la nature de l'impluvium, on distingue (Figure 4) :

- les karsts unaires pour lesquels l'ensemble de l'impluvium est constitué de terrains karstiques. Dans ce cas, la chimie n'est influencée que par la nature calcaire du karst
- les karsts binaires pour lesquels le bassin d'alimentation est constitué de terrains non karstiques et imperméables où se produisent des ruissellements. Dans ce cas, les infiltrations dans le karst se font en général au niveau de pertes situées au contact des deux types de formation. Avec cette configuration, on peut s'attendre à retrouver la signature chimique des terrains adjacents non karstiques

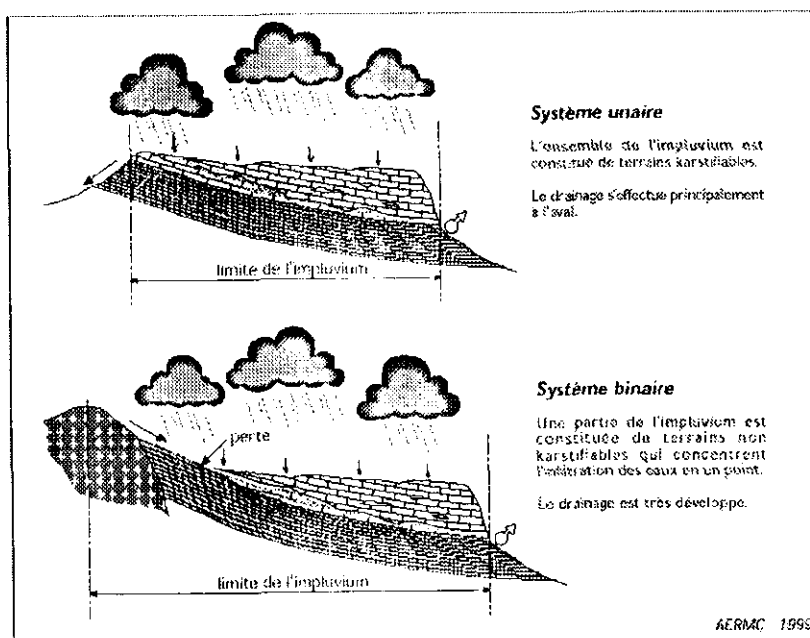


Figure 4 : karst unaire et karst binaire.

## 3.2. LES AQUIFERES SABLEUX OU GRESEUX

### 3.2.1. Aquifères sableux ou gréseux simples

#### b) Aquifère sableux ou gréseux libre

On peut citer l'exemple des grès du **Trias inférieur de Lorraine** dont une partie est libre. Une des caractéristiques de ce milieu est la relation linéaire entre l'alcalinité ( $\log \text{HCO}_3$ ) et le pH (Figure 5).

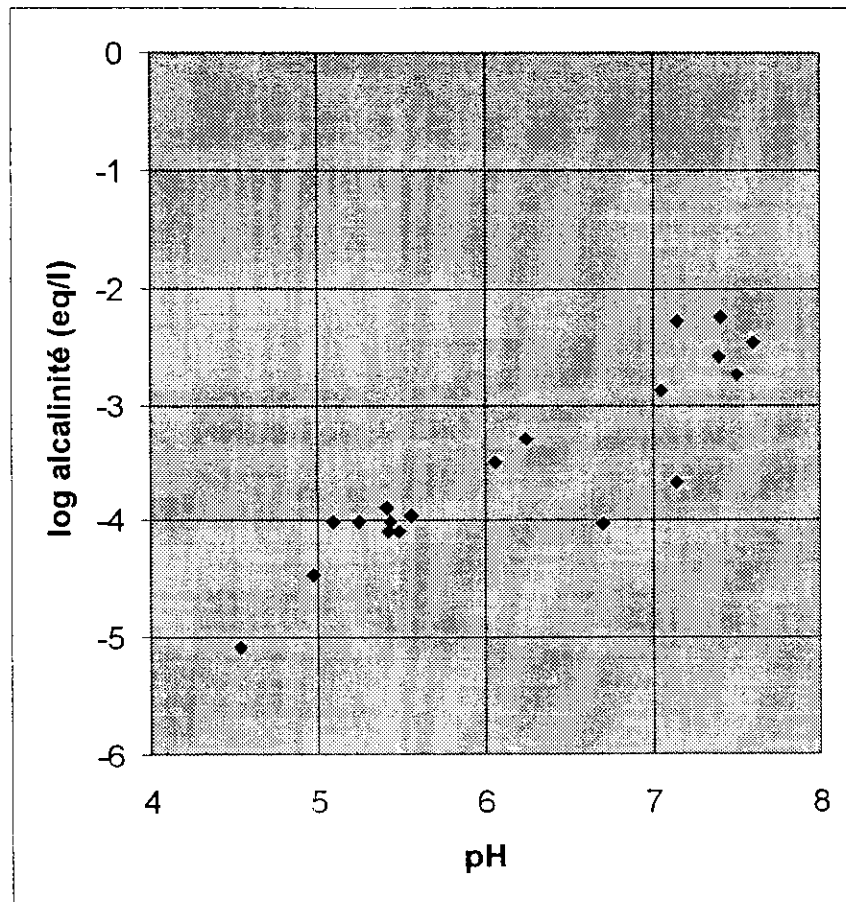


Figure 5 : diagramme alcalinité-pH pour les grès du Trias inférieur de Lorraine (partie libre). D'après les données de l'AERM, 1999.

La composition chimique moyenne des eaux des aquifères sableux en nappe libre est la suivante (Tableau 12, Tableau 13), pour les aquifères gréseux (Tableau 14):

	Nb Obs	Moyenne	Médiane	Minimum	Maximum	Ec-Type
pH	62	7.3	7.4	5.8	8.3	0.6
Ca	62	61.0	67.0	3.8	135.2	34.4
Mg	62	10.3	9.0	1.0	48.0	8.2
Na	62	20.5	13.8	3.5	87.0	18.4
K	62	3.1	2.0	0.4	17.0	3.7
HCO <sub>3</sub>	62	196.2	218.5	7.0	414.0	107.6
Cl	62	33.9	21.0	1.6	174.0	35.3
SO <sub>4</sub>	62	28.4	26.8	1.0	200.0	27.1
SiO <sub>2</sub>	62	10.6	9.8	0.1	37.9	6.8

Tableau 12 : Concentrations moyennes en éléments majeurs dans les aquifères sableux libres à plus de 100 km de la côte. D'après Barbier et al., 2001.

	Nb Obs	Moyenne	Médiane	Minimum	Maximum	Ec-Type
pH	15	7.5	7.6	6.5	8.2	0.4
Ca	15	46.4	43.4	14.7	94.3	23.3
Mg	15	16.1	16.4	5.1	34.7	9.5
Na	15	52.6	42.0	14.0	118.5	34.8
K	15	6.6	5.0	1.7	12.5	3.5
HCO <sub>3</sub>	15	199.6	201.3	119.0	289.2	53.6
Cl	15	45.5	36.4	10.6	110.6	30.8
SO <sub>4</sub>	15	76.6	33.2	0.5	279.9	93.2
SiO <sub>2</sub>	15	13.6	12.7	8.8	24.8	3.9

Tableau 13 : Concentrations moyennes en éléments majeurs dans les aquifères sableux libres à moins de 100 km de la côte. D'après Barbier et al., 2001.

	Nb Obs	Moyenne	Médiane	Minimum	Maximum	Ec-Type
pH	28	6.5	6.9	4.5	8.4	1.0
Ca	28	34.8	8.1	2.0	127.0	43.5
Mg	28	7.2	2.6	0.4	30.9	8.4
Na	28	17.1	2.3	1.0	316.8	59.9
K	28	2.2	2.2	0.1	6.1	1.3
HCO <sub>3</sub>	28	121.4	24.9	1.0	431.0	144.9
Cl	28	9.8	4.5	1.3	74.1	14.7
SO <sub>4</sub>	28	34.4	15.0	0.8	290.4	60.4
SiO <sub>2</sub>	28	7.6	7.9	1.4	15.4	3.6

Tableau 14 : Concentrations moyennes en éléments majeurs dans les aquifères gréseux libres à plus de 100 km de la côte. D'après Barbier et al., 2001.

#### b) Aquifère sableux ou gréseux captif

La composition chimique moyenne des eaux des aquifères sableux en nappe captive est la suivante (Tableau 15, Tableau 16) , pour les aquifères gréseux (Tableau 17, Tableau 18) :

	Nb Obs	Moyenne	Médiane	Minimum	Maximum	Ec-Type
pH	106	7.3	7.4	5.4	8.4	0.4
Ca	106	52.8	47.2	12.1	150.5	26.7
Mg	106	11.5	10.4	1.0	37.0	7.4
Na	106	26.4	21.5	1.9	133.7	23.3
K	106	4.7	1.9	0.6	19.0	4.6
HCO <sub>3</sub>	106	184.2	173.7	28.1	418.5	74.2
Cl	106	24.9	15.1	2.4	272.0	32.6
SO <sub>4</sub>	106	37.4	21.4	2.6	226.7	40.7
SiO <sub>2</sub>	106	15.2	13.5	4.6	47.2	9.1

Tableau 15 : Concentrations moyennes en éléments majeurs dans les aquifères sableux captifs à plus de 100 km de la côte. D'après Barbier et al., 2001.

	Nb Obs	Moyenne	Médiane	Minimum	Maximum	Ec-Type
pH	44	7.5	7.7	6.3	8.1	0.5
Ca	44	43.3	39.9	19.7	96.0	17.9
Mg	44	11.7	11.1	2.7	33.6	6.4
Na	44	29.6	22.0	9.6	108.4	22.3
K	44	4.5	3.7	1.2	12.0	2.4
HCO <sub>3</sub>	44	180.8	191.6	70.7	294.7	52.4
Cl	44	29.0	20.4	7.9	118.9	23.8
SO <sub>4</sub>	44	36.3	18.3	4.8	263.2	53.2
SiO <sub>2</sub>	44	14.3	12.9	9.1	24.8	4.3

Tableau 16 : Concentrations moyennes en éléments majeurs dans les aquifères sableux captifs à moins de 100 km de la côte. D'après Barbier et al., 2001.

	Nb Obs	Moyenne	Médiane	Minimum	Maximum	Ec-Type
pH	54	7.1	7.2	5.1	8.2	0.6
Ca	54	37.9	24.9	1.4	140.0	39.0
Mg	54	10.0	5.8	0.3	39.4	10.1
Na	54	22.5	4.3	0.0	208.0	44.6
K	54	3.6	2.3	0.6	11.8	2.9
HCO <sub>3</sub>	54	134.5	121.6	3.0	470.0	120.5
Cl	54	24.6	5.7	0.5	292.3	57.0
SO <sub>4</sub>	54	39.5	9.5	0.5	512.0	84.2
SiO <sub>2</sub>	54	9.7	7.0	2.8	75.0	12.1

Tableau 17 : Concentrations moyennes en éléments majeurs dans les aquifères gréseux captifs à plus de 100 km de la côte

	Nb Obs	Moyenne	Médiane	Minimum	Maximum	Ec-Type
pH	5	7.7	7.7	7.4	7.8	0.2
Ca	5	44.2	45.3	30.2	62.5	13.2
Mg	5	8.2	7.6	2.7	12.4	3.8
Na	5	26.7	28.4	13.1	35.5	9.7
K	5	3.5	2.1	1.5	5.9	2.2
HCO <sub>3</sub>	5	190.9	189.1	166.4	222.7	20.5
Cl	5	24.5	22.6	10.1	40.9	14.6
SO <sub>4</sub>	5	15.1	5.2	0.9	35.0	16.8
SiO <sub>2</sub>	5	12.7	11.8	9.4	16.7	3.2

Tableau 18 : Concentrations moyennes en éléments majeurs dans les aquifères gréseux captifs à moins de 100 km de la côte. D'après Barbier et al., 2001.

Le caractère captif se traduit généralement (par opposition aux aquifères libres) par un pH élevé (en raison du non-renouvellement du CO<sub>2</sub> initialement présent dans les eaux), par la présence de fer (liée à un potentiel redox faible, l'aquifère étant alors à l'abri des eaux oxygénées ; cf. § 4.3.6) et à moindre titre de manganèse, celle d'ammonium (NH<sub>4</sub>), et par l'absence presque totale de nitrates (concentrations fréquemment inférieures à 0,1 mg/L).

En milieu captif, on constate généralement que la relation entre pH et alcalinité (bicarbonates), est très proche d'une évolution théorique en milieu fermé (clos) : lorsque le pH augmente, l'alcalinité tend vers une valeur limite, asymptotique. C'est

probablement là une caractéristique des aquifères captifs, par opposition aux aquifères libres.

### **3.2.2. Aquifères sableux ou gréseux avec drainance**

On peut citer l'exemple de l'aquifère du **Cénomaniens de Touraine** qui a été décrit par B. Bosch (1982) dans son étude sur le fonds géochimique des aquifères captifs. Il s'agit de sables glauconieux, donc assez semblables à ceux de l'Albien, sur lesquels ils sont transgressifs (et dont ils sont la continuité) vers l'Est et le Nord-Est.

L'interprétation donnée par les auteurs est celle d'un aquifère dont une partie des eaux (dans la zone centrale) a été rechargée par drainance ascendante, à partir du Jurassique sous-jacent. C'est ce dernier qui fournirait les eaux du second groupe (périphérie de l'aquifère), riches en chlorures, et qui garderaient encore la signature des eaux marines (connées) originelles. La drainance aurait été induite par l'exploitation intensive de l'aquifère.

Principaux exemples d'aquifères sableux ou gréseux qui ont subi des réalimentations par drainance : les eaux ont manifestement traversé, antérieurement à leur arrivée dans ces aquifères, des terrains calcaires ou dolomitiques, et en gardent la signature chimique : c'est le cas du **Trias inférieur de Lorraine**, dans sa partie captive. C'est aussi le cas des minces aquifères **sablo-gréseux de l'Eocène dans le bassin parisien** (Barbier, 1997), et **d'une part des eaux de l'Albien** (Raoult, 1999), du **Cénomaniens de Touraine** (Bosch, 1982).

### **3.3. LES AQUIFERES EN ZONE DE SOCLE**

La chimie des eaux en zone de socle permet de distinguer deux types d'aquifère : les aquifères superficiels (aquifères d'arènes) et les aquifères profonds (quelques dizaines de mètres) accessibles par forage.

La Figure 6 permet de distinguer ces deux types :

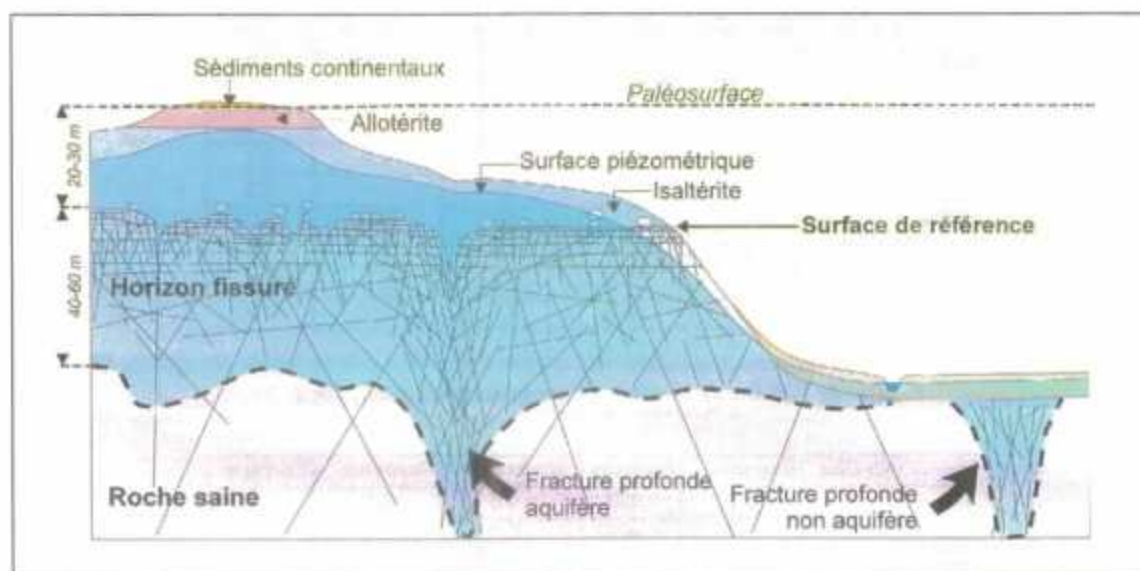


Figure 6 : schématisation de l'altération d'un socle (Wyns, 1998).

### 3.3.1. Aquifères d'arènes et aquifères peu profonds

Les caractéristiques principales de ces eaux sont une minéralisation relativement faible, associée à un pH et une alcalinité faible.

Les concentrations moyennes observées en zone de socle sont les suivantes (Tableau 19 à Tableau 25) :

	Nb Obs	Moyenne	Médiane	Minimum	Maximum	Ec-Type
pH	10	6.9	7.1	5.0	8.1	1.0
Ca	10	16.0	9.5	1.7	76.5	22.2
Mg	10	4.5	1.9	0.4	13.5	4.9
Na	10	2.5	1.4	0.0	10.1	3.0
K	10	1.0	0.9	0.1	3.3	0.9
HCO <sub>3</sub>	10	57.0	27.0	2.9	242.0	73.3
Cl	10	4.3	2.9	0.5	20.0	5.8
SO <sub>4</sub>	10	8.1	4.0	1.4	26.2	8.6
SiO <sub>2</sub>	10	9.9	10.0	6.1	14.3	2.6

Tableau 19 : Concentrations moyennes en éléments majeurs dans les aquifères de socle. D'après Barbier et al., 2001.

	Nb Obs	Moyenne	Médiane	Minimum	Maximum	Ec-Type
pH	7	6.2	6.0	5.6	7.3	0.6
Ca	7	3.6	2.4	1.2	12.4	3.9
Mg	7	1.3	1.0	0.4	4.0	1.3
Na	7	3.8	2.8	2.0	7.2	2.1
K	7	1.1	1.0	0.6	1.9	0.5
HCO <sub>3</sub>	7	15.7	7.9	5.2	60.7	20.1
Cl	7	3.4	3.0	2.5	5.9	1.2
SO <sub>4</sub>	7	1.9	0.8	0.4	5.3	1.9
SiO <sub>2</sub>	7	15.1	12.8	7.7	29.6	7.9

Tableau 20 : Concentrations moyennes en éléments majeurs dans les micaschistes (aquifères libres à plus de 100 km de la côte). D'après Barbier et al., 2001.

	Nb Obs	Moyenne	Médiane	Minimum	Maximum	Ec-Type
pH	7	6.0	6.0	5.5	6.5	0.3
Ca	7	5.7	4.5	0.6	19.2	6.7
Mg	7	1.9	1.1	0.3	5.4	1.9
Na	7	6.0	4.8	1.2	13.4	4.7
K	7	0.8	0.7	0.5	1.4	0.3
HCO <sub>3</sub>	7	23.2	12.9	0.9	80.4	28.8
Cl	7	5.7	5.6	1.8	10.6	3.6
SO <sub>4</sub>	7	3.6	2.0	0.1	8.9	3.5
SiO <sub>2</sub>	7	20.8	19.2	6.7	43.4	14.1

Tableau 21 : Concentrations moyennes en éléments majeurs dans les gneiss (aquifères libres à plus de 100 km de la côte). D'après Barbier et al., 2001.

	Nb Obs	Moyenne	Médiane	Minimum	Maximum	Ec-Type
pH	26	6.8	6.8	5.0	8.2	0.7
Ca	26	9.9	6.7	0.8	47.0	9.6
Mg	26	2.4	1.6	0.2	14.6	2.8
Na	26	3.7	2.8	0.0	13.8	3.2
K	26	0.9	0.7	0.1	3.0	0.7
HCO <sub>3</sub>	26	35.0	22.1	2.9	167.9	34.3
Cl	26	3.2	2.1	0.5	15.0	3.5
SO <sub>4</sub>	26	6.8	4.7	0.6	32.7	7.1
SiO <sub>2</sub>	26	10.0	9.0	0.2	32.4	6.5

Tableau 22 : Concentrations moyennes en éléments majeurs dans les granites (aquifères libres à plus de 100 km de la côte). D'après Barbier et al., 2001.

	Nb Obs	Moyenne	Médiane	Minimum	Maximum	Ec-Type
pH	4	6.5	6.5	6.0	6.8	0.3
Ca	4	6.0	5.3	2.5	10.8	3.6
Mg	4	1.7	1.5	1.0	2.7	0.8
Na	4	4.8	4.6	2.2	7.9	2.7
K	4	1.6	1.6	0.6	2.5	0.9
HCO <sub>3</sub>	4	18.8	19.9	8.3	27.2	9.0
Cl	4	4.1	3.6	1.9	7.2	2.3
SO <sub>4</sub>	4	3.4	2.7	0.7	7.5	2.9
SiO <sub>2</sub>	4	17.5	16.7	10.7	25.7	7.4

Tableau 23 : Concentrations moyennes en éléments majeurs dans les migmatites. D'après Barbier et al., 2001.

	Nb Obs	Moyenne	Médiane	Minimum	Maximum	Ec-Type
pH	3	6.5	6.7	6.1	6.8	0.4
Ca	3	4.3	4.4	3.6	4.9	0.7
Mg	3	2.2	2.2	1.9	2.4	0.3
Na	3	2.8	3.0	2.0	3.5	0.8
K	3	0.8	0.9	0.4	1.1	0.4
HCO <sub>3</sub>	3	22.5	15.9	15.0	36.6	12.2
Cl	3	3.5	4.0	1.8	4.7	1.5
SO <sub>4</sub>	3	2.6	3.0	0.9	3.8	1.5
SiO <sub>2</sub>	3	8.1	9.7	3.2	11.3	4.3

Tableau 24 : Concentrations moyennes en éléments majeurs dans les schistes (aquifères libres à plus de 100 km de la côte). D'après Barbier et al., 2001.

	Nb Obs	Moyenne	Médiane	Minimum	Maximum	Ec-Type
pH	3	6.5	6.6	5.6	7.3	0.9
Ca	3	27.4	9.0	1.4	71.8	38.6
Mg	3	6.5	6.5	1.4	11.5	5.0
Na	3	14.6	9.7	5.8	28.4	12.1
K	3	1.4	1.1	0.5	2.7	1.1
HCO <sub>3</sub>	3	110.5	40.3	9.8	281.4	148.8
Cl	3	19.7	15.0	10.0	34.0	12.7
SO <sub>4</sub>	3	15.3	19.0	7.0	20.0	7.2
SiO <sub>2</sub>	3	15.9	16.0	11.7	20.0	4.2

Tableau 25 : Concentrations moyennes en éléments majeurs dans les schistes (aquifères libres à moins de 100 km de la côte). D'après Barbier et al., 2001.

Les aquifères en terrains cristallins à porosité de fissures, présentent des caractères communs avec les aquifères sableux ou gréseux libres : pH à tendance acide (en général < 7), relation grossièrement linéaire entre alcalinité et pH.

### 3.3.2. Aquifères profonds en zone de socle

On prendra l'exemple de deux forages profonds d'Auvergne (70 à 100 m) dans des schistes ou gneiss, distants de plusieurs centaines de kilomètres, qui ont fourni des eaux à géochimie très comparable (Barbier et Chéry, 1997) :

- pH voisin de 8,
- sur l'un d'eux, potentiel d'oxydo-réduction de l'ordre de 280-300 mV, sensiblement inférieur à celui des sources captées (400-500 mV),
- par rapport aux eaux de sources environnantes, concentrations nettement plus fortes en éléments en traces, Mn, F, Ba, As...,
- toujours par rapport aux sources, une alcalinité plus élevée.

Ces caractères ont été retrouvés dans une eau granitique trouvée en forage dans le granite de St Sylvestre (Haute-Vienne) : pH de 8,6 et alcalinité élevée (3,4 meq/L) équilibrée par une augmentation de la concentration en sodium. Ils ne sont donc pas exceptionnels, et semblent au contraire systématiques pour des eaux prélevées dans des milieux profonds.

Il est clair que les caractères relevés pour les eaux appartenant aux parties profondes des massifs cristallins ressemblent à ceux des aquifères captifs sablo-gréseux :

- minéralisation plus forte,
- Eh plus bas,
- pH plus élevé,
- présence fréquente de fer ou de manganèse.

Ces traits s'expliquent par un confinement qui isole ces milieux (aquifères sédimentaires captifs ou parties profondes de massifs fissurés) de l'apport en oxygène et en CO<sub>2</sub> effectué par les eaux d'infiltration. Le non-renouvellement de l'oxygène amène une baisse du potentiel rédox, une mise en solution du fer et du manganèse ; celui du CO<sub>2</sub> provoque une élévation du pH, en raison de l'équilibre carbonique de l'eau.

Le problème de l'origine de la salinité souvent rencontrée dans les aquifères de socle à grande profondeur sera également évoqué dans le paragraphe 5.1.

### 3.4. LES AQUIFERES VOLCANIQUES

Généralement, les eaux de basaltes sont légèrement plus riches en Ca et Mg que les eaux de socle, ce qui est normal compte tenu de la géochimie de ces roches. Dans les données issues de l'étude statistique (Tableau 26), les concentrations en calcium et en magnésium sont un peu faible. Cette différence peut être attribuée au nombre trop petit d'échantillons (8 pour les aquifères volcaniques). D'une façon plus générale, les données (analytiques et bibliographiques) sur les aquifères volcaniques sont relativement rares.

	Nb Obs	Moyenne	Médiane	Minimum	Maximum	Ec-Type
pH	8	6.5	6.4	6.4	6.6	0.1
Ca	8	4.2	4.0	3.2	6.2	1.1
Mg	8	1.3	1.4	0.5	2.6	0.8
Na	8	3.4	4.0	1.7	4.5	1.0
K	8	1.5	1.6	0.9	2.0	0.4
HCO <sub>3</sub>	8	15.6	16.0	12.2	20.0	2.6
Cl	8	2.0	2.0	1.5	2.2	0.3
SO <sub>4</sub>	8	4.4	4.5	2.0	8.0	2.0
SiO <sub>2</sub>	8	11.0	11.0	9.0	13.0	1.5

Tableau 26 : Concentrations moyennes en éléments majeurs dans les aquifères en contexte volcanique. D'après Barbier et al., 2001.

### 3.5. LES AQUIFERES ALLUVIONNAIRES

#### 3.5.1. Généralités

Les nappes alluviales fournissent plus de la moitié des ressources en eau potable. La rapidité de recharge de ces systèmes, ainsi que leur facilité d'accès expliquent en partie ce chiffre.

La principale caractéristique des aquifères alluvionnaires repose sur les relations nappe – rivière. Le plus souvent, la nappe alimente la rivière en période d'étiage tandis que la rivière alimente la nappe en période de hautes-eaux. Mais ce schéma est théorique, et des cas inverses sont possibles. La relation nappe – rivière est d'autant plus complexe qu'elle est souvent influencée par des facteurs anthropiques comme l'existence de barrages ou la surexploitation de la nappe alluviale.

Malgré la fréquence de leur exploitation, les nappes alluviales restent un système difficile à définir, notamment du point de vue de la chimie des eaux. Il existe plusieurs raisons à cela :

- La nature lithologique des aquifères alluvionnaires est très variable, non seulement d'un système à l'autre, mais également au sein du même aquifère.
- La rivière est une des principales sources d'alimentation de la nappe mais les relations nappe – rivière sont complexes. Elles sont variables dans le temps (d'une saison à l'autre, et d'une année à l'autre) et dans l'espace. Le sens des écoulements entre les deux compartiments peut varier d'un point à l'autre, par exemple s'il existe un colmatage local des berges ou encore si la géométrie de l'aquifère est hétérogène.
- Les plaines alluviales sont fortement anthropisées (nombreuses industries, forte population, pompages excessifs dans les forages, ...). Les aquifères alluvionnaires sont donc particulièrement exposés aux pollutions, ce qui rend délicate la distinction entre le fonds géochimique naturel de la nappe et les éléments d'origine anthropique.

L'ensemble de ces facteurs montre combien il est difficile de définir l'état de référence géochimique des nappes alluviales. Il est en particulier difficile d'établir un lien entre les caractéristiques chimiques des eaux souterraines et la nature lithologique des alluvions. Une étude au cas par cas utilisant des outils variés est indispensable.

### **3.5.2. Recommandations pour l'étude d'un aquifère alluvionnaire**

Pour comprendre les relations entre la nature lithologique d'un aquifère alluvionnaire et l'état de référence géochimique de l'eau qu'il contient, plusieurs outils peuvent être utilisés notamment une analyse chimique classique (ions majeurs et mineurs) et/ou une analyse isotopique combinée à une étude hydrogéologique.

Il est recommandé de réaliser ces analyses sur des eaux prélevées en amont et en aval du système. Il peut également s'avérer utile de recueillir des échantillons dans les différents compartiments susceptibles d'alimenter la nappe. Enfin, il est conseillé de ne pas réaliser les prélèvements à n'importe quelle période de l'année. Afin de limiter les apports anthropiques dont la rivière est le principal vecteur, on recommande de procéder à l'échantillonnage au moment où la nappe alimente la rivière. On se situera ainsi dans les meilleures conditions pour distinguer le fonds géochimique naturel de la nappe des apports anthropiques. Toutefois, dans les régions à forte pluviométrie, il faudra tenir compte de l'effet de dilution causé par la recharge. Et si ce phénomène prédomine sur l'influence de la rivière, des prélèvements en période de recharge sont recommandés.

### 3.5.3. Exemples

L'aquifère du Rhin : des analyses isotopiques ont été effectuées dans la vallée du Rhin supérieur pour mieux comprendre l'origine de la salinité des eaux souterraines (Kloppmann, 2000). Dans un premier temps, la datation des eaux à l'aide des isotopes radioactifs, tritium et carbone-14, a permis de distinguer les eaux jeunes et potentiellement polluées des eaux plus anciennes exemptes de tout apport anthropique. A l'aide des rapports isotopiques des sulfates dissous, il a été possible de mettre en évidence une origine naturelle de la salinité (dissolution d'évaporites) dans certains forages, et une origine atmosphérique dans d'autres. Enfin, l'analyse des isotopes du bore ( $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ ) laisse entrevoir la possibilité de les utiliser pour identifier les saumures issues du traitement des sels potassiques. Ils pourraient ainsi constituer un outil pertinent pour distinguer une origine naturelle de la salinité d'une origine anthropique.

Aquifère alluvial de Basse Durance : l'utilisation des isotopes stables de la molécule d'eau a permis d'estimer à 75% l'alimentation de cette nappe par les pertes de l'irrigation (Blavoux, 2000). De tels résultats sont très intéressants pour distinguer une recharge naturelle d'une alimentation par des eaux fortement influencées par les activités humaines.

Zone humide de la Loire au niveau du Bec d'Allier : à la confluence entre la Loire et l'Allier, l'utilisation des isotopes stables de l'eau a permis de mettre en évidence l'influence des pluies sur la chimie des eaux de la nappe alluviale (Négrel *et al.*, 2001).

### 3.6. SYNTHÈSE

La synthèse des connaissances déjà acquises sur la répartition des éléments majeurs par rapport au contexte lithologique associé peut être résumée par deux tableaux de résultats (Barbier *et al.*, 2001) :

- Un sur la composition chimique moyenne des eaux de surfaces drainant les principaux types de roches (Tableau 28). En effet, l'acquisition des données sur de petits bassins versants reflète la composition chimique moyenne des aquifères en zone de recharge.
- L'autre sur la composition chimique moyenne des eaux souterraines établi à partir d'une analyse statistique (Tableau 27).

Lithologie Générale	SiO <sub>2</sub>	Nobs	Ca	Mg	Na	K	Cl	SO <sub>4</sub>	HCO <sub>3</sub>	Ca/Mg	Ca/Na	SiO <sub>2</sub> / Σc+
	meq/l		meq/l	meq/l	meq/l	meq/l	meq/l	meq/l	meq/l			
Calcaires	0.1	201	5.3	0.7	0.1	0.0	0.3	0.4	5.0	7.5	42.5	0.02
craie	0.2	123	5.6	0.3	0.3	0.0	0.5	0.3	5.1	21.3	17.7	0.03
Gneiss	0.3	7	0.1	0.1	0.2	0.0	0.1	0.1	0.2	1.1	0.8	0.64
Granite	0.2	26	0.5	0.2	0.2	0.0	0.1	0.1	0.3	2.1	2.2	0.20
grès	0.1	87	1.8	0.9	0.1	0.1	0.2	0.4	3.0	2.0	12.4	0.03
Micaschiste	0.2	7	0.1	0.1	0.1	0.0	0.1	0.0	0.1	1.5	1.0	0.57
Migmatite	0.3	4	0.3	0.1	0.2	0.0	0.1	0.1	0.3	2.2	1.3	0.58
Sable	0.4	227	3.0	0.9	1.1	0.0	0.8	0.7	2.9	3.5	2.7	0.06
Schiste	0.3	6	0.4	0.4	0.5	0.0	0.4	0.4	0.5	1.1	0.8	0.20
Litho. gén.	SiO <sub>2</sub>	Nobs	Ca	Mg	Na	K	Cl	SO <sub>4</sub>	HCO <sub>3</sub>	Ca/Mg	Ca/Na	
	mg/l		mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l			
Calcaires	6.8	201	105.4	8.5	2.8	1.0	11.7	17.8	305.0	7.5	42.5	
craie	11.6	123	112.4	3.2	7.3	1.5	18.8	13.0	311.0	21.3	17.7	
Gneiss	19.3	7	2.8	1.5	4.0	1.0	4.2	3.0	9.6	1.1	0.8	
Granite	13.5	26	9.2	2.7	4.7	1.4	5.1	4.8	20.1	2.1	2.2	
Grès	7.2	87	36.2	11.2	3.3	2.4	6.4	19.6	182.9	2.0	12.4	
micaschiste	12.8	7	2.4	1.0	2.8	1.0	3.0	0.8	7.9	1.5	1.0	
migmatite	16.7	4	5.3	1.5	4.5	1.6	3.6	2.7	19.9	2.2	1.3	
Sable	21.1	227	59.6	10.4	25.8	1.3	27.7	31.4	175.1	3.5	2.7	
schiste	16.0	6	8.3	4.6	11.6	1.6	14.5	19.0	29.9	1.1	0.8	

Nobs = nombre d'observations

Σc+ = somme des cations exprimée en meq/l

Tableau 27 : Composition chimique moyenne des eaux souterraines utilisées pour l'étude statistique pour les principales lithologies d'aquifères associées.

*Contribution à la caractérisation des états de référence géochimique des eaux souterraines*

Type de roches	Nb données	SiO <sub>2</sub>	Σ <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Ca <sup>2+</sup> / Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup> / Na <sup>+</sup>	SiO <sub>2</sub> / Σ <sup>+</sup>
		mg/l	meq/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	eq/eq	eq/eq
<b>A. Echantillons d'analyses de tous pays</b>													
roches plutoniques	11	8	0.14	1.6	0.18	0.87	0.27				5.2	2.1	0.9
roches volcaniques	24	21.7	0.7	6.5	2.16	4.8	1.33				1.8	1.5	0.5
roches métamorphiques	18	9.9	0.27	2.8	0.72	1.15	0.86				2.3	2.7	0.65
roches détritiques non carbonatées	16	7	0.20	2.2	0.58	0.85	0.27				2.3	3	0.5
roches détritiques carbonatées et calcaires	17	5.1	2.5	39.5	5.4	1.31	0.7				4.4	34	0.03
évaporites	13	7	18	61.2	17.3	310.5	3.5	479	112.3	131.8	2.1	0.2	0.006
<b>B. Petits bassins français</b>													
roches plutoniques et métamorphiques	30	9	0.185	0.96	0.53	1.91	0.36		1.8	9	1.1	0.6	0.75
roches volcaniques	54	12.8	0.435	3.14	1.98	2.3	0.54		0.42	26	0.95	1.5	0.45
roches détritiques non carbonatées	47	9.6	0.5	4.8	1.8	2.1	0.82		5.3	2.3	1.6	2.8	0.30
roches détritiques carbonatées et calcaires	60	6.4	3.55	64.6	3.2	0.82	0.41		4.26	213.3	12	90	0.03
Evaporites (C.)	6	8	20	248	84	13.8	1.56	21.3	720	268	1.8	20	0.006

- A Valeurs médianes des concentrations après déduction des apports atmosphériques pour chaque élément
- B Moyennes géométriques des concentrations observées en France, après déduction des apports atmosphériques, pour chaque élément
- C pour les évaporites, médiane des valeurs des eaux de 6 bassins évaporitiques de Lorraine – Franche-Comté, Alpes et Provence (valeurs hors crues)

**Tableau 28 : Composition chimique moyenne des eaux de surface drainant les principales catégories de roches (Meybeck, 1984)**

## 4. Caractérisation du fonds géochimique par les éléments mineurs

Le chapitre suivant reprend, et complète, la synthèse réalisée par Barbier et Chery (1999) sur « l'origine des éléments indésirables et toxiques dans les eaux souterraines ». L'objectif est de donner les informations de base nécessaires à quiconque aurait besoin d'interpréter des concentrations en éléments traces dans un aquifère. Il s'agit en particulier de permettre à l'utilisateur de comprendre le mode d'acquisition du fonds géochimique d'un aquifère, et de distinguer ainsi une concentration d'origine naturelle d'une pollution. L'accent sera porté sur le rôle de la nature lithologique des aquifères.

L'exposé est présenté sous forme d'un inventaire des éléments. Ceux-ci sont répertoriés en deux groupes, faisant référence à la réglementation relative aux eaux souterraines destinées à l'AEP : éléments toxiques et éléments indésirables. Pour chaque élément, après avoir rappelé les principales caractéristiques de celui-ci, on trouvera des informations sur les concentrations dans les eaux souterraines et le contexte géologique favorable à sa présence. Enfin, des exemples, choisis de préférence en France, permettront d'illustrer ce propos.

### 4.1. RAPPEL DES NORMES RELATIVES AUX ELEMENTS INDESIRABLES ET AUX ELEMENTS TOXIQUES

Une quinzaine d'éléments mineurs font l'objet d'une norme relative à la qualité des eaux de boisson. Viennent s'y ajouter l'aluminium, le fer et le manganèse, qui ne sont pas à proprement parler des éléments mineurs (dans les roches du moins), mais qui se trouvent en général à des concentrations extrêmement faibles dans les eaux destinées à la consommation humaine.

Deux catégories d'éléments sont distinguées, sur des critères sanitaires (OMS, 1994) :

- les éléments *toxiques*, pour lesquels un risque sanitaire important existe (ex. cancer au delà d'une certaine exposition),
- les éléments *indésirables*, dont la présence est susceptible d'entraîner des réclamations de la part des consommateurs, ou pour lesquels aucune preuve de cancérogénicité n'a pu être démontrée, ou pour lesquels cette éventualité est probablement nulle.

Deux textes sont actuellement en vigueur pour définir les normes en éléments toxiques et indésirables dans les eaux destinées à la consommation humaine : le décret français 89-3, et la directive européenne de 1998.

#### 4.1.1. Le décret français du 3 janvier 1989

Ce décret, modifié le 10 avril 1990 et le 7 mars 1991, fixe des valeurs limites pour l'alimentation en eau potable sur les paramètres suivants :

- Paramètres physicochimiques (pH, température,...)
- Substances indésirables
- Substances toxiques
- Paramètres microbiologiques
- Pesticides

Les valeurs guides définies pour les éléments toxiques et indésirables sont reportées dans le Tableau 29. Elles sont applicables au point de distribution de l'eau, qu'il y ait eu traitement ou non.

#### **4.1.2. La directive européenne 98/83/CE**

La récente directive européenne du 3 novembre 1998 (98/83/CE) fixe des concentrations maximales admissibles (CMA) plus strictes, notamment pour les éléments toxiques et indésirables (Tableau 29). Le futur décret d'application français devra en tenir compte.

	<i>Elément</i>	<i>Norme (Direct. europ. 03/11/98)</i>	<i>Norme (France, décret 89-3)</i>	<i>Risque(s) associé(s)</i>
<b>Indésirables</b>	<b>Al</b>	200	200	Coloration, goût Alzheimer ? Encéphalopathies myocloniques
	<b>Ag</b>	-	10	Argyrie (dose totale > 10g)
	<b>Ba</b>	100*	-	-
	<b>B</b>	1 000*	-	Irritations gastro-intestinales Troubles de la reproduction ?
	<b>Cu</b>	2 000	1 000	Irritations intestinales Cirrhoses chez certaines personnes
	<b>Fe</b>	200	200	Coloration, goût
	<b>Mn</b>	50	50	Formation de dépôts noirs
	<b>F</b>	1 500	1 500 (T=8-12°C) 700 (T=25-30°C)	Fluorose dentaire et/ou squelettique
	<b>P</b>	-	5 000	(eutrophisation des cours d'eau)
	<b>Zn</b>	-	5 000	Goût, aspect
<b>Toxiques</b>	<b>Sb</b>	5	50	SbO <sub>3</sub> : cancer, réduction de la durée de vie ?
	<b>As</b>	10	50	Poison Cancérogène (cutané)
	<b>Cd</b>	5	5	Accumulation dans les reins Cancérogène (en inhalation) Détérioration des os
	<b>Cr</b>	50	50	Cancer du poumon (Cr <sup>VI</sup> ) Génotoxicité (Cr <sup>VI</sup> )
	<b>Hg</b>	1	1	Organique : affection du système nerveux central Inorganique : reins
	<b>Ni</b>	20	50	Allergène Inhalation : asthme, cancérogène, mutagène
	<b>Pb</b>	10	50	Aiguë : système nerveux central, moëlle osseuse, appareil digestif Chronique : système nerveux central (saturnisme)
	<b>Se</b>	10	10	Aiguës : atteintes cutanées, respiratoires Chronique : appareil digestif, troubles neurologiques, dentaires

Tableau 29 : concentrations maximales admissibles (en µg/L) en éléments toxiques et indésirables dans les eaux destinées à la consommation humaine

## **4.2. LES ELEMENTS TOXIQUES**

### **4.2.1. Antimoine**

#### **a) Caractéristiques générales**

D'un point de vue chimique, l'antimoine est similaire à l'arsenic (§ 4.2.2). C'est un élément peu abondant dans les roches comme dans les eaux naturelles.

#### **b) Toxicité et normes**

Le trioxyde d'antimoine serait peut-être cancérigène, et causerait des troubles réduisant la durée de la vie.

La norme française fixe une concentration maximale admissible en antimoine de 10 µg/L. La limite recommandée par la directive européenne du 03/11/98 est de 5 µg/L.

#### **c) Concentration dans les eaux souterraines**

Les teneurs en antimoine supérieures au seuil analytique de 1 µg/L sont rares mais pas impossibles. Elles ont lieu dans des zones très localisées dont le fonds géochimique naturel est riche en antimoine.

Seules les eaux thermales peuvent contenir de fortes concentrations en antimoine (jusqu'à quelques centaines de µg/L en milieu volcanique).

#### **d) Contexte géologique favorable à la présence d'antimoine**

Les zones riches en antimoine sont très localisées et correspondent souvent à la présence de filons miniers que l'on trouve principalement dans les roches de socle.

L'antimoine est souvent associé au plomb (sulfi-antimoniures de plomb), si bien que les zones plombifères sont une source potentielle d'antimoine.

L'utilisation de la carte des sites minéraux en France et des données de l'Inventaire géochimique peut permettre de localiser les filons et d'identifier d'éventuelles zones à risque.

#### **e) Exemples d'eaux souterraines contenant de l'antimoine**

Ardèche : une concentration de 27 µg/L a été mesurée dans une zone à sols riches en plomb (Barbier et Chery, 1995). L'interprétation avancée pour expliquer la présence d'antimoine dans l'eau souterraine est l'altération météorique de sulfoantimoniures de plomb.

Auvergne : une étude sur les relations entre fonds géochimique et concentration dans les eaux souterraines (Barbier et Chery, 1997) a fourni quelques teneurs en antimoine

**Auvergne** : une étude sur les relations entre fonds géochimique et concentration dans les eaux souterraines (Barbier et Chery, 1997) a fourni quelques teneurs en antimoine supérieures à 1 µg/L (Tableau 30). La plupart de ces points sont voisins de petits cours d'eau dont les alluvions sont riches en antimoine (50 ppm, voire plus). Mais la proximité de mines d'antimoine pour les captages de La Fage 2, Troupenat, et Le Bech peut en grande partie expliquer ces anomalies, même il semble exister, sur cette zone, une relation entre le fonds géochimique et la concentration en antimoine dans les eaux souterraines. Mais étant donné le petit nombre de valeurs, il paraît hasardeux d'étendre ces conclusions à d'autres secteurs.

Lieu	Département	Nature	Contexte géologique	Sb (µg/L)
<b>Contexte géologique riche en antimoine</b>				
Le Bech	Corrèze	source	micaschistes	<1
La Grénerie	"	forage	geiss, anatexites	3
La Fage 2	Haute-Loire	source	Gneiss	2
Frideyre	"	source	basalte sur micaschistes	2
Troupenat	"	source	gneiss	
<b>Contexte géologique pauvre en antimoine</b>				
La Vialette	Haute Loire	puits	Alluvions	7

Tableau 30 : teneurs en antimoine dans les eaux et contexte géologique associé. Exemple de forages en Auvergne (Barbier et Chery, 1997).

**Bassin Seine-Normandie** : en 2000, les données du réseau qualité de l'AESN fournissent des concentrations bien supérieures à la norme : 30 µg/L dans les calcaires du Jurassique, 70 µg/l dans des schistes et des granites. En réalité, la proximité de sites industriels est signalée dans le premier cas, si bien qu'une origine anthropique, et non géologique, est à envisager. Dans le deuxième cas, l'environnement du forage est agricole. Cependant, les activités agricoles ne constitueraient pas une source de pollution à l'antimoine (cf. matrices en annexe). L'origine de l'antimoine dans ce forage reste donc indéterminée.

**Cap Corse** : suite à la mise en évidence d'anomalies en métaux lourds, dans une nappe alluviale notamment, dans quelques secteurs du Cap Corse, une étude a été entreprise pour en comprendre l'origine (BRGM R38649, 1995). Dans cette région, l'existence d'anciennes mines expliquent la présence de si fortes concentrations en antimoine (jusqu'à 628 µg/L). Dans certaines zones, malgré l'absence de mines, l'eau souterraine contient des quantités non négligeables d'antimoine (10 et 12 µg/L). Finalement, même si le drainage minier est la cause principale de ces anomalies, il existe une sensibilité générale liée à un fonds géochimique particulièrement concentré (teneurs importantes en minéraux).

**Haut-Rhin** : une concentration de 88 µg/L a été mesurée à Ste-Marie-aux-Mines dans une sources d'exhaure des mines d'arsenic (BRGM R39799, 1997).

**Bassin Rhône-Méditerranée-Corse** : d'après les analyses effectuées par l'Agence de l'Eau en 2001, certains captages sont hors-normes vis-à-vis de l'antimoine. On observe ainsi 15 µg/L dans des alluvions de l'Aude, 14 µg/L dans des alluvions de la Baillaury, 25 µg/L dans des alluvions de la Cèze, 12 µg/L dans l'aquifère captif du Pliocène du Roussillon, et 40 µg/L dans les calcaires urgoniens des Gardons à la Fontaine de Nîmes. Pour identifier l'origine de ces anomalies, l'acquisition de données sur le sol serait indispensable, tout comme le recensement des activités humaines avoisinantes, industrielles en particulier.

Pour conclure, on retiendra que la présence d'antimoine dans les eaux souterraines est un phénomène rare, et souvent lié à l'excavation de roches (anciennes mines).

#### **4.2.2. Arsenic**

##### **a) Caractéristiques générales**

###### **- Caractéristiques chimiques :**

En solution, l'arsenic se présente essentiellement sous forme inorganique. Ses formes stables sont les ions arséniate  $As^{5+}$  et arsénite  $As^{3+}$ . La Figure 7 représente les formes d'arsenic dissous en fonction du pH et du Eh. La forme trivalente domine en milieu réducteur et si les conditions le permettent, il y a coprécipitation avec du soufre pour former des sulfures. En milieu oxydant, la forme pentavalente prédomine et tend à être adsorbée ou à coprécipiter avec des hydroxydes de fer. Les conditions d'oxydoréduction sont donc essentielles dans le contrôle de la mobilité de l'arsenic.

Il existe aussi des facteurs organiques de contrôle de la concentration en arsenic comme des processus de méthylation. Ainsi l'acide di-méthyl arsenic constitue une source potentielle d'arsenic.

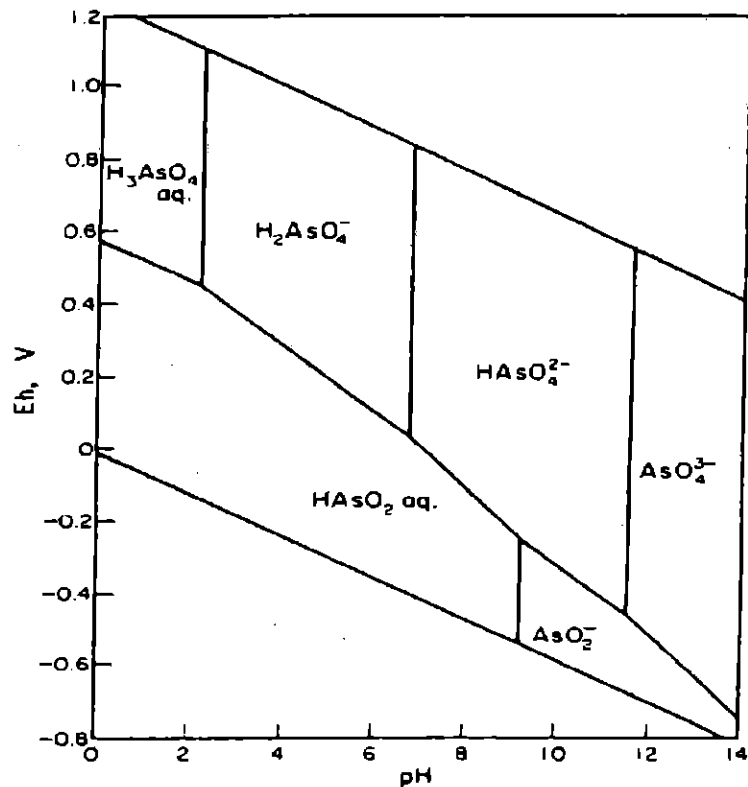


Figure 7 : Diagramme potentiel-pH de l'arsenic. D'après Hem, 1977.

- Les sources minérales de l'arsenic :

L'arsenic est relativement concentré dans les verres volcaniques, les minéraux silicatés et les roches ignées contenant du fer ferrique. Dans les roches métamorphiques, sa teneur est très variable car elle dépend de la composition de la roche d'origine. De fortes concentrations sont également possibles en milieu sédimentaire. L'arsenic peut être adsorbé sur les argiles, dans les marnes, et être associé à de la matière organique ou à la pyrite. Dans les sables et les calcaires, les teneurs sont plutôt faibles.

**b) Toxicité et normes**

Le décret français du 3 janvier 1989 relatif aux eaux destinées à la consommation humaine prévoit une concentration maximale en arsenic de 50 µg/L. Cette teneur a été abaissée à 10 µg/L par la directive européenne de 1998.

L'arsenic est un élément toxique. Il a été reconnu comme cancérigène par les spécialistes et est associé à divers symptômes comme des atteintes cutanées, des troubles cardio-vasculaires ou encore des atteintes pulmonaires. Notons que la forme trivalente de l'arsenic ( $As^{III}$ ) est plus toxique que la forme pentavalente ( $As^V$ ), et que les formes organiques sont les moins nocives. Ainsi, pour apprécier la toxicité de cet élément dans un point d'eau, il est nécessaire de réaliser sur le terrain la mesure de

certaines paramètres physico-chimiques tels le potentiel d'oxydoréduction Eh et l'oxygène dissous afin de connaître la spéciation de l'arsenic.

### c) L'arsenic dans les eaux souterraines

Des concentrations dans les eaux souterraines de quelques  $\mu\text{g/L}$  à quelques dizaines de  $\mu\text{g/L}$  en arsenic sont assez fréquentes. Les normes de potabilité sont ainsi souvent dépassées.

La teneur en arsenic d'un aquifère dépend des facteurs chimiques évoqués ci-dessus. Il a été également démontré que de fortes teneurs dans les eaux peuvent être associées à des concentrations importantes en arsenic dans le sol (Figure 8). La profondeur semble jouer aussi un rôle important, les aquifères profonds étant plus concentrés. Plus généralement, les variations des conditions d'oxydoréduction du milieu influencent la teneur en arsenic.

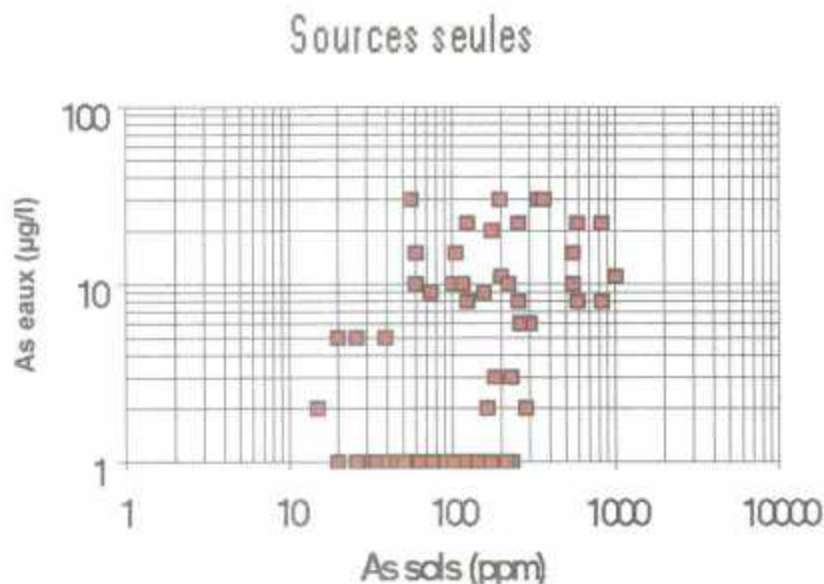


Figure 8 : Relation entre la géochimie des sols et les concentrations dans les eaux pour l'arsenic en Auvergne et Limousin. D'après Barbier et Chery, 1997.

### d) Contexte géologique favorable à la présence d'arsenic

D'après la distribution de l'arsenic dans les roches, les aquifères de socle devraient être plus exposés à l'arsenic. Pourtant, des contaminations s'observent dans tous les types d'aquifères. Aucune lithologie caractéristique ne peut être retenue. La présence d'arsenic peut être attendue dans des milieux où existent des filons sulfurés ainsi que dans les aquifères où la roche est riche en arsenic (adsorbé sur la matière organique ou sur des hydroxydes) et où les conditions d'oxydoréduction favorisent sa mise en solution.

En ce qui concerne les aquifères volcaniques, ceux-ci sont a priori peu minéralisés et peu exposés à une contamination. Les nappes situées dans d'anciens thalwegs fossiles sous-coulée, où l'eau est en contact avec le socle, sont toutefois susceptibles de fournir des concentrations en arsenic supérieures aux normes (BRGM, 1999, R40960).

#### **e) Exemples d'aquifères contaminés par l'arsenic**

Nappe Miocène Aquitaine : des teneurs largement supérieures aux concentrations maximales admissibles (parfois supérieures à 100 µg/L) sont mentionnées dans les calcaires gréseux du Miocène inférieur en Aquitaine (Moreau *et al.*, 1990; Ruhard *et al.*, 1993). L'hypothèse avancée pour expliquer ces anomalies est une modification des conditions d'oxydoréduction, suite à une baisse du niveau piézométrique de la nappe par des pompages trop importants. La source d'arsenic serait le terrain lui-même et une adsorption sur les argiles, la matière organique ou les hydroxydes de fer ou de manganèse.

Eocène et Crétacé supérieur en Aquitaine : deux forages captant ces niveaux ont donné des concentrations en arsenic de 32 et 57 µg/L (Mauroux *et al.*, 2000).

Bathonien supérieur et Callovien dans le Haut-Rhin : des concentrations très supérieures aux normes (jusqu'à 6263 µg/L) ont été mesurées dans ces niveaux calcaires (BRGM, 1997a). Des circulations dans les nombreuses fractures de la zone contaminée et la présence de filons riches en minéraux sulfurés sont à l'origine des ces valeurs. La mise en solution de l'arsenic se fait par oxydation des sulfures.

Les données 1999 de l'AERM confirment ces résultats. A Vieux-Ferrette, commune étudiée dans ce rapport, un forage captant les mêmes niveaux a fourni une concentration en arsenic égale à 101 µg/L.

Grès Vosgiens du Bas-Rhin : des anomalies en arsenic, avec un maximum de 53 µg/L, sont signalées dans différents niveaux de cet ensemble hydrogéologique (BRGM R 40388, 1998). Par manque d'informations, les auteurs n'ont bien souvent pas pu définir les causes de ces contaminations. Parmi les cas pour lesquels une interprétation est possible, certains sont pollués, d'autres sont naturellement enrichis en arsenic en raison de la présence de minéralisations arsénifères.

Auvergne : des prélèvements ont donné des teneurs supérieures à 10 µg/L dans le socle (jusqu'à 84 µg/L). D'autre part, une étude menée dans le Puy de Dôme (BRGM, 1999, R40960) a montré que les zones granito-gneissiques présentaient des risques de contamination par l'arsenic. La métallogénie hercynienne, où les concentrations en arsenic présent sous forme de sulfures sont fortes, explique cette vulnérabilité. Le contact avec l'eau s'effectue dans des zones fracturées. Les captages installés sur des fractures sont ainsi exposés à un risque vis à vis de l'arsenic.

Aquifères cristallins des massifs des Aiguilles Rouges et du Mont Blanc : de fortes teneurs en arsenic (jusqu'à environ 28 µg/L) ont été mesurées dans des sources des aquifères granitiques (Dubois & Parriaux, 1990).

Bassin Rhône-Méditerranée-Corse : les données 2001 du réseau qualité de l'Agence de l'Eau montrent qu'il existe des anomalies en arsenic dans certains captages. Ainsi une teneur de 20 µg/L a été relevée dans un forage situé dans les arènes granitiques des Cévennes. Ce contexte géologique est favorable à la présence d'arsenic dans les eaux souterraines et peut expliquer la teneur mesurée. Il faudrait pour confirmer cette hypothèse procéder à une étude minéralogique de l'environnement du forage (recherche de filons minéralisés notamment).

### **4.2.3. Cadmium**

#### **a) Caractéristiques générales**

Les propriétés chimiques du cadmium sont proches de celles du zinc. Mais il est nettement moins abondant. Le ratio Cd/Zn est de l'ordre de 1/1000. Il est généralement présent dans des minerais de zinc comme la sphalérite ZnS (ou blende). Ce minéral est souvent associé à des filons hydrothermaux. On le trouve également dans les roches sédimentaires (carbonate de cadmium  $\text{CaCO}_3$ ). Enfin, il est couramment associé à la pyrite et à la galène.

Le cadmium peut coprécipiter avec des oxydes de manganèse, ou encore être adsorbé sur des surfaces minérales. Ces propriétés, tout comme la solubilité du carbonate de cadmium, limitent sa concentration en solution.

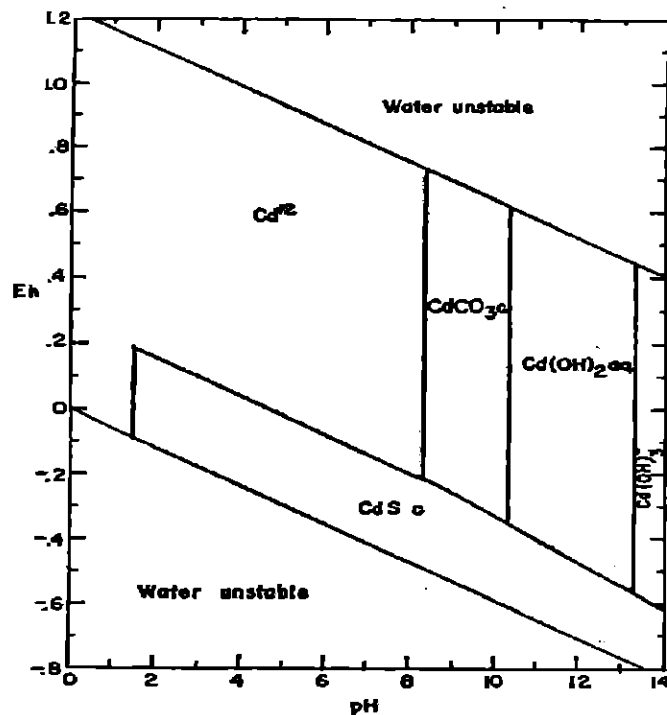


Figure 9 : Champs de stabilité des formes solides et des principales formes dissoutes du cadmium dans le système  $Cd+CO_2+S+H_2O$  à 25°C et 1 atmosphère. D'après Hem, 1972.

## b) Toxicité et normes

Le cadmium s'accumule principalement dans les reins. Il est également cancérigène après inhalation. Enfin, des cas de détérioration des os ont été observés.

La directive européenne, tout comme le décret français 89-3, fixe la concentration maximale admissible en cadmium à 5 µg/L.

## c) Concentration dans les eaux

Actuellement, quasiment aucune concentration significative en cadmium, d'origine naturelle, n'est connue. La présence de quelques µg/L de cadmium n'est en fait possible que dans une eau déjà non potable. En effet, le ratio Cd/Zn est de l'ordre de 1/1000, si bien qu'il faut quelques mg/L de zinc pour avoir quelques µg/L de cadmium. Or les plus fortes teneurs en zinc connues sont de l'ordre de 300 µg/L. C'est pourquoi les concentrations en cadmium sont si basses que leur mesure nécessite l'utilisation de méthodes analytiques fines, telles l'ICP-MS.

Quant au contexte géologique favorable à la présence de cadmium, il nous est impossible de le définir face au manque de données. En admettant que les échanges

eau – roche soient suffisants, on pourra toujours se référer à la répartition du cadmium dans les différents types de lithologie.

#### **d) Exemples de concentrations en cadmium**

Auvergne et Limousin : dans un puits de Corrèze, situé à proximité d'une ancienne carrière de kaolin, une concentration en cadmium de 17.2 µg/L a été relevée par Barbier et Chery (1997). Il existe deux origines possibles pour expliquer cette anomalie :

- une origine naturelle : l'importante concentration en baryum de cette eau (106 µg/L) va dans ce sens puisque les sulfates de baryum sont souvent associés à la sphalérite ZnS susceptible de contenir du cadmium en traces. Mais la teneur en zinc de ce puits n'est pas très forte. La présence du gîte minéral de type kaolin, dans lequel les sulfures sont abondants, pourrait aussi être la cause de la présence de cadmium.
  - un apport anthropique lié aux activités de l'ancienne carrière
- Cette deuxième hypothèse est la plus probable.

Karst de la vallée de l'Hérault : on trouve dans la thèse de Petelet (1998) des analyses de cadmium par ICP-MS. Une concentration maximale de 0.06 µg/L a été mesurée dans une source en juillet 1996. Cette valeur est à notre connaissance la plus forte teneur naturelle en cadmium connue dans un aquifère.

D'après les prélèvements effectués en 1999 et 2000 par les Agences de l'Eau, certains points d'eau contiennent des concentrations en cadmium significatives. On trouve ainsi 9 µg/L dans les grès du Trias inférieur sous couverture du bassin Rhin-Meuse, et 10 µg/L dans un aquifère de Craie du bassin Seine-Normandie. Mais de telles concentrations ne sont pas en accord avec une origine naturelle du cadmium, et doivent être attribuées à un apport anthropique ou à l'état des captages (cf. annexe 5).

### **4.2.4. Chrome**

#### **a) Caractéristiques générales**

La Figure 10 représente le diagramme Eh-pH du chrome. En solution, il existe six formes stables : quatre formes réduites (chrome trivalent),  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{CrOH}^{2+}$ ,  $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$ ,  $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$  ; et deux formes oxydées (chrome hexavalent), l'ion dichromate  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  et l'ion chromate  $\text{CrO}_4^{2-}$ . A des pH courants, les formes  $\text{CrOH}^{2+}$  et  $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$  prédominent.

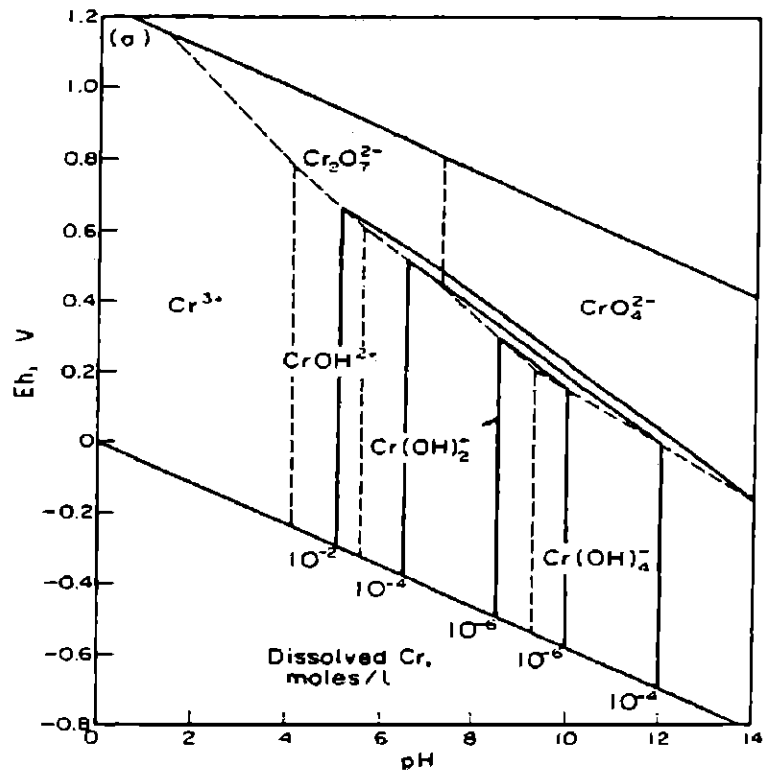


Figure 10 : Diagramme Eh-pH du chrome ( $Cr=5.2 \mu\text{g/L}$ ). D'après Hem, 1977.

La forme trivalente du chrome est très insoluble et immobile, mais peut, sous certaines conditions (oxydantes, entre autre) être mobilisée.  $Cr^{3+}$  s'oxyde alors en  $Cr^{6+}$  et forme l'ion chromate  $CrO_4^{2-}$ .

Le principal minéral contenant du chrome est la chromite  $FeCr_2O_4$ . Le chrome se substitue aisément au fer ferrique, ce qui lui vaut d'être présent dans de nombreux minéraux silicatés (pyroxènes, amphiboles, micas).

Les roches riches en chrome sont les roches ignées ultramafiques. La chromite  $FeCr_2O_4$  est particulièrement concentrée dans les latérites au dessus de roches ultramafiques.

### b) Toxicité et normes

Les normes française et européenne recommandent un seuil de  $50 \mu\text{g/L}$  pour les concentrations en chrome.

Des études ont mis en évidence la toxicité du  $Cr^{VI}$  et son rôle dans le cancer du poumon. Il a également des effets mutagènes. Le  $Cr^{III}$  est nettement moins toxique.

### c) Concentration dans les eaux souterraines

Les teneurs en chrome sont généralement inférieures à 1 ou 2 µg/L. De fortes concentrations en Cr<sup>VI</sup> ne sont possibles que dans les eaux très oxygénées (hors complexation), mais ne dépassent jamais la norme.

### d) Contexte géologique favorable à la présence de chrome

Un contexte volcanique ou intrusif semble être le plus favorable à l'existence de concentrations en chrome significatives (Robertson, 1991). Le temps de résidence semble également jouer un rôle important ; les eaux les plus vieilles étant les plus concentrées. On notera aussi qu'un pH alcalin et un milieu oxygéné favorise la mise en solution du chrome. Enfin, certains auteurs comme Robertson (1991) remarquent une corrélation positive entre le chrome hexavalent et le fluor, le vanadium et l'uranium. La corrélation avec le fluor serait indirecte et proviendrait d'une influence commune du pH. La corrélation avec l'uranium et le vanadium s'expliquerait par l'existence de caractéristiques géochimiques communes.

### e) Exemples d'aquifères contenant du chrome

*Dans les cas suivants, les concentrations en chrome ne dépassent jamais la norme de 50 µg/L. En effet, de telles concentrations sont quasi inexistantes.*

L'aquifère molassique des Alpes : Hesske *et al.* (1997) ont mené une étude sur les éléments traces dans cet aquifère (région de Chambéry). Une concentration moyenne en chrome de 2.5 µg/L, avec un maximum de 6.9 µg/L, a été relevée dans un sous-système aquifère du Miocène, composé de grès glauconieux ou calcaireux. La pauvreté de l'eau de mer en chrome permet aux auteurs d'exclure toute origine marine. L'origine avancée est le lessivage de niveaux ophiolitiques dans les pré-Alpes, riches en spinelle chromifère.

Bassin Artois-Picardie : en 1999 et 2000, quelques forages du réseau qualité de l'AEAP fournissent des teneurs en chrome de 20 à 50 µg/L dans des aquifères crayeux. Parmi ces forages, on distingue deux groupes. Le premier groupe comprend des forages dont une seule teneur sur l'année est anormale. Ces forages sont probablement pollués. Le deuxième groupe intègre des forages dont les concentrations en chrome sont fortes toute l'année. Deux hypothèses se présentent alors : soit il existe une pollution chronique, soit l'origine est naturelle. Or d'importantes concentrations en nitrates sont associées à ces anomalies, si bien qu'il s'agit probablement d'une pollution.

Alluvions plio-quadernaires de la nappe d'Alsace : des prélèvements ont fourni des concentrations légèrement anormales (Grandarowski, 1979) : 14 µg/L dans les grès du Buntstandstein sous les alluvions de la Bruche, 12 µg/L dans les alluvions récentes de la Moder, 10 à 12 µg/L dans des captages du Sundgau. Mais la distinction entre pollution (origine anthropique) et contamination (origine naturelle) est ici difficile, et il est délicat de conclure à une origine géologique du chrome.

**Bassin Rhône-Méditerranée-Corse** : en 2001, un captage du réseau qualité de l'AERMC, traversant les calcaires urgoniens des Gardons, présente une teneur significative en chrome (8 µg/L). Ce contexte lithologique n'est pas particulièrement favorable à la présence de chrome dans les eaux souterraines. D'autre part, il existe dans ce forage d'autres anomalies : [Cu]=42 µg/L, [Sb]=40 µg/L, [NO<sub>3</sub>]=22.7 mg/L. Il est donc probable que l'occurrence de chrome soit ici le résultat d'une pollution. Seule une étude approfondie de l'environnement du captage (identification des activités anthropiques, de l'existence d'éventuels filons minéralisés,...) permettrait de confirmer cette hypothèse. Il serait également intéressant de suivre ces teneurs dans le temps.

D'autres anomalies en chrome ont été identifiées dans d'autres systèmes, notamment dans des aquifères alluvionnaires : 25 µg/L et 12 µg/L dans les alluvions de la Durance, 8 µg/L dans les alluvions du Calavon, 23 µg/L dans les alluvions villafranchiennes de la plaine de Mauguio-Lunel. A ces mesures, sont souvent associées des anomalies en nitrates (13 à 22 mg/L) montrant l'existence d'une pression anthropique sur ces captages. Ces observations ne suffisent cependant pas à conclure à une origine anthropique du cuivre. Une étude plus détaillée de chaque point incluant un inventaire des activités environnantes, ainsi qu'une analyse minéralogique des alluvions serait nécessaire. La présence de cuivre peut en effet s'expliquer par la mise en solution de cuivre depuis certains minéraux grâce à des conditions de Eh et de pH favorables (milieu oxydant et légèrement basique). On remarque d'ailleurs que dans les alluvions du Calavon, le milieu est oxydant (Eh=625 mV).

NB : **aquifères alluviaux** : une étude complète a été effectuée par Robertson (1991) sur la géochimie de bassins alluviaux riches en roches volcaniques en Arizona. Cette étude comporte l'analyse de nombreux éléments traces dont le chrome (jusqu'à 300 µg/L). L'auteur souligne que ces fortes concentrations sont le résultat d'un contexte géologique favorable (volcanique), d'un milieu bien oxydé et assez basique (permettant l'oxydation du Cr<sup>3+</sup> en Cr<sup>6+</sup>), d'un temps de séjour long, et d'une recharge par les précipitations faible. Il convient toutefois de noter que, si les travaux de Robertson exposent bien l'ensemble des facteurs influençant la teneur en chrome, il est peu probable de rencontrer en France de telles valeurs. Les caractéristiques géographiques de l'Arizona (désert) ne se rencontrent nulle part sur le territoire français.

#### 4.2.5. Mercure

##### a) Caractéristiques générales

Dans les eaux naturelles, la forme stable du mercure est la forme dissoute, non ionisée Hg<sub>(aq)</sub>. Le mercure peut former différents complexes comme avec le chlore ou avec le radical methyl (HgCH<sub>3</sub><sup>+</sup>). Ce complexe, methylmercure, se décompose très lentement.

La Figure 11 représente le diagramme Eh-pH du mercure.

Dans les roches, le mercure se rencontre essentiellement sous forme de sulfure de mercure HgS ou cinabre. Ce minéral est abondant dans le Massif Armoricaïn.

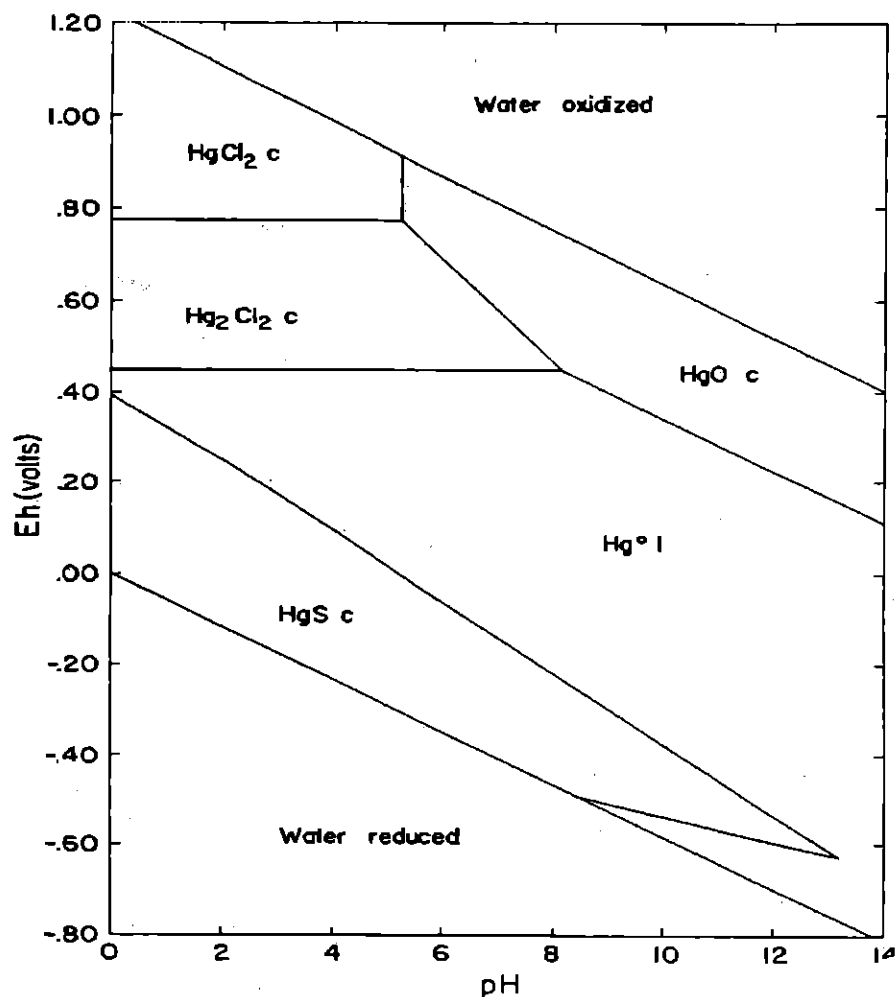


Figure 11 : champs de stabilité du mercure en solution à 25°C et sous une atmosphère ( $Cl^-=36 \text{ mg/L}$  ;  $SO_4^{2-}=96 \text{ mg/L}$ ). D'après Hem, 1970.

### b) Toxicité et norme

La toxicité du mercure dépend de sa forme. Le mercure organique, ou méthylmercure, atteint le système nerveux central, tandis que le mercure inorganique affecte surtout les reins. Le principal risque d'intoxication au mercure n'est pas lié à la consommation d'eau, mais à l'ingestion d'aliments contaminés. Le cas le plus connu est l'accumulation dans le poisson de méthylmercure.

Les normes européenne et française fixent une valeur guide de 1 µg/L.

### c) Concentration dans les eaux souterraines

La concentration en mercure dans les eaux souterraines ne dépasse généralement pas 1 µg/L. Les valeurs se situent le plus souvent autour de 0,1 µg/L.

#### **d) Contexte géologique favorable à la présence de mercure**

Etant donné le manque de teneurs significatives, il est impossible de définir un contexte favorable à la présence de mercure dans les eaux souterraines.

#### **e) Exemples de concentrations en mercure**

Mio-pliocène des Landes : une concentration de 0.06 µg/L y a été mesurée (Ruhard et Bertrand, 1993).

Ardèche : une campagne de mesures effectuées sur 40 points d'eau choisis dans différents contextes géologiques (socle, grès, calcaires) n'a fourni aucune valeur supérieure au seuil de détection de 0.1 µg/L (Barbier et Chery, 1995).

Bassin Rhin-Meuse (Jurassique du Bassin Parisien) : cinq points d'eau, appartenant au réseau qualité de l'AERM, et captant les calcaires du Dogger du Bassin Parisien, ont révélés, en 1999, des teneurs en mercure non négligeables (0.15 à 0.25 µg/L). De même, un prélèvement effectué dans un forage captant les calcaires du Dogger sous couverture a fourni une concentration de 0.5 µg/L. Enfin, une teneur de 0.3 µg/L a été mesurée dans les calcaires oxfordiens.

Bassin Rhône-Méditerranée-Corse : d'après les données de l'Agence de l'Eau en 2001, un seul point de mesure du réseau qualité présente une teneur significative en mercure (0.9 µg/L). Il s'agit d'un captage situé dans l'aquifère captif des calcaires et dolomies du Muschelkalk à Draguignan. Par manque d'informations, il est impossible de déterminer l'origine de cette occurrence.

Bien qu'il ne s'agisse pas de la France, il est intéressant de citer l'article de Sidle (1993) sur la présence de mercure d'origine naturelle dans des granites de Floride. Des concentrations variant de 0.04 à 6.2 µg/L y ont été mesurées.

#### **4.2.6. Nickel**

*Dans ce paragraphe, de nombreuses informations sont issues de la thèse de Vallee (1999).*

##### **a) Caractéristiques générales**

- le nickel en solution :

La forme la plus stable du nickel en solution est l'ion  $Ni^{2+}$ . A  $pH > 7$ , les formes hydroxydes prédominent (Figure 12).

- les sources minérales du nickel :

La teneur en nickel dans les roches varie de 1 ppm dans les grès à 160 ppm dans les basaltes. Le nickel se substitue facilement au fer et au magnésium dans les roches ferromagnésiennes. Il est ainsi principalement présent dans les minéraux sulfurés

comme la pyrite  $(\text{Fe,Ni})\text{S}_2$  ou la pentlandite  $(\text{Fe,Ni})_9\text{S}_8$ , mais existe également sous forme d'oxydes comme la garniérite  $(\text{Ni,Mg})_6[(\text{OH})_6\text{Si}_4\text{O}_{11}]\text{H}_2\text{O}$  et la limonite  $(\text{Ni,Fe})\text{O}(\text{OH})\cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Il existe encore bien d'autres minerais de nickel que l'on ne citera pas ici.

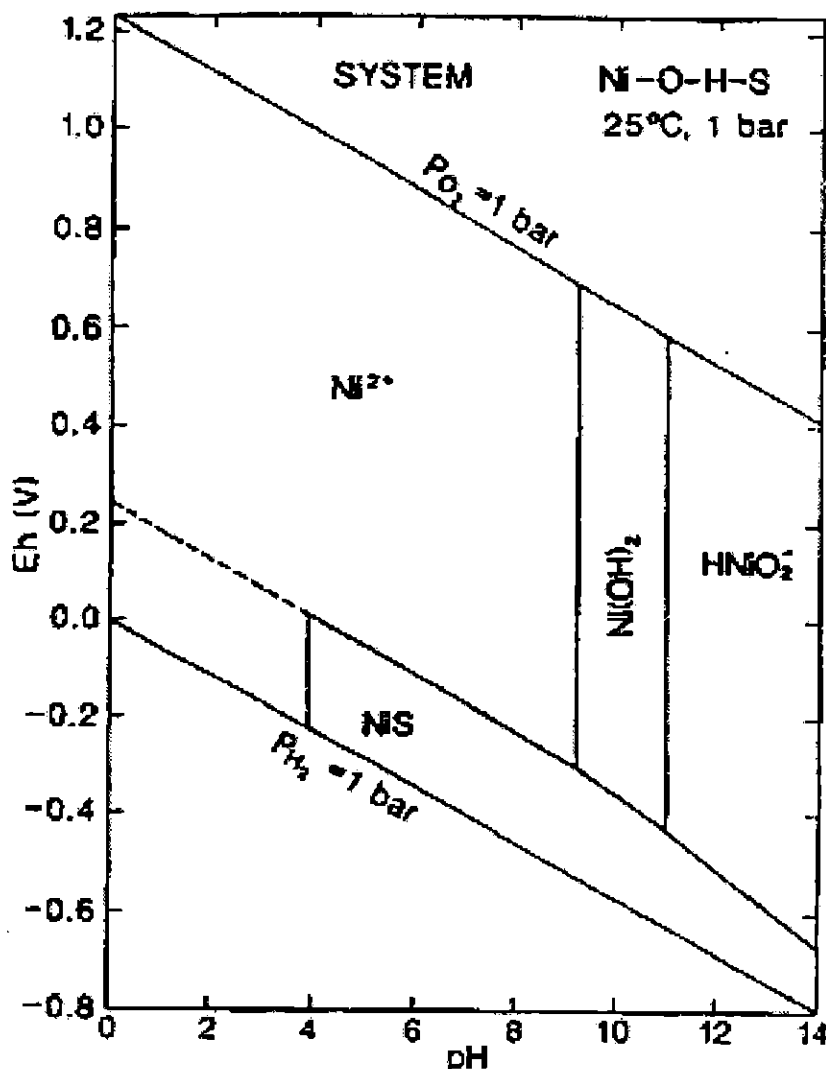


Figure 12 : diagramme Eh-pH du nickel. D'après Vallee, 1999.

### b) Toxicité et normes

Le décret français relatif aux eaux destinées à la consommation humaine prévoit une concentration en nickel maximale de  $50 \mu\text{g/L}$ . Cette valeur a été abaissée à  $20 \mu\text{g/L}$  par la directive européenne de 1998.

Le nickel est un allergène connu depuis longtemps. Il agit principalement par voie cutanée et par ingestion d'aliments et d'eau de boisson. Mais cette dernière ne représente que 10 % de l'exposition journalière et amène certains auteurs à considérer la

nouvelle norme comme trop sévère. Un certain nombre d'eaux d'alimentation, naturellement riches en nickel, deviennent en effet hors norme.

Il existe d'autres effets du nickel, en particulier suite à une exposition par voie respiratoire. Son inhalation peut provoquer de l'asthme et est, à forte dose, cancérigène. Des effets mutagènes ont également été mis en évidence.

### **c) Origine naturelle du nickel dans les eaux souterraines**

La source principale de nickel dans les eaux souterraines est l'oxydation de la pyrite contenant du nickel substitué au fer (0.1 à 1 mole pour 100 moles).

### **d) Concentration dans les eaux souterraines**

Les concentrations en nickel sont généralement inférieures à quelques  $\mu\text{g/L}$ , même pour des eaux issues de milieux potentiellement riches en nickel comme les basaltes à olivine.

Des concentrations de quelques centaines de  $\mu\text{g/L}$  sont tout de même possibles. L'oxydation de la pyrite est le plus souvent à l'origine de telles valeurs.

Les facteurs qui contrôlent la teneur en nickel sont :

- La présence de minéraux contenant du nickel (de minéraux sulfurés en particulier). Leur oxydation par les nitrates ou par une diminution du niveau piézométrique libre du nickel.
- Le pH
- Le potentiel redox
- La présence d'oxydes de fer et surtout de manganèse sur lesquels le nickel s'adsorbe facilement.

### **e) Contexte géologique favorable à la présence de nickel**

Les basaltes à olivine et les serpentines représentent, théoriquement, l'environnement géologique le plus favorable à une contamination par le nickel. Les régions françaises concernées sont l'Aubrac, le Puy de Dôme et le Cantal.

Des concentrations nettement plus élevées ont été mesurées dans des contextes sédimentaires carbonatés (Vallee, 1999 ; Denis *et al.*, 2000).

De façon plus générale, il est probable que d'autres aquifères sédimentaires puissent être contaminés par le nickel, à condition qu'ils contiennent des minéraux sulfurés. On citera en exemple l'étude de Larsen et Postma (1997) dans un aquifère sableux.

### **f) Exemples d'aquifères contaminés par le nickel**

L'aquifère de la craie du bassin Artois-Picardie présente des concentrations en nickel d'origine naturelle supérieures aux nouvelles normes européennes (Vallee, 1999; Denis

*et al.*, 2000). Les teneurs maximales atteignent 100 µg/L. Le passage en captivité de la nappe explique ces anomalies. Dans la zone où l'aquifère est libre, le potentiel redox est important (> 400 mV) et le nickel, présent sous forme Ni<sup>2+</sup>, est adsorbé sur les oxydes de fer et de manganèse. Dans la partie captive, le potentiel redox diminue (100 à 300 mV) si bien que les oxydes sont réduits et libèrent le nickel en solution. En outre, les réactions de dénitrification dans cette zone sont couplées à l'oxydation des pyrites ou marcassites, abondantes dans la Craie du Crétacé, et libèrent également du nickel. Une augmentation des teneurs en sulfates accompagnent cette réaction. Enfin, au plus fort de la captivité de la nappe, le potentiel redox est tel que le nickel précipite sous forme de sulfures. Il est alors éliminé de la nappe.

Nappe des sables aptiens : l'étude menée par Bourg *et al.* (1987) dans l'Aube a fourni quelques valeurs en nickel supérieures à 20 µg/L. Sur 44 mesures, 7 dépassent la norme européenne avec un maximum de 41 µg/L. La mise en solution du nickel est associée à la solubilisation des oxydes de fer et de manganèse, supports (par adsorption ou coprécipitation) de nombreux métaux.

Bassin Rhône-Méditerranée-Corse : en 2001, les analyses effectuées par l'Agence de l'Eau une anomalie en nickel (33 µg/L) existe dans les molasses burdigaliennes du bassin de St-Chaptès-Uzès. Il est très difficile ici de déterminer l'origine du nickel. Une étude détaillée, incluant en particulier une reconnaissance des minéraux présents, serait nécessaire.

#### 4.2.7. Plomb

##### a) Caractéristiques générales

La forme principale du plomb en solution est l'ion Pb<sup>2+</sup>. Il peut aussi former des hydroxydes ou encore des complexes avec les ions carbonates, phosphates et sulfates. L'oxyde de plomb a un comportement chimique amphotère. Il a deux domaines de solubilité dans l'eau : à pH<5.5 et à pH>7.5 environ.

Le plomb est présent dans deux familles de minéraux :

- Les orthophosphates, dont la famille des pyromorphites est la plus répandue Pb<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(Cl,OH). Ces minéraux sont particulièrement répandus en milieu cristallin.
- Les carbonates, avec la cérusite PbCO<sub>3</sub>. Cette forme prédomine dans les terrains où l'eau est neutre à légèrement basique, et chargée en bicarbonates. Autrement dit, c'est la forme privilégiée des terrains carbonatés.

La mobilité du plomb est faible. Ceci résulte principalement de la faible solubilité des complexes carbonatés et phosphatés auxquels il est associé. En outre, il peut s'adsorber sur des surfaces organiques ou inorganiques ou encore coprécipiter avec des oxydes de manganèse.

## **b) Toxicité et normes**

Le décret français 89-3 prévoit une concentration maximale admissible pour le plomb de 50 µg/L. Cette norme a été revue à la baisse par la directive européenne qui la fixe à 10 µg/L.

On distingue deux types d'intoxication au plomb :

- Les intoxications aiguës : elles se manifestent par des atteintes du système nerveux (encéphalopathies, neuropathies), de la moelle osseuse (anémie et carence en fer), et de l'appareil digestif (gastrite ou colique du plomb)
- Les intoxications chroniques : il s'agit d'atteintes du système nerveux central (saturnisme) qui touchent particulièrement les enfants et les femmes enceintes.

## **c) Concentration dans les eaux souterraines**

Des concentrations en plomb d'origine naturelle supérieures au seuil analytique sont très rares même si le contexte géologique en est riche. Une étude menée dans un environnement riche en plomb n'a ainsi pas pu montrer de corrélation entre le fonds géochimique des sols ou des fines d'alluvions et les teneurs en plomb dans l'eau (Barbier et Chery, 1997).

L'analyse des facteurs contrôlant la concentration en plomb permet de mieux comprendre sa quasi absence dans les eaux naturelles. Ces facteurs sont :

- La faible solubilité des complexes qu'il forme avec d'autres éléments (carbonatés et phosphatés notamment).
- Un contrôle par les carbonates comme la cérusite ou par les phosphates
- L'adsorption sur diverses surfaces
- Une coprécipitation possible avec des oxydes de manganèse

**NB** : lors du prélèvement de l'échantillon d'eau, le plomb peut être retenu dans le filtre. La concentration mesurée par la suite risque ainsi d'être biaisée.

## **d) Contexte géologique favorable à la présence de plomb**

Puisque aucune anomalie en plomb d'origine naturelle n'a pu actuellement être réellement montrée, il nous est impossible de définir un contexte géologique caractéristique d'une contamination par le plomb.

## **e) Exemples de teneurs anormales en plomb**

Alluvions plio-quaternaires en Alsace : des teneurs en plomb d'une vingtaine de µg/L ont été mises en évidence à proximité de sites métallifères (Grandarowski, 1979) sans pour autant distinguer l'origine de ces anomalies (naturelle ou anthropique).

Bassin Seine-Normandie : quelques analyses effectuées par l'AESN présentent des concentrations en plomb supérieures à la norme dans la craie (10 à 87 µg/L), les grès (20 µg/L) et dans le socle (10 à 20 µg/L). Toutes ces anomalies sont associées à des

teneurs en nitrates comprises entre 40 et 50 mg/L. L'hypothèse d'un apport anthropique pour expliquer la présence de plomb dans ces niveaux est donc à envisager. Cependant, les mesures de la teneur en plomb sont ponctuelles et empêchent toute conclusion définitive.

Bassin Rhin-Meuse : dans la base de données 1999 de l'AERM, six prélèvements ont fourni des concentrations en plomb supérieures aux recommandations dont 10 µg/L dans les calcaires du Dogger du Bassin Parisien sous couverture, 21 µg/L dans des séries quaternaires du Bas-Rhin, et 16 µg/L dans les collines sous-vosgiennes. Ces anomalies restant isolées, aucune conclusion relative à une origine géologique de la contamination ne peut être faite.

Bassin Artois Picardie : les prélèvements effectués par l'AEAP en 1999 ont fourni trois teneurs anormales (20, 30, et 50 µg/L) dont deux dans la Craie. L'année suivante, les concentrations mesurées sur ces points passent sous le seuil autorisé. On peut donc raisonnablement écarter l'hypothèse d'une origine naturelle de ces concentrations.

Bassin Rhône-Méditerranée-Corse : d'après les analyses réalisées en 2001 par l'Agence de l'Eau, une source drainant l'ensemble des flyschs et grès du Champsaur (associés à des moraines) à Orcières contient 20 µg/L de plomb.

## **f) Conclusions sur le plomb**

Il est actuellement très difficile d'établir une relation entre le fonds géochimique et l'existence de teneurs anormales en plomb, et ceci pour diverses raisons :

- Les données sur le plomb dans les eaux souterraines ne sont pas systématiques. Elles restent des cas isolés ne faisant pas l'objet d'une étude approfondie.
- La distinction entre une origine naturelle et anthropique est souvent malaisée. Le développement récent des isotopes du plomb constitue un outil intéressant pour répondre à ce problème.

En outre, toutes les lithologies n'ont pas été abordées au cours de ces études, empêchant toute généralisation.

## **4.2.8. Sélénium**

### **a) caractéristiques chimiques**

La Figure 13 représente les formes du sélénium en fonction du pH et du potentiel d'oxydoréduction. L'élément Se est présent sous quatre degrés d'oxydations différents :

- Séléniate  $\text{Se}^{\text{VI}}$ , forme la plus oxydée
- Sélénite  $\text{Se}^{\text{IV}}$
- Sélénium natif  $\text{Se}^0$
- Séléniure  $\text{Se}^{-\text{II}}$

Les propriétés chimiques du sélénium sont proches de celles du soufre. Il est souvent associé au fer ou à l'uranium. En présence de fer, il est susceptible de coprécipiter pour former de la ferrosélide  $\text{FeSe}_2$ . Les formes les plus oxydées peuvent être adsorbées sur des oxydes ferriques.

Les minéraux renfermant du sélénium sont variés mais restent rares. La ferrosélide est l'espèce minérale la plus répandue. On pourra également citer à titre indicatif : la clausthalite  $\text{PbSe}$ , la naumannite  $\text{Ag}_2\text{Se}$ , et la berzelianite  $\text{Cu}_2\text{Se}$ .

### b) Toxicité et normes

Le sélénium est un élément à la fois essentiel et toxique. C'est un oligo-élément entrant dans la composition de protéines indispensables mais c'est aussi, à certaines doses, un élément nocif. Une intoxication au sélénium peut se manifester par des symptômes assez secondaires comme des atteintes cutanées ou respiratoires. D'un point de vue chronique, des troubles gastro-intestinaux, des atteintes dentaires ou encore des anomalies neurologiques ont pu être observés. Aucun effet cancérogène n'a été établi.

La directive européenne prévoit, tout comme le décret français 89-3, une concentration maximale admissible en sélénium de  $10 \mu\text{g/L}$ . Mais, jusqu'à présent aucune intoxication par une eau naturelle contenant un excès de sélénium n'a été démontrée. Le mode d'ingestion principal de cet élément est alimentaire.

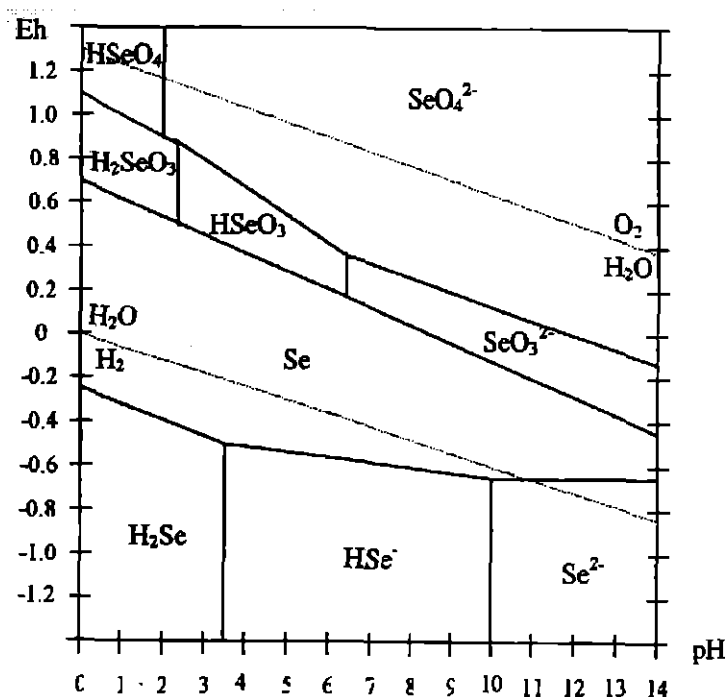


Figure 13 : diagramme Eh-pH du sélénium

### c) Le sélénium dans les eaux souterraines

Le sélénium est rare dans les eaux naturelles. On le retrouve sous forme de sulfures ou associé à des hydroxydes de fer.

Les données sur le sélénium en France sont peu nombreuses. Les plus fortes concentrations connues sont celles des sources hydrothermales de la Roche-Posay (jusqu'à 60 µg/L) dans le département de la Vienne. D'autres anomalies ont également été mises en évidence dans le Bassin Parisien, ou dans la région Poitou-Charentes.

La mise en solution du sélénium s'explique le plus souvent par l'oxydation de sulfures.

### d) Contexte géologique favorable à la présence de sélénium

La présence de minéraux de sélénium est associée à des gisements d'uranium. Une telle association se rencontre dans des grès, sables ou conglomérats à restes de plantes correspondant à d'anciens dépôts fluviatiles. Le sélénium est généralement sous forme de ferrosélide  $\text{FeSe}_2$  et de sélénium natif.

Le front d'oxydoréduction (interface milieu oxydant – milieu réducteur) est la zone la plus riche en sélénium.

### e) Exemples d'aquifères riches en sélénium

Cette lithologie favorable au sélénium se rencontre dans différentes séries françaises dont voici quelques exemples :

- Oligocène des petites Limagnes du Massif Central
- Eocène moyen et supérieur de la Brenne et d'Aquitaine. Ex. 17 µg/L et 10 µg/L dans l'Eocène de Gironde et de Dordogne (Mauroux *et al.*, 2000).
- Eocène et Oligocène du Bassin Parisien (Vernoux *et al.*, 1998). Des anomalies en sélénium ont été identifiées dans ces niveaux (jusqu'à 36 µg/L). Un faciès favorable au sélénium a été reconnu dans l'Eocène inférieur ou Yprésien. L'existence d'une drainance ascendante, depuis l'Yprésien vers les nappes supérieures, serait ainsi la source de la contamination. L'oxydation des sulfures à l'interface nappe - zone non saturée serait à l'origine de la mise en solution du sélénium.
- Jurassique moyen et supérieur, Cénomaniens, Turonien et alluvions du département de la Vienne (Karnay, 1999). L'aquifère thermal Turonien alimentant les sources de la Roche-Posay est constitué de calcaires crayo-marneux et ne présente donc pas un faciès favorable à la présence de sélénium. Les fortes concentrations observées s'expliquent ici par une drainance depuis les niveaux continentaux sus-jacents de l'Yprésien inférieur.
- Bassin Rhin-Meuse : Certains aquifères du Jurassique et du Trias présentent des anomalies en sélénium comme le montre le Tableau 31.

<i>Aquifère</i>	<i>Nombre d'éch.</i>	<i>C moy.</i>	<i>C min.</i>	<i>C max.</i>
<b>Calcaires oxfordiens</b>	12	<b>10.5</b>	<1	<b>54.7</b>
<b>Calcaires du Dogger</b>	34	<b>3.2</b>	<1	<b>52.8</b>
<b>Grès du Trias inférieur sous-couverture</b>	17	<b>2.2</b>	<1	<b>12</b>
<b>Socle vosgiens</b>	2	<b>6</b>	<1	<b>12</b>

**Tableau 31 : concentrations en sélénium (en µg/L) dans des séries secondaires du Bassin Rhin-Meuse. D'après les données de l'AERM, 1999.**

L'origine de la présence de sélénium est difficile à établir. Pour chaque aquifère, plusieurs sources sont possibles :

1. Un faciès géologique favorable à la présence de sélénium
2. Un apport anthropique
3. Un apport, par drainance, depuis un autre aquifère naturellement riche en sélénium

Mais on remarque que, pour tous les niveaux, il n'existe aucune corrélation entre les teneurs en sélénium et des composés marqueurs d'un apport anthropique, comme les nitrates ou le chlore (Figure 14 et Figure 15). Il est pourtant reconnu que les aquifères du Dogger et de l'Oxfordien sont soumis à des pressions anthropiques, et notamment à des pollutions par les nitrates. L'hypothèse 2 peut alors être écartée. Dans le cas des grès du Trias inférieur, l'hypothèse 1 est assez probable. En effet, la présence de débris végétaux y est signalée. On notera toutefois qu'une corrélation semble se dessiner avec l'élément cadmium (Figure 16). Pour le Dogger et l'Oxfordien, les faciès ne sont pas particulièrement favorables à la présence de sélénium. L'hypothèse d'une drainance depuis les niveaux inférieurs est donc la dernière explication possible.

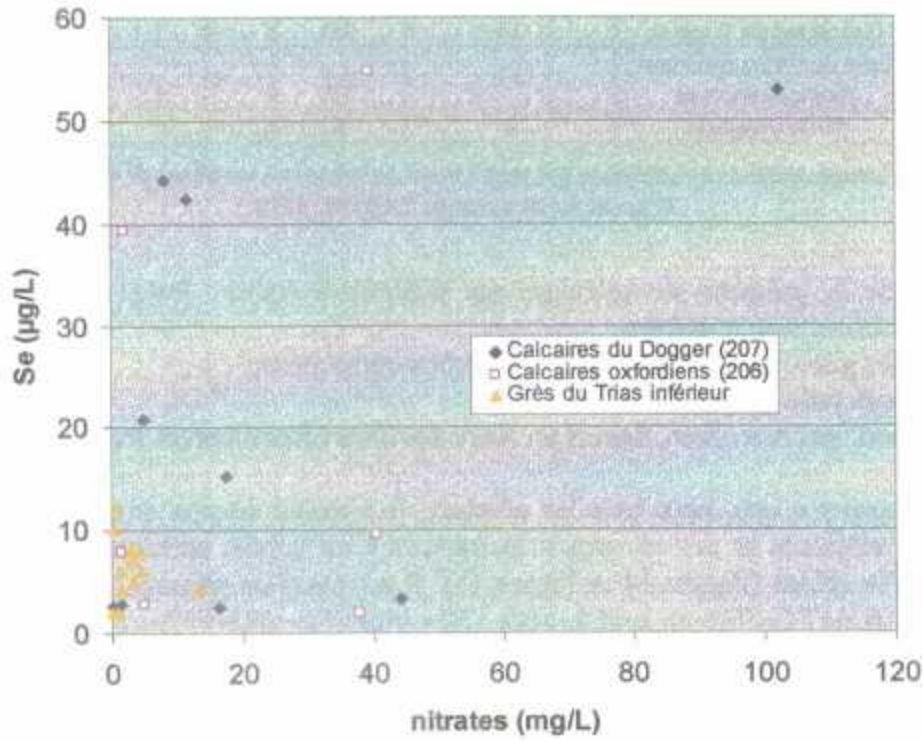


Figure 14 : concentrations en sélénium et en nitrates dans les aquifères du Dogger et de l'Oxfordien du Bassin Rhin-Meuse. D'après les données de l'AERM, 1999.

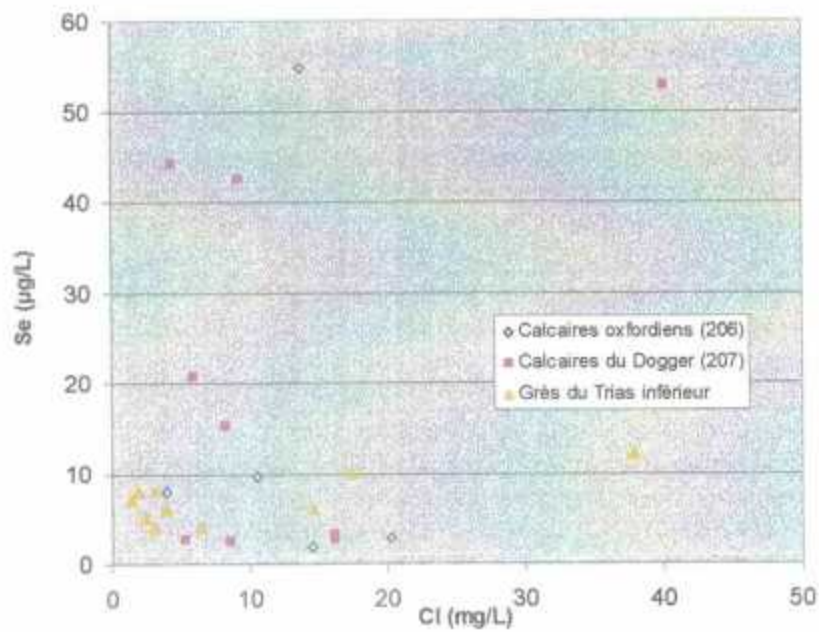


Figure 15 : concentrations en sélénium et en chlore dans les aquifères du Dogger, de l'Oxfordien, et des Grès du Trias inférieur du Bassin Rhin-Meuse. D'après les données de l'AERM, 1999.

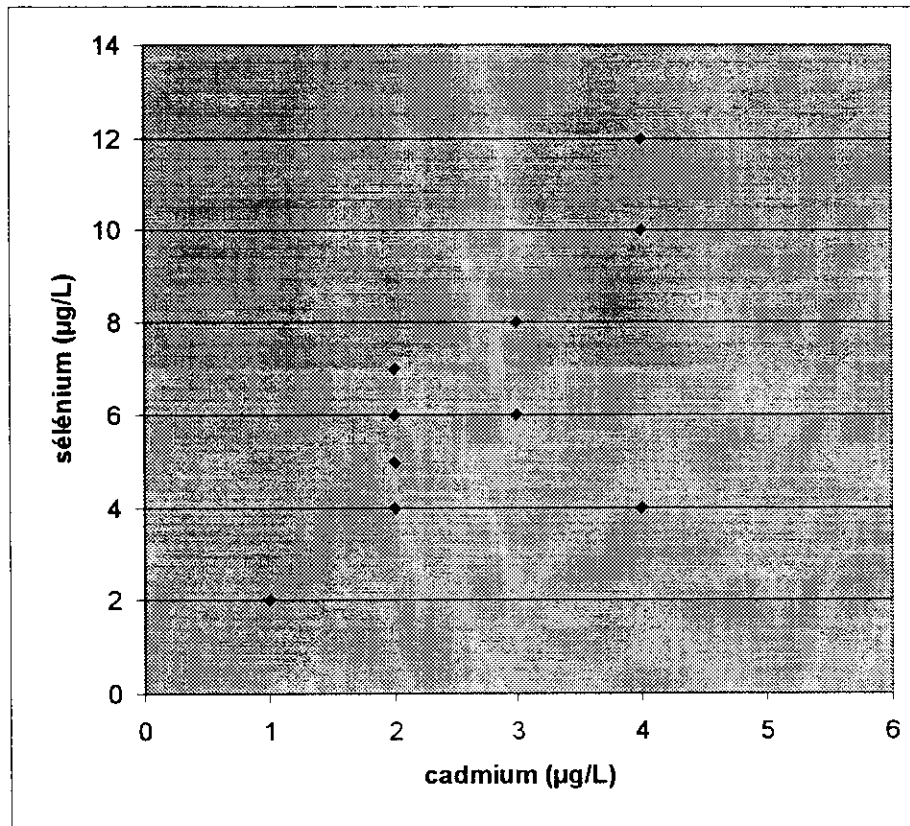


Figure 16 : relation sélénium-cadmium dans l'aquifère des Grès du Trias inférieur. D'après les données de l'AERM, 1999.

#### f) Conclusions générales sur le sélénium

On retiendra que les connaissances sur les quantités de sélénium en France dans les eaux souterraines comme dans les sols ou la roche sont limitées à des cas isolés. Les données disponibles sont peu nombreuses, et chaque aquifère contaminé mériterait une étude approfondie. Ainsi, même si il a été possible de définir une lithologie favorable à la présence de sélénium dans les nappes, on ne peut exclure une association avec d'autres contextes géologiques. L'acquisition de nouvelles données dans la roche ou dans le sol, devrait permettre d'affiner ces connaissances et de valider les hypothèses avancées sur une origine naturelle du sélénium dans les niveaux de grès ou de sables d'origine continentale.

## 4.3. LES ELEMENTS INDESIRABLES

### 4.3.1. Aluminium

#### a) Caractéristiques générales

##### - Les sources minérales :

*L'aluminium est relativement abondant dans les roches ignées (*

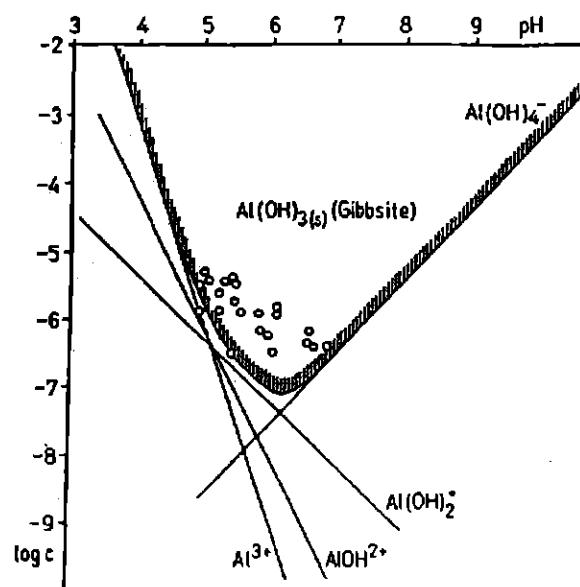
Tableau 4). Il entre dans la composition des feldspaths, des feldspathoïdes, des micas, et des amphiboles en se substituant au fer, au magnésium, et même au silicium. Au cours de l'altération des roches ignées, l'aluminium se concentre dans les phases solides néoformées. Le minéral le plus courant ainsi élaboré est la gibbsite  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . Parmi les autres hydroxydes ou oxydes d'aluminium, on pourra citer la norstrandite, la bayerite, et le corindon  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Au final, c'est dans les argiles que l'aluminium est le plus abondant.

##### - Caractéristiques chimiques :

La Figure 17 représente la solubilité de l'aluminium en fonction du pH. A  $\text{pH} < 5$ , l'ion  $\text{Al}^{3+}$  est prédominant. A pH neutre et basique, l'espèce dissoute majoritaire est  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ .

L'aluminium a la propriété de pouvoir former de nombreux complexes avec d'autres espèces minérales comme le fluor ( $\text{AlF}^{2+}$  et  $\text{AlF}_2^+$ ), les phosphates, ou les sulfates dans les solutions acides ( $\text{AlSO}_4^+$ ). Une complexation avec la matière organique est également possible.



*Figure 17 : solubilité de l'aluminium en fonction du pH. Les droites sont construites à partir des constantes thermodynamiques, les points ont été relevés dans différents lacs de montagne tessinois. D'après Sigg et al., 1994.*

**- Influence de la filtration :**

En solution, l'aluminium est présent sous deux formes : particulaire et dissoute. La filtration des échantillons à analyser aura par conséquent une influence majeure sur la mesure de la teneur en aluminium. Elle a été étudiée lors d'une campagne d'hydrogéochimie dans le Massif Central (BRGM R 38721, 1995). Dans les eaux acides (pH<6.5), la filtration à 0,45 µ ne paraît pas affecter de façon sensible les concentrations (Tableau 32). L'aluminium est donc uniquement sous forme dissoute. Dans les eaux neutres (pH>6.5), on constate que la filtration fait diminuer simultanément les concentrations en fer et en aluminium (Tableau 33), qui existe donc dans cette gamme de pH à la fois sous forme dissoute et particulaire.

Sources	pH	MES (mg/l)	Concentrations en Al (µg/l)	
			Eaux brutes non filtrées	Eaux filtrées
Dominique	4,6	6,3	11 200	12 000
Henriette	5,8	?	130	90
Grande Source, Aizac	6,0	1,1	50	40

**Tableau 32 : influence de la filtration (à 0,45 µ) sur les concentrations en Al dans des eaux acides de sources thermales de l'Ardèche.**

Points d'eau	pH	MES (mg/l)	Concentrations (µg/l)	
			Eaux brutes non filtrées	Eaux filtrées
Source Espic	7,40	4,3	Fe : 40 Al : 40	Fe : < 20 Al : < 5
Forage de Chabanis	7,35	0,2	Fe : 100 Al : 80	Fe : 80 Al : < 5

**Tableau 33 : influence de la filtration (à 0,45 µ) sur les concentrations en Al et Fe dans des eaux neutres de points d'eau de l'Ardèche.**

**b) Toxicité et normes**

L'aluminium est souvent associé à la maladie d'Alzheimer, mais il n'existe encore aucun consensus à ce sujet. Les résultats des études menées sur la relation entre la présence d'aluminium dans l'eau potable et la maladie d'Alzheimer sont

contradictoires. Selon certains auteurs, l'augmentation de la concentration en aluminium serait simplement liée au vieillissement, et non à une exposition à l'aluminium.

L'apparition d'encéphalopathies myocloniques chez des patients insuffisants rénaux traités par hémodialyse a également été signalée.

La concentration maximale admissible fixée par les lois française (décret 89-3) et européenne (directive du 03/11/98) est de 200 µg/L. Elle est établie, non pas sur un risque sanitaire, mais sur l'apparition de microflocs d'hydroxydes d'aluminium à partir de ce seuil qui accentuent la coloration de l'eau par le fer.

### c) Concentration dans les eaux

Il n'est pas rare de rencontrer dans les eaux naturelles quelques µg/L, voire quelques dizaines de µg/L d'aluminium. Il arrive même que le seuil de 200 µg/L soit dépassé, surtout dans des eaux particulières (pH acide ou basique). Mais il n'est pas toujours facile d'évaluer la représentativité de ces mesures.

### d) Contexte géologique favorable à la présence d'aluminium

L'existence de concentrations élevées en aluminium dans les eaux, est à la fois prévue de façon théorique, et connue depuis longtemps.

D'un point de vue théorique, deux facteurs au moins sont susceptibles d'amener de fortes concentrations dans les eaux :

- la présence de particules solides d'argiles, de colloïdes, ou autres (représentées par le paramètre Matières En Suspension, MES) ; dans ce cas une filtration préalable des eaux diminue évidemment de façon considérable les niveaux de concentration,
- des conditions de pH particulières, soit acides, soit basiques, qui favorisent la solubilité des minéraux d'aluminium. Dans ce cas, filtrer ou non les eaux n'a aucune incidence sur les valeurs mesurées.

D'un point de vue *analytique*, des mesures atteignant de fortes valeurs, par exemple 1 mg/l (soit 1 000 µg/l) ou plus, ont été signalées dans plusieurs contextes géologiques. Les cas plus nets concernent les eaux de surface. Le fait n'a rien d'étonnant pour des eaux qui peuvent être turbides (en cas de non-filtration), mais s'observe également dans les eaux acides dites agressives, fréquentes en terrain cristallin (granites, gneiss, etc.). Ainsi le traité de Sigg *et al.* (1994) sur la chimie des eaux aquatiques, donne-t-il un exemple pour les ruisseaux des Vosges (emprunté à Probst *et al.*, 1990). Les données correspondantes conduisent à la Figure 18, qui montre une relation inverse très nette entre pH et concentrations en aluminium.

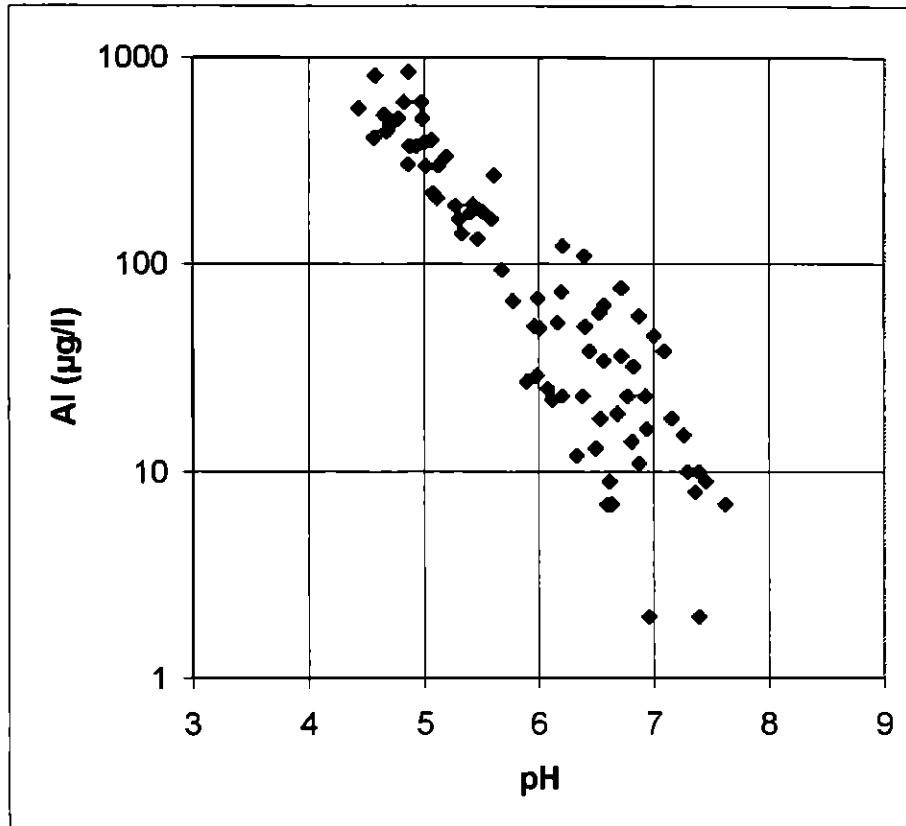


Figure 18 : relation entre concentrations en aluminium et pH dans les ruisseaux des Vosges, d'après Probst et al. (1990) dans Sigg et al. (1994)

Dans les eaux souterraines, bien qu'elle soit moins évidente, la relation entre concentration en aluminium et pH est toujours visible (Figure 18). Il apparaît clairement que les eaux à pH acide (ici  $< 5,5$ ) présentent toutes des concentrations en aluminium sensibles (à partir de  $60 \mu\text{g/l}$ ) voire élevées, et même considérables (jusqu'à  $800 \mu\text{g/l}$ ). Entre les pH 4,5 et 6, on observe bien une tendance à la même relation inverse que celle de la Figure 15. Les eaux correspondantes sont celles de terrains acides, ici en l'occurrence des grès essentiellement. Cependant, des valeurs élevées s'observent aussi pour des eaux à pH de 7,1 à 7,5 environ, et qui correspondent à d'autres types d'aquifères. Compte tenu de leur pH neutre, ces derniers sont évidemment, soit à dominante calcaire, soit des aquifères captifs et confinés. Quoiqu'il en soit, il apparaît manifestement deux cas à considérer, celui des aquifères à eaux plus ou moins acides ( $\text{pH} < 6,5$ ) qui apparaît dans la partie gauche de la Figure 19, et celui des eaux neutres.

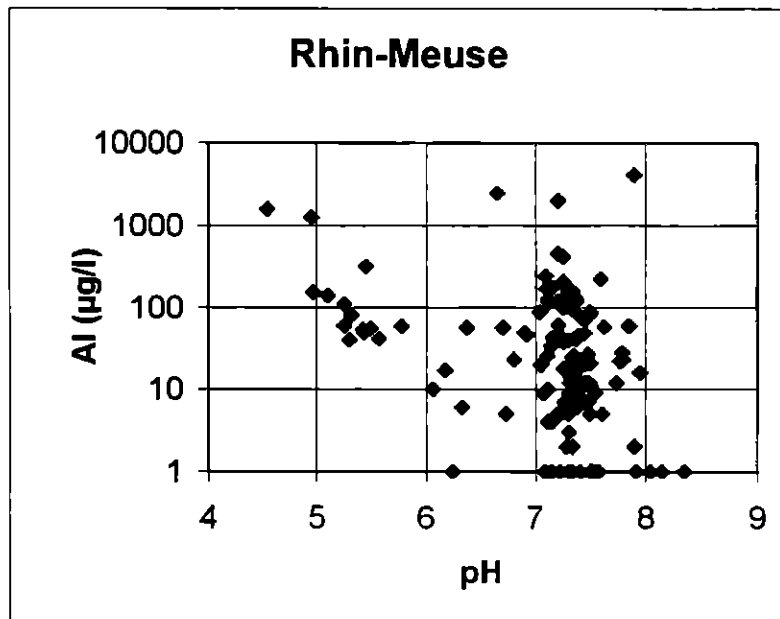


Figure 19 : relation entre concentration en aluminium et pH, dans les eaux souterraines du bassin Rhin-Meuse. D'après les données de l'AERM.

Finalement, les aquifères susceptibles de renfermer les plus fortes concentrations en aluminium sont les aquifères de socle et les grès où l'acidité du pH est favorable à la dissolution des minéraux aluminés.

#### e) Exemples d'aquifères riches en aluminium

*Les cas cités ci-dessous sont basés sur les données des Agences de l'Eau. Si certains aquifères contiennent des quantités significatives d'aluminium, il est souvent difficile d'évaluer le sens des résultats, les informations sur la filtration étant manquantes. En outre, pour les raisons évoquées précédemment, la détermination de l'origine de l'aluminium est un exercice difficile. C'est pourquoi les commentaires suivants relatent les observations inspirées par l'examen des teneurs en aluminium, et non leur interprétation.*

**Bassin Artois-Picardie** : dans les données 1999 de l'AEAP, moins de la moitié des mesures de la concentration en aluminium dépasse le seuil analytique de 10 µg/L. Ces valeurs ne sont jamais hors normes mais tout de même significatives. Elles se situent entre 20 et 100 µg/L. L'aquifère le plus riche est l'aquifère de Craie du bassin d'Artois/Melantois Sud (code 001j). Ses eaux sont neutres. Il ne semble pas exister de corrélation entre le pH et la teneur en aluminium (Figure 20). Dans cette gamme de pH, l'aluminium est présent sous forme dissoute et particulaire, mais l'absence d'information sur la filtration des échantillons analysés empêche d'estimer la répartition des formes présentes. Quant à l'origine de l'aluminium dans ce niveau, il nous est impossible de distinguer si elle est anthropique ou naturelle, bien qu'aucune corrélation n'existe avec des marqueurs caractéristiques des activités humaines comme le chlore ou

les sulfates (Figure 21). Mais la figure met en évidence différents niveaux de seuils analytiques qui viennent perturber l'interprétation.

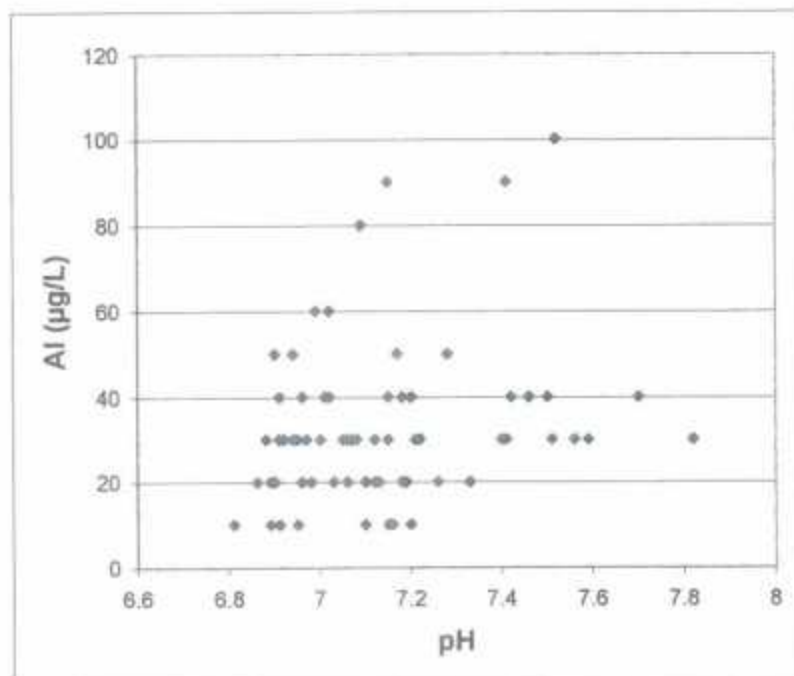


Figure 20 : relation aluminium – pH dans l'aquifère crayeux du bassin Artois/Mélantois Sud. D'après les données de l'AEAP, 1999.

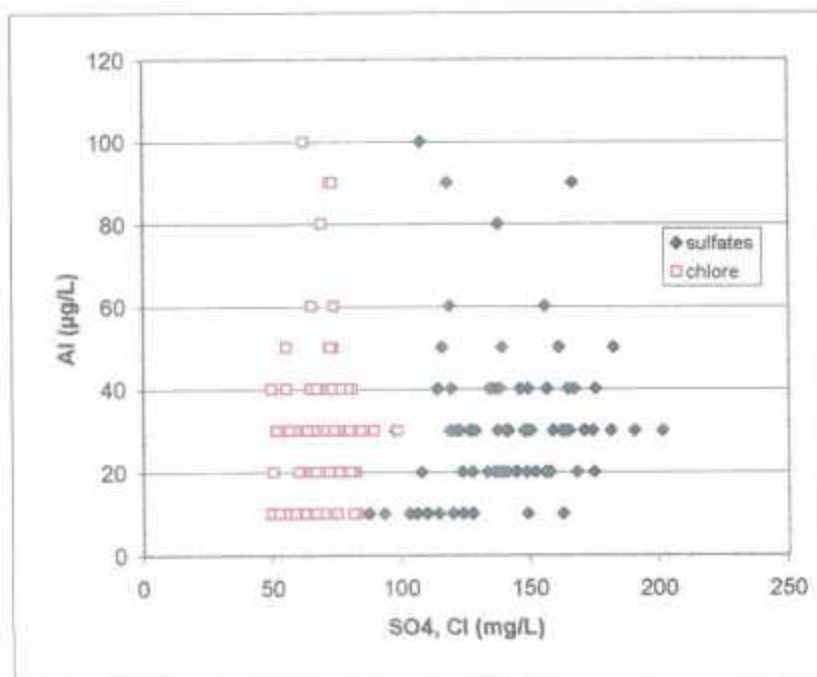


Figure 21 : relation aluminium – sulfates et chlore dans l'aquifère crayeux du bassin Artois/Mélantois Sud. D'après les données de l'AEAP, 1999.

L'aquifère calcaire du Carbonifère du Nord (code 202) contient également une quantité significative d'aluminium. Encore un fois, dans ces eaux neutres, il n'existe aucune corrélation entre le pH et la teneur en aluminium (Figure 22). Il semble, en revanche, que la concentration en aluminium augmente avec celle en fer (Figure 23). C'est peut-être là le signe d'une vulnérabilité du système vis à vis des activités humaines. Cette hypothèse est d'autant plus probable que l'année suivante, sur 18 mesures effectuées dans cet aquifère, seulement une valeur de la teneur en aluminium est supérieure au seuil analytique.

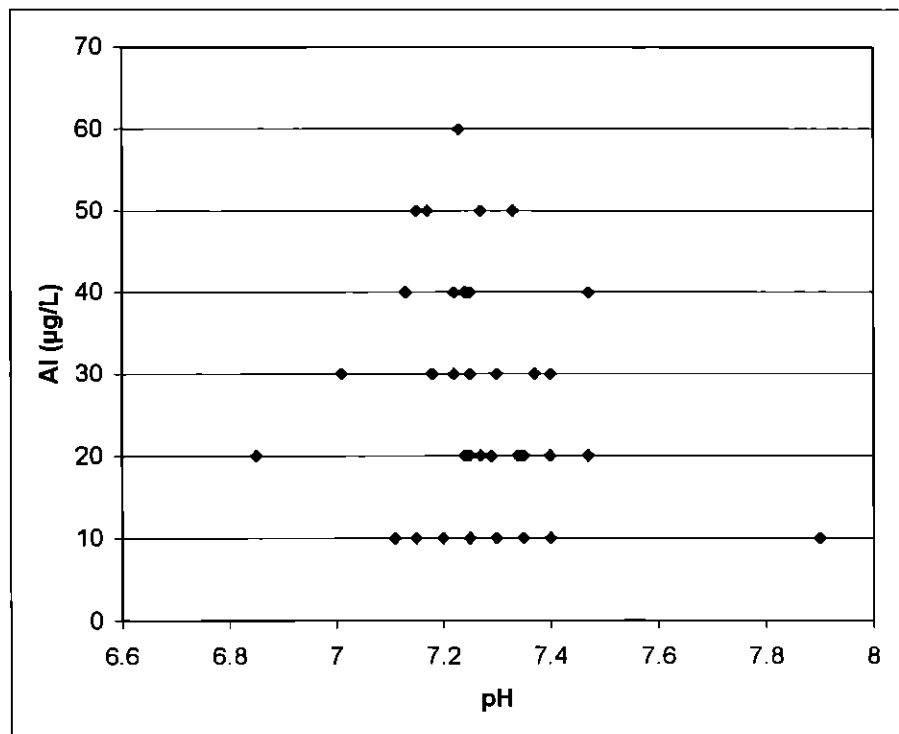


Figure 22 : relation aluminium – pH dans l'aquifère carbonifère du Nord. D'après les données de l'AEAP, 1999.

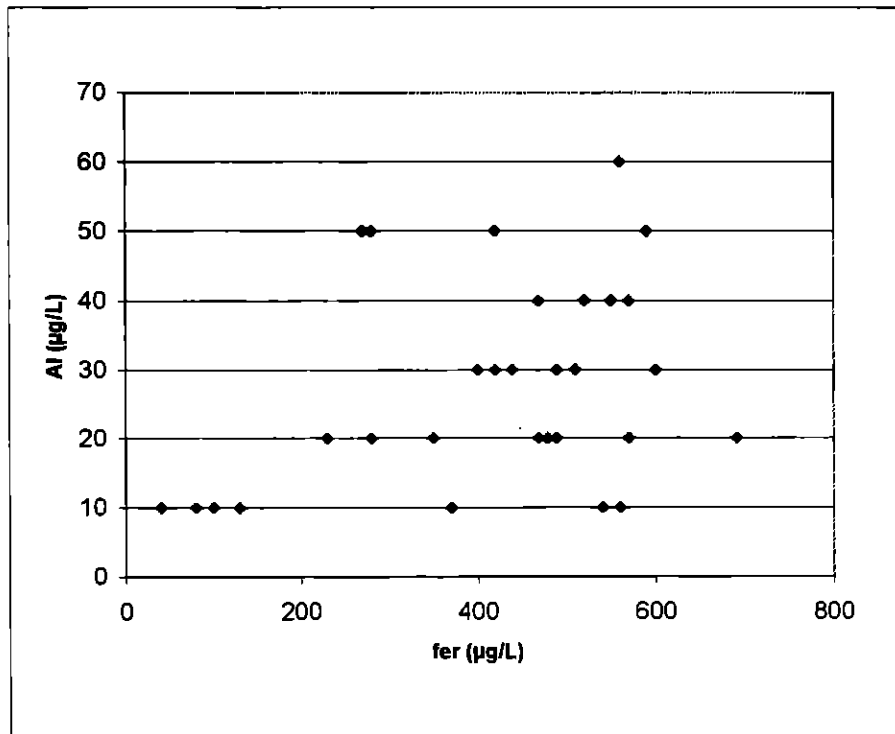


Figure 23 : relation aluminium – fer dans l'aquifère Carbonifère du Nord. D'après les données de l'AEAP, 1999.

Bassin Seine-Normandie : en 1999, quelques teneurs en aluminium supérieures à 200 µg/L ont été enregistrées, dans l'aquifère de la Craie notamment (jusqu'à 7.4 mg/L). Il s'agit de points très localisés, et trop peu nombreux pour examiner les relations avec les éléments marqueurs d'un apport anthropique. Une concentration en cuivre significative est cependant associée à la plupart de ces anomalies, ce qui laisse supposer que les activités humaines peuvent être à l'origine de ces excès d'aluminium.

En 2000, quatre prélèvements effectués dans le Bathonien karstique sont « hors normes » vis-à-vis de l'aluminium. Aucune anomalie en polluants minéraux ou métalliques n'est signalée, exceptées deux concentrations en nitrates de l'ordre de 20 mg/L. Mais la quasi absence de marqueurs de pollution ne suffit pas à exclure un apport anthropique. On ne donnera donc aucune conclusion sur l'origine de l'aluminium dans ce système. Des points d'eau de différentes nappes alluviales (Aisne, Aube, Seine) fournissent également des teneurs en aluminium supérieures à 200 µg/L. Mais une fois de plus, la vulnérabilité bien connue de ces systèmes nous empêche de faire la distinction entre l'aluminium d'origine naturelle et anthropique. Enfin, l'aquifère de la Craie présente aussi des excès d'aluminium (jusqu'à 1.7 mg/L) sans que l'on puisse en déterminer la source.

### 4.3.2. Argent

#### a) Caractéristiques générales

La Figure 24 représente le diagramme Eh-pH de l'argent en présence de chlore et de soufre (Hem, 1977). La forme dissoute  $\text{AgCl}_{(\text{aq})}$  prédomine largement. L'argent peut coprécipiter avec des hydroxydes ferriques. La Figure 25 montre la solubilité de l'argent en présence de ces derniers. La lecture de ces deux figures prévoit des concentrations en argent dans les eaux naturelles très basses.

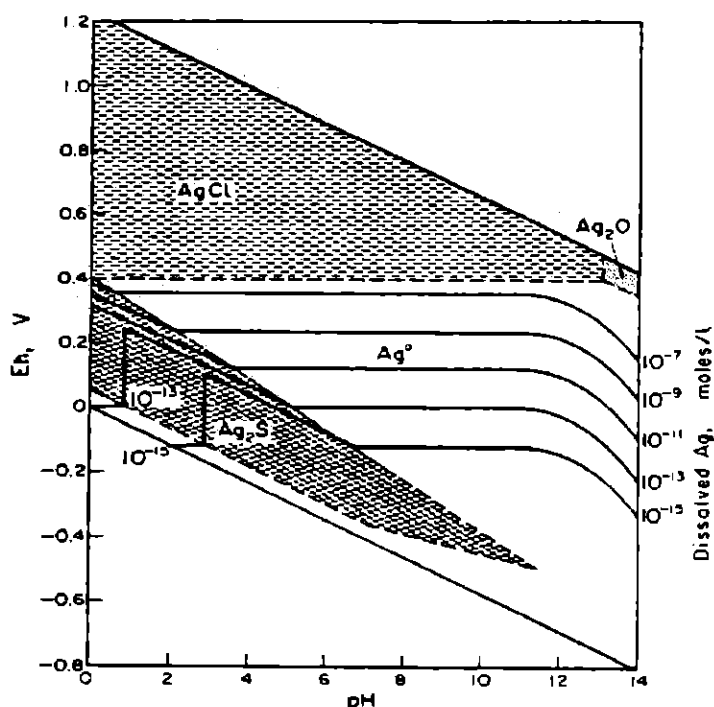


Figure 24 : Domaines de stabilité de formes solides de l'argent et solubilité à l'équilibre de l'argent dans le système  $\text{Ag} + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$  ( $\text{Cl} = 35 \text{ mg/L}$  ;  $\text{HCO}_3^- = 61 \text{ mg/L}$  ;  $\text{SO}_4^{2-} = 9.6 \text{ mg/L}$  ;  $T = 25^\circ\text{C}$  ;  $P = 1 \text{ atm}$ ). D'après Hem, 1977.

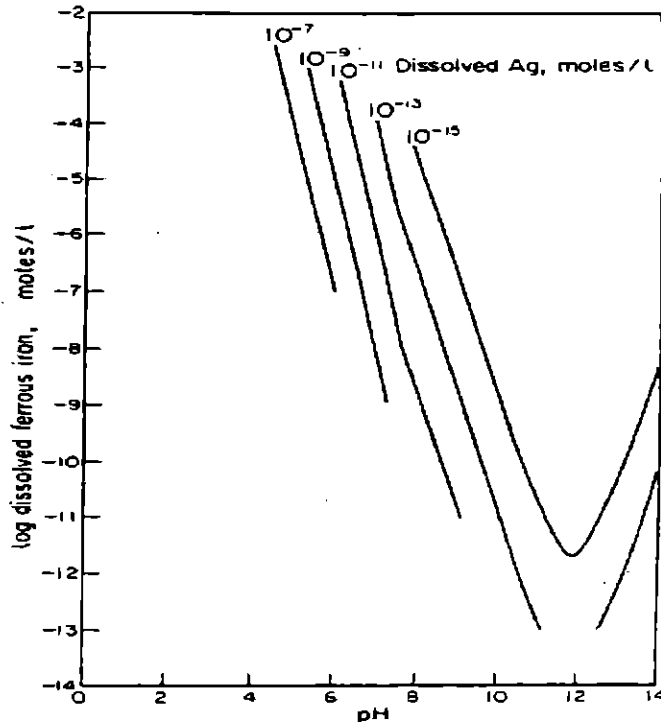


Figure 25 : solubilité de l'argent en présence d'hydroxydes ferriques ( $Ag=11 \mu\text{g/l}$ ). D'après Hem, 1977.

### b) Toxicité et normes

Le décret français 89-3 relatif aux eaux de consommation indique une concentration maximale admissible de  $10 \mu\text{g/L}$ . La directive européenne ne fournit quant à elle aucune recommandation sur l'argent. Aucun risque sanitaire n'a, en réalité, pu être mis en évidence à l'heure actuelle. La seule affection connue est l'argyrie qui se traduit par une coloration de la peau après ingestion d'une dose totale supérieure à  $10 \text{ g}$ . La principale source d'argent pour les eaux destinées à l'AEP provient de son utilisation pour la désinfection bactériologique de l'eau.

### c) Concentration dans les eaux

Aucune concentration connue ne dépasse  $10 \mu\text{g/L}$ . Mais la rareté des données sur l'argent force à la prudence. L'absence de recommandation sur le dosage de l'argent dans le décret français 89-3 explique, en partie, ce manque.

Comme nous l'avons évoqué plus haut, les caractéristiques chimiques de l'argent n'autorisent pas l'existence, dans les eaux naturelles, de concentrations significatives ( $>1 \mu\text{g/L}$ ). La solubilité de l'argent est limitée par celle de l'argent natif. Des teneurs supérieures à  $10 \mu\text{g/L}$  seraient tout de même possibles dans des conditions oxydantes.

#### d) Contexte géologique favorable à la présence d'argent

La faiblesse des connaissances sur l'argent dans l'eau rend délicate la formulation d'un contexte caractéristique de sa présence. Il existe tout de même des zones dont le sol est argentifère et qui constituent une source potentielle d'argent pour les eaux environnantes. Il s'agit d'anciennes mines dont le nom des localités évoque l'existence (L'Argentière, Argentolle,...). Mais il ne s'agit que d'hypothèses. Des mesures effectuées près de L'Argentière dans les Cévennes n'ont ainsi fourni aucune valeur supérieure à 1 µg/L (Barbier et Chery, 1995).

#### 4.3.3. Baryum

##### a) Caractéristiques générales

###### - Le baryum dans les roches :

Le baryum est relativement abondant dans les roches ignées (environ 500 ppm). Il l'est un peu moins dans les roches sédimentaires (30 à 250 ppm selon le type de roche).

Le principal minéral contenant du baryum est la barytine  $BaSO_4$ . Il peut également entrer dans la composition de feldspaths. En milieu sédimentaire, on peut rencontrer la withérite  $BaCO_3$ .

###### - Facteurs contrôlant la concentration en baryum dans les eaux naturelles :

Différents paramètres chimiques influencent la teneur en baryum :

1. La présence de baryum dans le sol. Il existe en effet une corrélation positive entre la teneur en baryum du sol et celle de l'eau souterraine (Figure 26).
2. La faible solubilité de la barytine. Ce phénomène est d'autant plus important que la concentration en sulfates est grande. En effet, l'équilibre entre le baryum et les sulfates est tel qu'il existe une relation inverse entre les deux, commandée par l'inéquation suivante :  $[Ba^{2+}].[SO_4^{2-}] < 10^{-10}$ . L'étude menée dans le Trias de l'Ardèche par Barbier et Chery (1995) donne une illustration de cette tendance (Figure 27).
3. L'adsorption sur des hydroxydes ou des oxydes métalliques, en particulier les oxydes de manganèse.

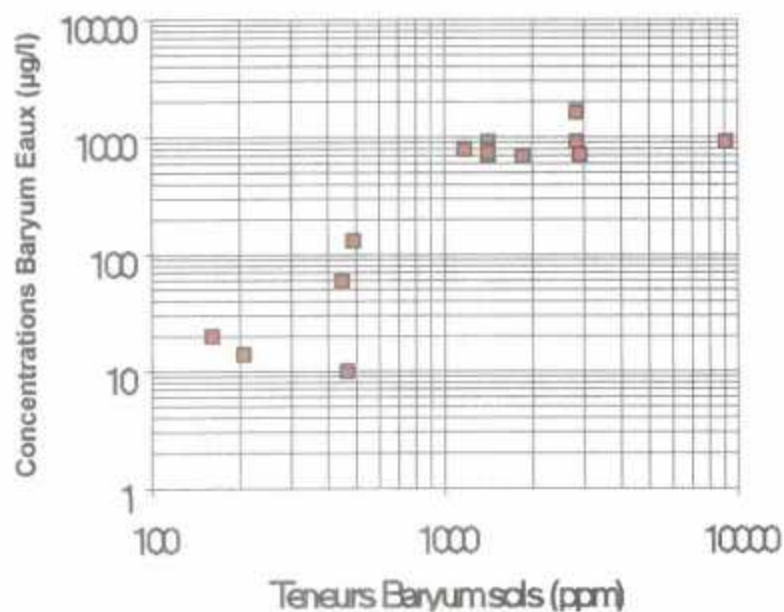


Figure 26 : relation entre la géochimie des sols et les concentrations dans les eaux pour le baryum. Exemple du Trias de l'Ardèche (Barbier et Chery, 1997).

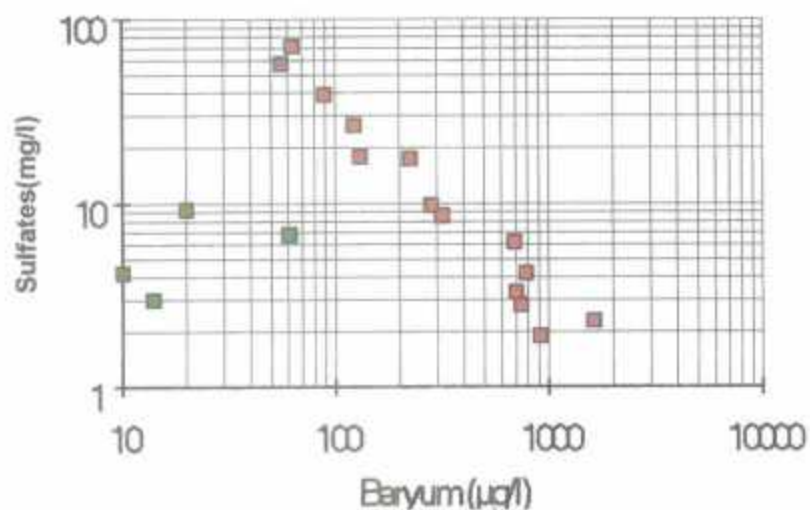


Figure 27 : corrélation entre les concentrations en sulfates et en baryum dans les eaux de captage situées dans un environnement riche en baryum. Trias de l'Ardèche (Barbier et Chery, 1997).

## **b) Toxicité et normes**

Aucune affection liée à une ingestion excessive de baryum n'a, à l'heure actuelle, été démontrée.

La directive européenne de 1998 ne donne aucune concentration maximale admissible pour la teneur en baryum de l'eau de consommation. L'OMS propose, en revanche, une valeur guide de 700 µg/L. Quant au décret français 89-3, la seule indication sur le baryum concerne les eaux de surface destinées à l'alimentation en eau potable, pour lesquelles une valeur guide de 100 µg/L est indiquée.

## **c) Concentration dans les eaux souterraines**

Les teneurs en baryum, dans les eaux souterraines, dépassent couramment 100 µg/L. Si la concentration en sulfates n'excède pas 10 mg/L, on peut même s'attendre à trouver plus de 1 mg/L de baryum.

## **d) Contexte géologique favorable à la présence de baryum**

La présence de barytine, quelque soit la lithologie de l'aquifère, est bien entendu un élément très favorable à l'occurrence de baryum dans les eaux souterraines. D'autre part, pour atteindre des teneurs supérieures à la norme, il est indispensable que les sulfates ne soient pas trop concentrés (<10 mg/L). Les eaux de massifs charbonniers, où ceux-ci sont réduits et détruits par l'action bactérienne, sont donc susceptibles d'être enrichis en baryum. En outre, pour les aquifères principalement rechargés par les pluies, une distance suffisante par rapport aux côtes atlantiques est nécessaire pour limiter l'apport de sulfates. Certaines régions sont donc plus sensibles que d'autres à la présence de baryum. Ces régions sont l'Est de la France, les zones de montagne, et le littoral méditerranéen.

## **e) Exemples d'aquifère contenant du baryum**

Trias de l'Ardèche : des concentrations d'origine naturelle supérieures à 1 mg/L (jusqu'à 1.6 mg/L) y ont été mesurées (Barbier et Chery, 1995). Ces anomalies sont liées à un fonds géochimique enrichi en baryum (riche en barytine).

Aquitaine : cinq points de mesure ont fourni des concentrations de 121 à 546 µg/L dans les aquifères de l'Eocène, du Crétacé, et des alluvions de la Garonne (Mauroux *et al.*, 2000). Ces occurrences sont localisées, mais les faibles teneurs en sulfates laissent supposer que l'origine du baryum est naturelle.

Bas-Rhin : d'après une étude menée par le BRGM (R 40388, 1998), une trentaine de captages AEP du Bas-Rhin contiennent de 100 à 800 µg/L de baryum. Parmi les dix points d'eau qui dépassent la concentration de 300 µg/L, huit sont situés dans le champ de fractures de Saverne. Les deux derniers forages appartiennent à d'autres unités, mais toujours dans le système hydrogéologique des Grès Vosgiens. La plupart des points contaminés sont situés sur des failles, dans lesquelles les minéralisations en

barytine et en sulfures sont fréquentes. Après examen de l'ensemble des sources possibles de baryum, les auteurs de cette étude ont conclu à une origine géologique pour la majorité des captages.

**Bassin Seine-Normandie** : d'après les analyses de l'Agence de Bassin, quelques points d'eau contiennent plus de 100 µg/L de baryum. Cela concerne en particulier l'aquifère calcaire du Bathonien. Il existe plusieurs causes possibles pour expliquer la présence de baryum dans ce niveau. Soit, l'origine du baryum est naturelle. Soit, il existe un apport anthropique. L'étude des relations avec des paramètres caractéristiques des pollutions anthropiques (sulfates, chlorures, nitrates) penche en faveur de la dernière solution (Figure 28 à Figure 30). En effet, la teneur en baryum présente une corrélation avec ces trois indicateurs. En outre, la corrélation avec les sulfates n'est pas négative (Figure 29). La concentration en baryum augmente avec la teneur en sulfates, contrairement à ce que prévoient les équilibres naturels.

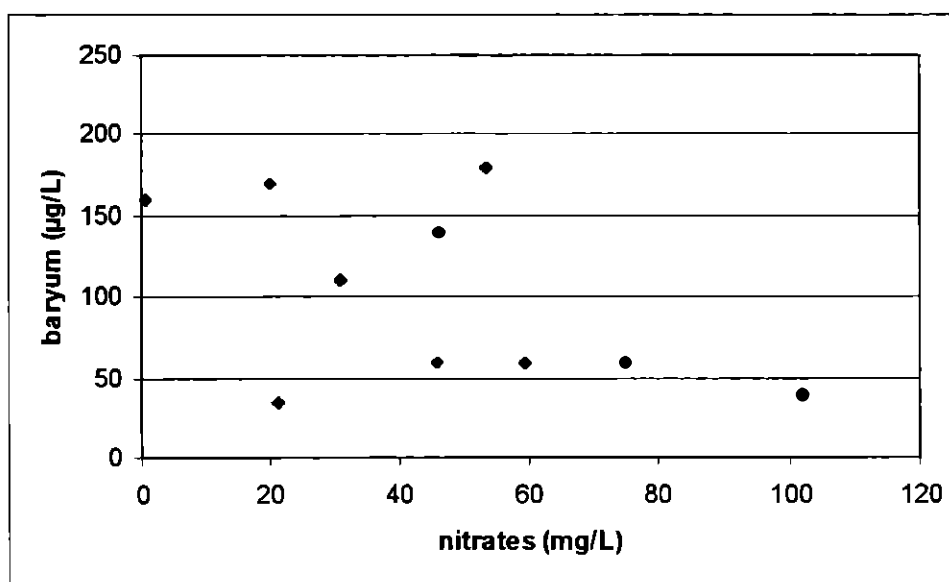


Figure 28 : relation baryum – nitrates dans l'aquifère Bathonien (Bassin Seine-Normandie). D'après les données de l'AESN, 2000.

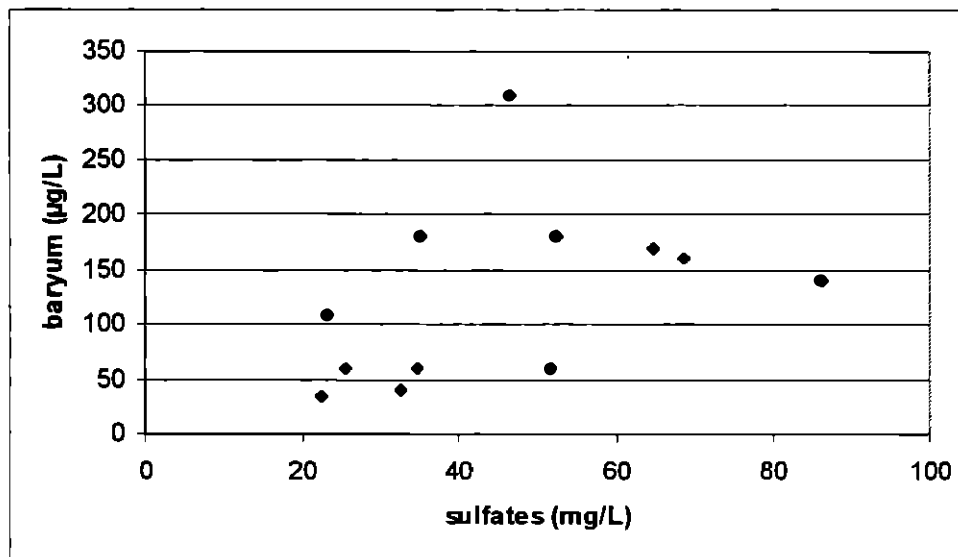


Figure 29 : relation baryum – sulfates dans l'aquifère Bathonien (Bassin Seine-Normandie). D'après les données de l'AESN, 2000.

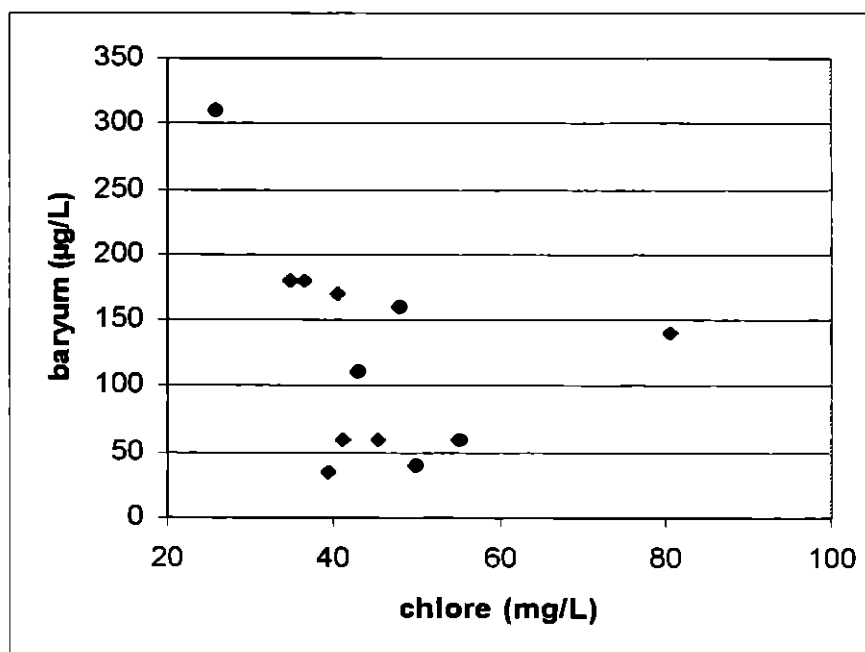


Figure 30 : relation baryum – chlore dans l'aquifère Bathonien (Bassin Seine-Normandie). D'après les données de l'AESN, 2000.

Dans l'aquifère du Trias, certaines mesures dépassent 100 µg/L de baryum. Mais aucune corrélation ne semble exister avec les sulfates, même négative. Il nous est donc difficile de conclure sur l'origine du baryum dans cet aquifère, d'autant plus que le nombre d'échantillons est limité.

#### 4.3.4. Bore

##### a) Caractéristiques générales

*Dans le paragraphe suivant, un grand nombre d'informations sont tirées de la thèse de Knock (1974) et du collectif édité par Grew et Anovitz (1996).*

##### - Le bore dans les roches :

Dans les roches magmatiques et métamorphiques, le principal minéral contenant du bore est la tourmaline, dans laquelle le bore se substitue au silicium. De façon plus mineure, il entre aussi dans la composition de biotites et d'amphiboles.

Récemment, des occurrences de bore dans des roches volcaniques (dans des veines, plus précisément) ont été signalées. Il est alors souvent associé aux groupes U-Mo-Zn et Ag-Au-Zn.

Les roches sédimentaires sont également une source de bore. Dans des dépôts évaporitiques, il est présent sous diverses formes minérales comme la colémanite  $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  et la kernite  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Mais c'est surtout dans les sédiments marins qu'il est abondant. Les argiles marines peuvent contenir jusqu'à plusieurs centaines de ppm de bore, tandis qu'en milieu continental, sa teneur n'excède pas 100 ppm. Les minéraux argileux les plus concentrés sont l'illite et la montmorillonite.

Quant aux calcaires et aux grès, ils sont généralement pauvres en bore. La teneur moyenne est de 27 ppm dans les calcaires et de 35 ppm dans les grès. Dans ces derniers, l'essentiel du bore est concentré dans la tourmaline.

- Les sources organiques du bore : il a été démontré que le bore peut s'associer à la matière organique.

- Le bore dans les océans : il y est relativement abondant. Par conséquent, les masses d'eau atmosphériques d'origine océanique sont enrichies en bore, et constituent une source non négligeable de bore pour les eaux continentales. L'influence de ce phénomène s'étend vers l'intérieur des terres jusqu'à 200 km de la côte.

##### - Caractéristiques chimiques du bore :

Le bore est un métalloïde. Certaines de ses propriétés le font comparer au carbone et au silicium. Mais il est trivalent. Sa principale caractéristique est de former de nombreux complexes, comme l'acide borique  $\text{B}(\text{OH})_{3(\text{aq})}$  et le composé anionique  $\text{B}(\text{OH})_4^-$ . Ces complexes, le plus souvent anioniques, s'adsorbent difficilement sur d'autres surfaces minérales. Leur abondance dépend du pH, comme le montre la Figure 31. Notons que, dans les solutions diluées, comme le sont la plupart des eaux naturelles, les seules formes présentes sont  $\text{B}(\text{OH})_3$  et  $\text{B}(\text{OH})_4^-$ , et qu'à un pH proche de la neutralité, la première forme est largement prédominante (>90%).

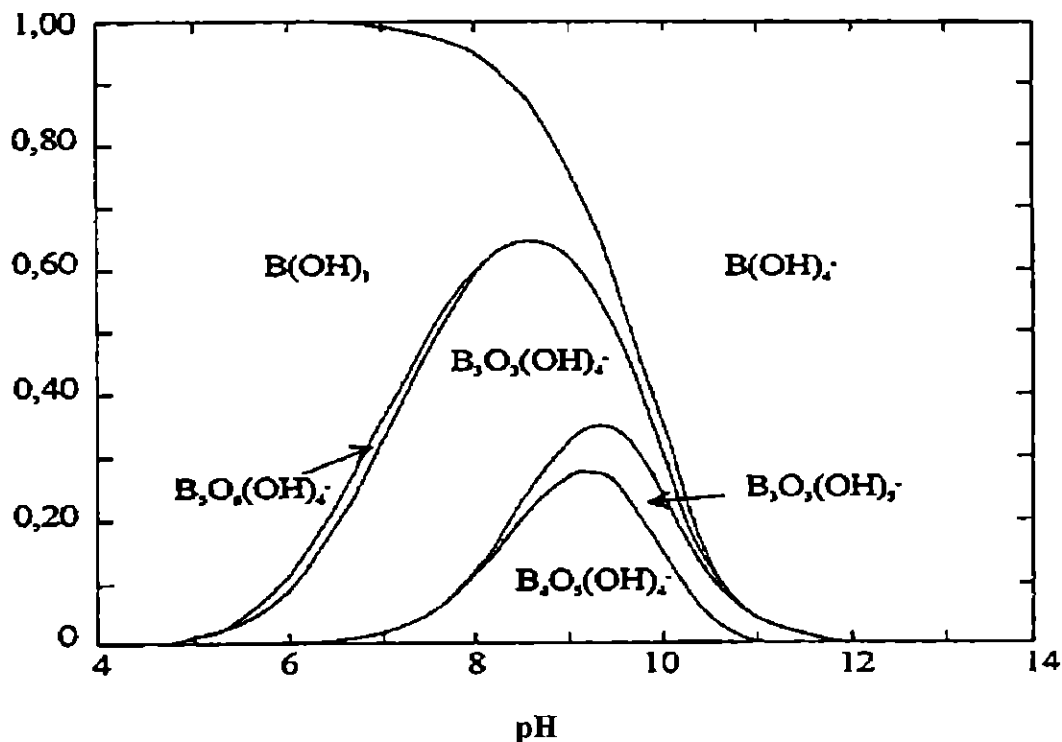


Figure 31 : distribution des formes chimiques du bore en fonction du pH (d'après l'AESN, 2000)

Une des propriétés essentielles du bore, est la possibilité pour la forme  $B(OH)_4^-$  d'interagir avec d'autres ions comme  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  ou encore  $Na^+$ . La formation de complexes avec ces cations explique la rétention du bore dans les sols. D'autres interactions sont possibles avec les fluorures pour donner le tétrafluoroborate  $BF_4^-$ , ou encore avec des hydrates de carbone.

Le bore, et l'ensemble des formes qu'il intègre, a la propriété d'être très volatil. C'est la raison pour laquelle, il est très abondant dans les sources thermales.

La principale conséquence des propriétés du bore est la possibilité d'être adsorbé sur les argiles. Cette réaction est en principe réversible. Mais il a été montré (Pain *et al.*, 1996) que ce n'est pas toujours le cas. Il existerait deux formes du bore dans les argiles : une forme libre, indépendante de la structure du minéral et donc facilement mobilisable ; et une forme dite « immobilisée », résultant de la substitution de l'acide borique  $[B(OH)_3]$  avec des atomes de silicium. Cette dernière forme est quasiment impossible à mobiliser en milieu naturel et ne participe donc pas à la libération de bore dans les eaux souterraines.

#### b) Toxicité et normes

L'exposition de l'homme au bore se fait essentiellement par voie alimentaire (nourriture et eau). En effet, le bore est un élément indispensable à la croissance des plantes, si bien qu'on en trouve en quantité relativement importante dans les fruits et les légumes frais.

Aucune affection grave, relative à l'ingestion de bore, n'est connue à ce jour. Seules d'éventuelles irritations gastro-intestinales sont signalées. Cependant, des études récentes prouvent qu'il existe encore des incertitudes sur la connaissance des risques liés au bore. Des expériences sur des animaux ont mis en évidence une toxicité des borates au niveau de la reproduction (Lally, 1996).

La directive européenne de 1998 recommande une concentration maximale en bore dans les eaux de consommation de 1 mg/L. D'après les études sur la toxicité du bore, cette valeur-guide est largement suffisante pour préserver la santé des consommateurs (Lally, 1996).

### **c) Concentration dans les eaux souterraines**

Les teneurs en bore sont très variables mais dépassent rarement la norme de 1 mg/L. Des concentrations de quelques dizaines à quelques centaines de µg/L ne sont tout de même pas exceptionnelles. Mais, il faut savoir que la distinction entre une origine naturelle et anthropique est délicate. En effet, le bore est très concentré dans les lessives, et constitue à ce titre un marqueur des rejets domestiques.

A titre indicatif, on notera que les eaux dont la concentration en bore d'origine naturelle est la plus forte sont les sources hydrothermales.

### **d) Contexte géologique favorable à la présence de bore dans les eaux souterraines**

Nous l'avons vu plus haut, le bore est représenté dans quasiment tous les types de roches. Mais cela ne signifie pas pour autant qu'il sera présent dans l'eau qui les draine.

En ce qui concerne les aquifères sédimentaires, les séries marines en contact avec des niveaux argileux sont le lieu privilégié pour trouver du bore. A l'inverse, des concentrations faibles sont attendues dans les aquifères calcaires, sans lien avec des argiles marines, ainsi que dans les aquifères gréseux. Quant aux formations évaporitiques, elles sont plutôt riches en bore.

En région de socle, les concentrations en bore dans les eaux souterraines n'excèdent pas quelques µg/L.

Selon certains auteurs, la distance à la côte influence de manière significative la teneur en bore dans les eaux souterraines (Carricker et Brezonik, 1978 cités dans Pain, 1996). En effet, du bore d'origine marine, transporté par les embruns et les pluies, pourrait s'infiltrer vers les nappes (Figure 32).

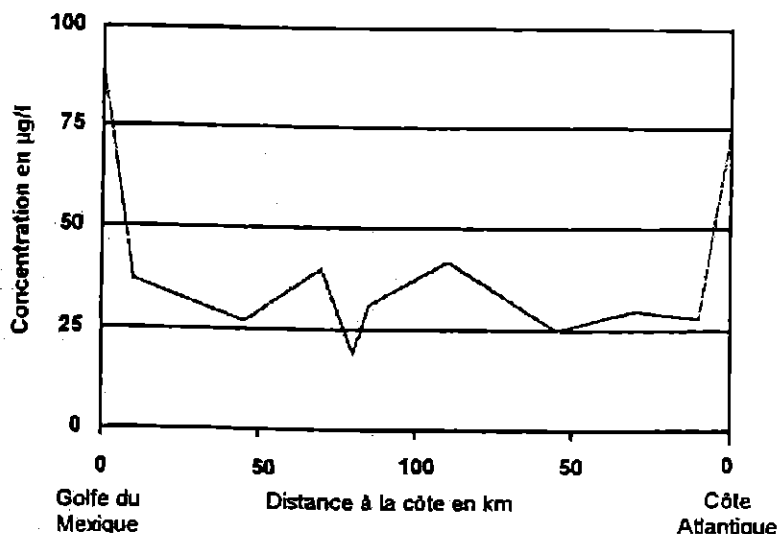


Figure 32 : teneur en bore dans les eaux de pluie de Floride en fonction de la distance aux côtes. D'après Carricker et Brezonik, 1978 dans Pain, 1996.

#### e) Exemple d'aquifères riches en bore

Puisque les teneurs en bore d'origine naturelle n'excèdent que très rarement la norme de 1 mg/L, les exemples suivants ont été choisis pour des concentrations de l'ordre de quelques centaines de µg/L.

Aquifère captif du Bajocien de Normandie : c'est une série sédimentaire marine, naturellement riche en bore. Des concentrations de quelques dizaines de µg/l à 1.5 mg/L y ont été mesurées (Gadalia et Laurendon, 1994).

Bassin Parisien : les unités du Dogger, du Rhétien, et du Keuper sont enrichies en bore (Fontes et Matray, 1993). Ces anomalies sont expliquées par l'existence d'évaporites d'origine marine. Le travail de Guiollot (1978) donne un bon aperçu des aquifères du Bassin Parisien contenant du bore :

- Lutétien : dans certaines zones de cet aquifère, composé de marnes et de caillasses, les teneurs en bore sont très fortes (maximum de 350 mg/L). La présence de nombreux bancs gypseux est à l'origine de cette surconcentration à laquelle sont associés des pics de sulfates (jusqu'à 2000 mg/l).
- Albien : dans la région parisienne, ses eaux contiennent de l'ordre de 40 µg/L de bore. Ces teneurs sont le résultat d'une fraction argileuse localement plus importante. Au voisinage de la Seine, des forages ont fourni des concentrations supérieures à 100 µg/L. Elles s'expliquent par une contamination de l'Albien par les eaux des aquifères plus profonds, du Bathonien en particulier, à la faveur de la faille de la Seine.

Dans le Bassin Artois- Picardie, dont l'aquifère principal est celui de la Craie, la présence en excès de bore d'origine naturelle a été mise en évidence (Blin *et al.*, 1996 ; Pain, 1996). Sur l'ensemble du bassin, 20 champs captants dépassent le seuil de

300 µg/L. Les zones naturellement riches en bore sont les calcaires d'âge carbonifère, le bassin tertiaire d'Orchies, et le bassin de Flandres. Des échanges avec certains argiles expliquent ces anomalies. Dans les aquifères calcaires primaire et jurassique du Boulonnais, les teneurs en bore sont souvent comprises entre 100 et 300 µg/L. Elles s'expliqueraient par l'infiltration de bore d'origine marine transporté par les pluies et les embruns (Pain, 1996).

Les données du réseau qualité de l'AEAP confirment ces remarques. En 1999, des prélèvements dans les calcaires du Carbonifère présentent des concentrations en bore de 300 à 500 µg/L. Dans le bassin d'Orchies, six mesures se situent entre 280 et 590 µg/L. Enfin, un forage dans le Landenien des Flandres présente une concentration spectaculaire de 4200 µg/L. En 2000, les mêmes tendances sont observées. Certains points d'eau des calcaires du Carbonifère contiennent des teneurs en bore de l'ordre de 400 à 600 µg/L. Dans la Craie du Bassin d'Orchies, les valeurs les plus fortes oscillent entre 300 et 650 µg/L. Quant au bassin de Flandres, il est toujours aussi riche en bore (360 et 2300 µg/L). Mais attention, une source anthropique de bore peut s'ajouter aux effets naturels, et pourrait expliquer les pics observés.

Bassin Aquitaine : d'après le rapport de Mauroux *et al.* (2000), il existe des teneurs en bore relativement fortes (jusqu'à 764 µg/L) dans l'aquifère du Jurassique moyen à supérieur. Il en est de même pour le système de l'Eocène (ex. 272 µg/L). Enfin, le dernier aquifère naturellement riche en bore du bassin est le système du Trias salifère. Le caractère thermal de ces eaux explique cet enrichissement.

Bassin Seine-Normandie : en 2000, dans les données de l'AESN, seules deux mesures de la teneur en bore dépassent 300 µg/L (300 ; et 302 µg/L dans l'Yprésien). Il s'agit donc de cas isolés. En outre, ils sont associés à de fortes concentrations en sulfates et/ou en nitrates ( $\text{SO}_4^{2-}=188$  mg/L et  $\text{NO}_3^-=49$  mg/L pour l'un ;  $\text{SO}_4^{2-}=388$  mg/L pour l'autre). D'après ces observations, deux hypothèses se dégagent pour expliquer ces teneurs :

1. La présence de bore est le résultat d'apports anthropiques, en particulier pour le premier point où les teneurs en nitrates excèdent largement les valeurs normales.
2. L'origine du bore est naturelle. Il y a alors plusieurs sources possibles:
  - la présence de dépôts évaporitiques, en particulier pour le deuxième point dont la teneur en sulfates est forte.
  - l'interaction avec des argiles marines.

Mais la lithologie de type continental de l'Yprésien permet d'exclure cette dernière solution. Finalement, seules les deux premières hypothèses peuvent être retenues. Cependant, l'isolement des anomalies mesurées va d'avantage dans le sens d'un apport anthropique.

Finalement, le Bassin Seine-Normandie est très peu concerné par l'occurrence excessive de bore d'origine naturelle. Cette observation est d'ailleurs confirmée par le rapport sur le bore de l'AESN (2000).

**Bassin Rhin-Meuse** : en 1999, quelques points d'eau isolés fournissent une concentration en bore supérieure à 300 µg/L. Dans les grès du Rhétien, une concentration de 1040 µg/l a été relevée. La teneur en nitrates est inférieure au seuil analytique, et la teneur en sulfates est de 290 mg/L. L'origine du bore dans cet aquifère est donc soit anthropique (hors pollution agricole), soit naturelle. Dans ce dernier cas, la teneur en sulfate suggère une association avec des dépôts évaporitiques. Ceci est d'autant plus probable que des intercalations évaporitiques sont connues dans le Keuper supérieur sous-jacent de l'Est du Bassin Parisien. Des circulations ascendantes ont tout à fait pu amener du bore. Mais, le manque de données (deux prélèvements pour tout l'aquifère), nous empêche d'émettre toute conclusion définitive relative à l'origine du bore (en étudiant la corrélation bore-sulfates, par exemple).

Dans les autres aquifères, le problème de la représentativité persiste. On notera, toutefois, que pour la majorité des mesures, des anomalies en nitrates sont associées. L'hypothèse la plus probable pour expliquer la présence de bore, dans ces niveaux, est donc un apport anthropique.

**Bassin Rhône-Méditerranée-Corse** : dans les données 2001 de l'Agence de l'Eau, peu de points présentent des teneurs en bore significatives. On relève ainsi 310 µg/L à la Fontaine de Nîmes (calcaires Urgonien des Gardons). Les hypothèses pouvant expliquer cette occurrence sont les suivantes :

- une origine naturelle du bore liée au contexte géologique, et en particulier à la présence d'argiles marines et/ou de dépôts évaporitiques,
- une origine anthropique.

Dans les calcaires de l'Urgonien, les argiles marines sont rares, tout comme les intercalations évaporitiques. La teneur en sulfates est d'ailleurs relativement faible (45 mg/L). Il paraît donc difficile d'attribuer à cette concentration en bore à une origine géologique. L'hypothèse d'un apport anthropique doit alors être envisagée, d'autant plus que d'autres marqueurs des activités humaines sont positifs ( $[\text{NO}_3^-]=22.7$  mg/L).

**Remarque** : d'après ces exemples, on constate que les aquifères riches en bore sont captifs. Le long temps de résidence nécessaire à l'altération des minéraux contenant du bore explique cette coïncidence.

#### 4.3.5. Cuivre

##### a) Caractéristiques générales

Le cuivre existe dans l'écorce terrestre sous trois degrés d'oxydation différents :  $\text{Cu}^0$ ,  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ . En solution, on retrouve les ions  $\text{Cu}^+$  et  $\text{Cu}^{2+}$ . Mais la deuxième forme prédomine sur la première pour des raisons de conditions d'oxydoréduction et parce que l'ion monovalent tend à se dissocier selon la réaction suivante :



D'autres formes sont présentes en solution :  $\text{CuCO}_{3(\text{aq})}$ ,  $\text{HCuO}_2^-$ ,  $\text{CuO}_2^{2-}$ .

La forme solide la plus courante est le carbonate de cuivre  $\text{CuCO}_3$ . On trouve aussi la ténorite  $\text{CuO}$ , la cuprite  $\text{Cu}_2\text{O}$ , la malachite  $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$  ainsi que des sulfures de cuivre comme la chalcocite  $\text{Cu}_2\text{S}$ .

Les carbonates de cuivre sont peu solubles et maintiennent des concentrations basses en cuivre dans les eaux naturelles, tout comme l'adsorption ou la coprécipitation avec des hydroxydes ferriques.

La Figure 33 représente les domaines de stabilité en fonction du pH des formes solides du cuivre.

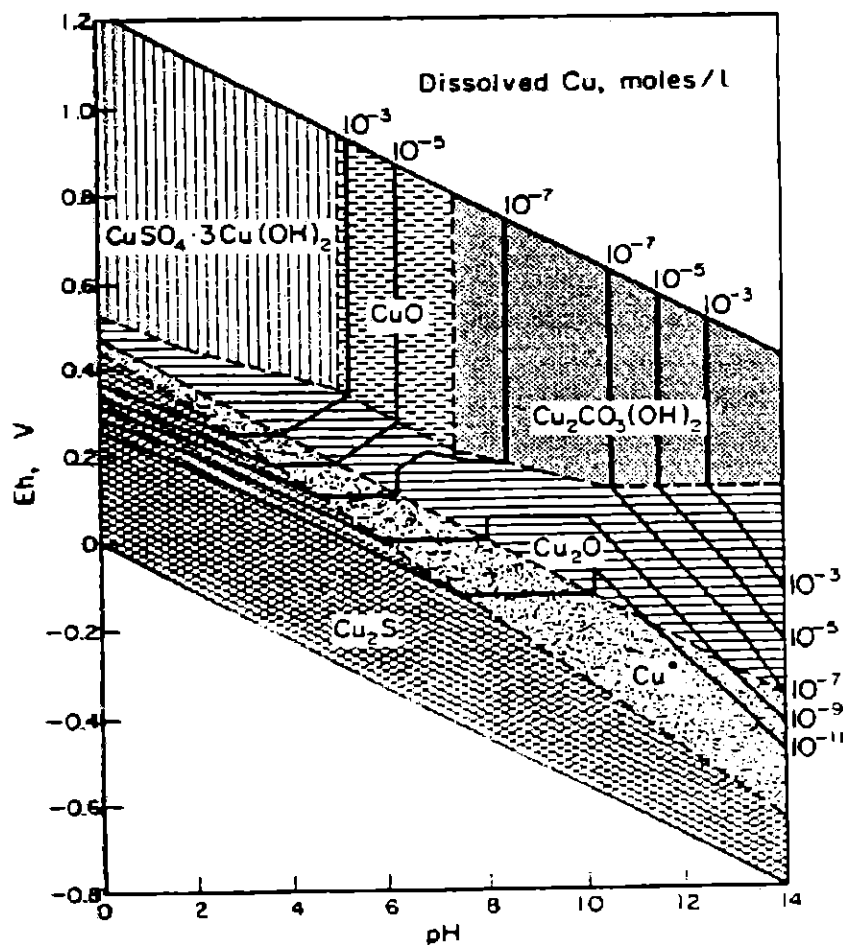


Figure 33 : domaines de stabilité des formes solides du cuivre dans le système  $\text{Cu} + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 + \text{CO}_2 + \text{SO}_4$ . D'après Hem, 1977.

#### b) Toxicité et normes

Le cuivre est référencé comme un élément indésirable. Mais sa toxicité n'est pas certaine. La consommation d'une eau contenant plusieurs mg/L de cuivre donnerait des irritations intestinales. L'ingestion d'une grande quantité de cuivre, dans le cas de certaines maladies où le cuivre n'est pas régulé, serait à l'origine de cirrhoses.

Le décret français 89-3 recommande une concentration maximale admissible de 1 mg/L de cuivre. La récente directive européenne, plus souple sur ce cas, préconise un seuil de 2 mg/L. Le choix de ces seuils est principalement basé sur le « risque », pour l'eau distribuée, de tâcher le linge et les installations, ou d'avoir un goût désagréable.

#### **c) Concentration dans les eaux souterraines**

Comme cela a été évoqué plus haut, les caractéristiques chimiques du cuivre (pH, Eh, solubilité des minéraux, coprécipitation) n'autorisent généralement pas l'existence de fortes concentrations dans les eaux naturelles. Celles-ci ne dépassent habituellement pas 1 µg/L, même si des teneurs plus fortes sont possibles à un pH plus acide et s'il y a oxydation de sulfures de cuivre.

#### **d) Contexte géologique favorable à la présence de cuivre**

L'environnement géologique peut être une source de cuivre, surtout dans le cas d'eaux acides et en présence, en profondeur, de sulfures de cuivre plus ou moins oxydés. Notons, toutefois, que ces sulfures sont rares en France, si bien que des concentrations de quelques µg/L ne peuvent quasiment jamais être attribuées à une origine géologique.

#### **NB: influence de la marée sur les concentrations en cuivre dans un aquifère côtier :**

Une intéressante étude menée par Horner et Weaver (1998) a mis en évidence l'influence de la marée sur le transfert du cuivre en solution dans un aquifère côtier hétérogène (sables, graviers et calcaires). Quand la marée monte, la concentration en cuivre augmente (40 à 120 µ/L), en particulier en profondeur. De même, il y a des modifications du pH et de Eh. Quant aux ions majeurs, ils restent relativement stables. Il y a ainsi des modifications des conditions géochimiques en même temps que la marée progresse vers l'intérieur de l'aquifère. Par exemple, à marée haute, des masses d'eaux plus acides, plus réductrices gagnent l'intérieur de l'aquifère, tandis qu'une eau plus oxygénée et plus salée occupe le bord. Selon les auteurs, la mobilisation des métaux, au cours de la marée, est le simple résultat des variations de pH et de Eh du milieu.

#### **e) Exemples de concentrations en cuivre significatives**

Ardèche : Barbier et Chery (1995) ont relevé une teneur en cuivre de 24 µg/L dans une zone riche en plomb. Cette valeur est probablement le résultat de l'altération de sulfures. Le pH est légèrement alcalin (8.05) et Eh=428mV. Dans ces conditions, il y a une quasi saturation par rapport à la ténorite CuO.

Nappe des sables aptiens : l'étude de Bourg *et al.* (1987) dans l'Aube a fourni quatre concentrations en cuivre supérieures à 10 µg/L (de 13 à 21 µg/L). Une augmentation de la teneur est même observée d'avril à septembre, parallèlement à une diminution du Eh. La chute du potentiel d'oxydoréduction induit une solubilisation des oxydes de fer et de manganèse, avec lesquels le cuivre avait coprécipité ou sur lesquels il était adsorbé. Cette disparition a donc pour conséquence de remettre en solution le cuivre.

**Haut-Rhin** : des mesures effectuées dans ce département ont fourni des concentrations en cuivre assez importantes : 9 µg/L dans une source d'exhaure d'une mine d'arsenic à Ste-Marie-aux-Mines, et 64 µg/L dans un forage captant l'aquifère du Bathonien supérieur – Callovien.

**Bassin Artois-Picardie** : d'importantes teneurs en cuivre (20 à 210 µg/L) ont été mesurées par l'Agence de Bassin en 1999 dans la Craie. Dans certains aquifères, (Ternois, Ponthieu, Picardie, Cambresis), les teneurs en nitrates dépassent 20-30 mg/L et autorisent à penser que l'origine du cuivre dans ces niveaux est anthropique. Dans d'autres systèmes (Carbonifère du Nord et Artois), les teneurs en nitrates sont inférieures au seuil analytique. L'hypothèse d'une pollution agricole pour expliquer la présence de cuivre est donc à exclure. Mais la distinction entre pollution et contamination reste encore malaisée. D'autres sources de pollutions sont possibles (industrielle, par exemple). Une étude complète, tenant compte des activités humaines avoisinantes et du contexte géologique exact des captages contaminés, serait nécessaire pour identifier l'origine du cuivre. Ainsi, aucune conclusion ne sera donnée ici, même si les valeurs mesurées, très éloignées des concentrations d'origine naturelle courantes, penchent en faveur d'une source anthropique.

**Bassin Seine-Normandie** : en 1999, des teneurs significatives en cuivre (jusqu'à 303 µg/L) ont été relevées par l'AESN dans la Craie, les calcaires de la Brie, et dans le socle. L'aquifère crayeux de Perche (code 8) est particulièrement enrichi. De telles valeurs paraissent trop importantes pour être naturelles et pourraient être liées à certaines activités humaines comme l'épandage de lisiers porcins.

**Bassin Rhin-Meuse** : en 1999, des concentrations relativement fortes en cuivre ont été mesurées par l'Agence de Bassin : 20 à 29 µg/L dans les alluvions de la plaine d'Alsace. La Figure 34 présente les relations cuivre-nitrates et cuivre-sulfates dans cet aquifère. On y distingue deux groupes de points. Pour le premier, une corrélation positive apparaît clairement avec les nitrates, mais également avec les sulfates. Il est donc très probable que l'eau captée par ces forages soit polluée. L'origine de la cette pollution est peut-être liée à l'épandage de sulfate de cuivre dans cette région très viticole. Pour le deuxième groupe, la teneur en cuivre reste relativement constante (3 à 8 µg/L) malgré l'augmentation des teneurs en nitrates et en sulfates. Pour expliquer les sources de cuivre dans ces captages, deux cas sont à envisager :

1. la source de cuivre est liée aux activités humaines (hors pollution agricole) ou encore à la présence de cuivre dans le tubage du forage, et dans la crépine en particulier.
2. la source de cuivre est naturelle (liée à la minéralisation de l'encaissant et à des conditions physico-chimiques favorables).

Une reconnaissance complète de la géologie de ces forages et des activités humaines voisines permettrait de trancher entre ces deux hypothèses.

D'autres systèmes contiennent du cuivre : 23 et 24 µg/L dans les calcaires jurassiques; 41 µg/L dans les collines sous-vosgiennes; 19 µg/L dans les grès du Trias inférieur. Mais ces valeurs sont isolées et ne permettent pas de déterminer leur origine.

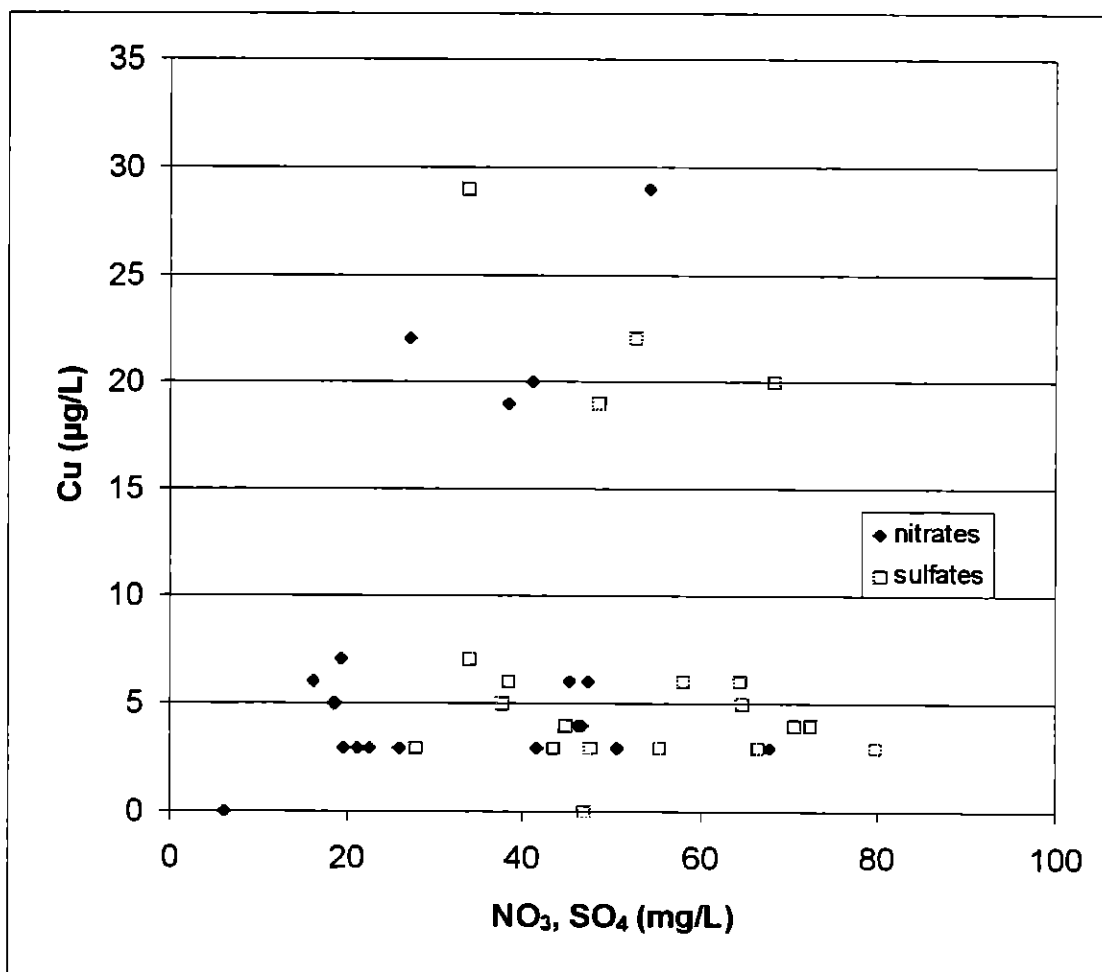


Figure 34 : corrélations cuivre – nitrates et cuivre – sulfates dans les alluvions de la plaine d'Alsace. D'après les données de l'AERM, 1999.

#### 4.3.6. Fer

##### a) Caractéristiques générales

Bien que le fer soit le deuxième élément métallique le plus abondant de la croûte terrestre, il est assez peu concentré dans les eaux naturelles. Ses propriétés chimiques, et en particulier la dépendance de sa solubilité vis à vis des conditions d'oxydoréduction et du pH, expliquent ce phénomène.

##### - Le fer dans les roches :

Le fer est assez abondant dans les roches ignées. Il est présent dans les pyroxènes, les amphiboles, la biotite, la magnétite  $Fe_3O_4$ , et surtout dans l'olivine dont le pôle ferreux est la fayalite  $Fe_2SiO_4$ . Après hydrolyse de ces minéraux, le fer libéré peut précipiter sous des formes sédimentaires. En conditions réductrices, et en présence de sulfates, peuvent ainsi naître la pyrite et la marcassite  $FeS_2$ . Sans une quantité suffisante de sulfates, la sidérite  $FeCO_3$  peut se former. Enfin, en conditions oxydantes, les espèces

minérales qui précipitent sont des oxydes ferriques ou des oxyhydroxydes comme l'hématite  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et sa forme hydratée, la goethite  $\text{FeOOH}$ .

Dans les roches sédimentaires, on rencontre différents minéraux contenant du fer parmi lesquels la sidérite, la pyrite, et la marcassite sont les plus répandus.

- Caractéristiques chimiques :

Les deux états d'oxydation du fer sont le fer ferreux  $\text{Fe}^{2+}$ , forme la plus courante, et le fer ferrique  $\text{Fe}^{3+}$ . Quelle que soit sa forme, le fer a la propriété de former de nombreux complexes avec des oxydes ( $\text{FeOH}^+$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ,  $\text{HFeO}_2^-$ , par exemple), mais aussi avec de la matière organique. Les complexes ferreux formés dans ce dernier cas sont très résistants à l'oxydation, et sont souvent abondants dans les eaux naturelles. Notons que les eaux prélevées sont généralement filtrées, et débarrassées de ces complexes, qui ne sont donc pas comptabilisés dans la concentration finale en fer.

La Figure 35 représente le diagramme Eh-pH des formes du fer. L'influence du pH et du potentiel d'oxydoréduction sur l'état du fer est déterminante. C'est pourquoi, pendant longtemps, ce diagramme a été utilisé pour prévoir l'évolution de la concentration en fer de l'eau. Cependant, la spéciation du fer met en jeu d'autres paramètres (complexation, formation d'hydroxydes) qui ont mené à un abandon progressif de ce type de diagramme. Il n'en reste pas moins qu'il peut être utilisé à titre indicatif et non définitif.

La moindre variation de Eh ou de pH modifie, malgré tout, beaucoup la solubilité du fer. Par exemple, lorsque la pyrite est soumise à une eau oxygénée, ou que l'hydroxyde ferrique rencontre un milieu réducteur, il y a mise en solution du fer. Au pH habituel des eaux naturelles, l'existence d'une forte concentration en fer ferreux implique le maintien d'un potentiel d'oxydoréduction relativement bas (moins de 200 mV). Ceci explique pourquoi les aquifères captifs ou profonds, pour lesquels les conditions sont réductrices, sont souvent enrichis en fer.

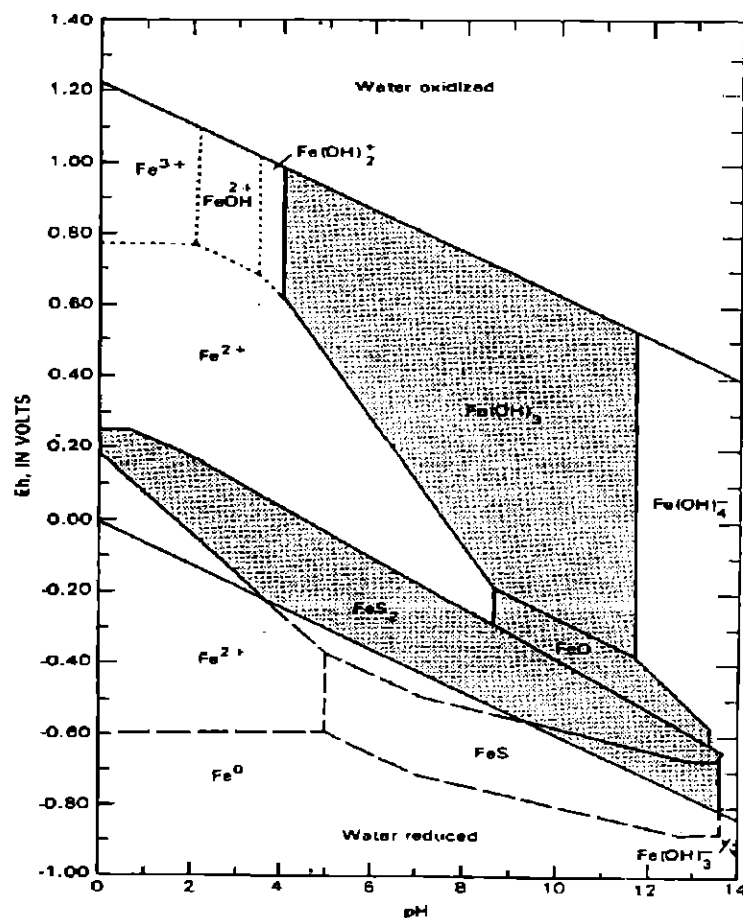


Figure 35 : champs de stabilité des formes dissoutes et solides du fer en fonction du pH et du Eh à 25°C et sous 1 atmosphère ( $SO_4^{2-}=96$  mg/L ;  $HCO_3^- = 61$  mg/L ; fer dissous = 56 µg/L). D'après Hem, 1985.

En bref, il est indispensable, quand on étudie l'évolution des teneurs en fer d'un aquifère, de connaître les conditions d'oxydoréduction et le pH du système. Mais attention, il ne faut pas oublier que le diagramme présenté ci-dessus a été établi sous certaines conditions (25°C ; 1 atmosphère). Il n'est donc pas applicable aux eaux géothermales. Quand à la majorité des eaux naturelles, dont la température n'est pas exactement égale à 25°C, il a été prouvé que les déviations par rapport à ce modèle théorique sont suffisamment négligeables pour pouvoir l'appliquer sans risques.

- Rôle des bactéries : les bactéries peuvent influencer les réactions de changement de forme du fer. Elles peuvent, par exemple, agir comme catalyseur de réactions normalement trop lentes comme l'oxydation de fer ferreux. Elles interviennent également comme source d'énergie.

#### b) Toxicité et normes

Les risques sanitaires liés à l'ingestion de fer surviennent à partir d'une concentration de l'ordre de quelques mg/L. Mais cette valeur n'est quasiment jamais atteinte pour les

eaux de consommation puisqu'au delà de 300 µg/L de fer, l'eau est colorée, et prend un goût désagréable.

Les recommandations légales, relatives à la concentration en fer dans les eaux de boisson, ont été établies en fonction de cette dernière propriété. La directive européenne de 1998, tout comme le décret français 89-3, indiquent une valeur-guide de 200 µg/L de fer.

### **c) Concentration dans les eaux souterraines**

La concentration en fer dans les eaux souterraines est principalement contrôlée par le pH et le Eh du milieu, ainsi que par la matière organique.

En l'absence de matière organique, le diagramme Eh-pH est une méthode simple pour évaluer la teneur en fer dissous d'une eau. De manière générale, deux cas se distinguent :

- dans des eaux bien oxygénées (quelques mg/L d'oxygène dissous), la concentration en fer ferrique dissous ( $\text{Fe}^{3+}$ ), n'excède pas quelques dizaines de µg/L. Elle est en effet limitée par la précipitation de l'hydroxyde ferrique  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ .
- dans des eaux plus réductrices, la forme réduite  $\text{Fe}^{2+}$  prédomine et peut atteindre des concentrations de quelques mg/L, surtout si le pH est acide.

Lorsque le fer est associé à de la matière organique dissoute, sa solubilité croît et favorise ainsi l'augmentation de sa concentration en solution.

Enfin, d'autres facteurs agissent de façon secondaire sur l'évolution des formes du fer. Un milieu peu carbonaté, où le pH est acide, est favorable au fer. En présence de sulfures, le fer tend à précipiter, et même si les conditions sont réductrices, sa concentration reste basse.

### **d) Contexte géologique favorable à la présence de fer dans les eaux souterraines**

Tout milieu réducteur, quelque soit sa lithologie, est susceptible de contenir des eaux riches en fer. Il s'agit donc des nappes profondes (en l'absence de sulfures), des aquifères captifs, et des systèmes où l'oxygène a été consommé, par la dégradation de matière organique notamment. C'est par exemple le cas d'une nappe alluviale où se produit un effet de berge ou de vase (cf. § 5.2.2). Cependant, les aquifères calcaires ne sont pas, pour les raisons évoquées plus haut, favorables à de fortes concentrations en fer.

### **e) Exemples d'aquifères riches en fer**

*Les données sur la teneur en fer dans les eaux souterraines ne manquent pas. Les exemples suivants sont donc donnés à titre indicatif et ne constituent en aucun cas une liste exhaustive des aquifères français riches en fer. Notons de plus, que ne sont pas seuls cités les systèmes dont la teneur en fer est supérieure à la norme. De tels*

réservoirs ne constituent pas une ressource en eau potable, et sont, à ce titre, rarement étudiés.

Nappes de l'Albien et du Néocomien : d'après le rapport réalisé par le BURGEAP (2000) pour le compte de l'Agence de l'Eau Seine-Normandie, un grand nombre de forages captant ces deux aquifères contiennent un excès de fer. Sur 58 forages, la moyenne des concentrations en fer depuis 1990 est de 1.21 mg/L avec un maximum à 8.41 mg/L. Ces teneurs évoluent selon un gradient Nord-Sud. Les concentrations les plus fortes se situent dans le Sud du bassin et s'atténuent progressivement vers le cœur de l'Île-de-France.

Il est fort probable que l'origine du fer soit naturelle, en particulier dans l'Albien qui bénéficie d'une grande protection vis à vis des activités humaines. En outre, la captivité de la nappe et la minéralogie de l'encaissant sont favorables à sa présence dans l'eau (présence de glauconie, minéral ferrique de la famille de l'illite).

Nappe des sables aptiens : d'après les résultats de l'étude de Bourg *et al.* (1987) dans l'Aube, cet aquifère est riche en fer. Trois séries de prélèvements ont été effectuées (avril, juin, et septembre). Les teneurs en fer mesurées sont reportées dans le Tableau 34.

		<i>Minimum</i>	<i>Maximum</i>	<i>Moyenne</i>
<i>Avril</i>	<i>Fer (mg/L)</i>	0	10.33	1.03
	<i>Eh (V)</i>	0.45	0.55	0.49
	<i>pH</i>	5.17	6.88	5.87
<i>Juin</i>	<i>Fer (mg/L)</i>	0.01	12.89	1.46
	<i>Eh (V)</i>	0.29	0.46	0.39
	<i>pH</i>	5.15	6.7	5.86
<i>Septembre</i>	<i>Fer (mg/L)</i>	0.03	16.9	2.27
	<i>Eh (V)</i>	0.12	0.45	0.33
	<i>pH</i>	5.32	6.55	5.96

Tableau 34 : teneurs moyennes en fer, pH, et Eh dans l'aquifère des sables aptiens dans l'Aube en 1986. D'après Bourg *et al.*, 1987.

La concentration en fer croît au cours de l'année, tandis que le Eh diminue. Cette décroissance du potentiel d'oxydoréduction s'explique par la consommation de l'oxygène due à la dégradation de matière organique. Le milieu devient ainsi plus réducteur, ce qui favorise la solubilisation des oxydes de fer. L'acidité du pH est un élément supplémentaire pour expliquer la présence de fortes teneurs en fer dissous. Enfin, il convient de signaler que ces caractéristiques physico-chimiques, favorables au transfert du fer en solution, ont été acquises par l'eau lors de la traversée du sol, de type brun acide.

Aquitaine : quelques fortes concentrations en fer (jusqu'à 4.5 mg/L) sont signalées par Mauroux *et al.* (2000) dans les aquifères de l'Eocène et du Jurassique. Le caractère réducteur de ces milieux est probablement à l'origine de ces enrichissements.

Gironde : le rapport de Bonnery *et al.* (2000) fournit des informations complémentaires sur l'état du fer dans les nappes du bassin d'Aquitaine dans le département de la Gironde.

- Nappes du secondaire (Crétacé supérieur et Jurassique) : sur une trentaine de prélèvements, 15 dépassent la norme de 200 µg/L. Le maximum atteint est de 3 mg/L. La région la plus contaminée est le Nord du Médoc (base du Crétacé supérieur).
- Nappe de l'Eocène moyen à inférieur : les zones les plus touchées sont la vallée de la Garonne en amont de Bordeaux (jusqu'à 8 mg/L), dont le faciès est sableux et le Sud de l'agglomération bordelaise entre Talence et Portets (jusqu'à 3 mg/L).
- Nappe de l'Eocène supérieur calcaire et des sables fluviatiles du Libournais : les concentrations en fer peuvent ici atteindre 1 mg/L, en particulier dans les secteurs non calcaires.
- Nappes des calcaires de l'Oligocène : si l'essentiel des ouvrages contient généralement moins de 0.2 mg/L de fer, il arrive tout de même que la norme soit dépassée. Ces points d'eau « hors normes » se situent dans la zone bordelaise, le Sud du département, et dans la région d'Hourtin. Des communications avec les aquifères supérieurs du Miocène et du Plio-quatenaire seraient à l'origine de ces anomalies.
- Miocène : ce système contient de 0 à 7 mg/L de fer.
- Nappes du quaternaire : des teneurs de quelques mg/L y ont été mesurées avec un maximum à 6 mg/L. La présence de nombreux sites industriels invite à la prudence dans la détermination de l'origine de ces anomalies.

Bassin Artois-Picardie : un grand nombre de mesures effectuées en 1999 par l'AEAP révèlent des teneurs en fer supérieures à 200 µg/L. C'est ainsi que la quasi totalité des points d'eau de l'aquifère du Carbonifère du Nord (code 202) sont « hors normes » par rapport au fer. La concentration moyenne se situe autour de 400 µg/L avec un maximum de 690 µg/L. Le pH est neutre à légèrement basique. Malheureusement, les mesures du Eh sont absentes de la base de données, ce qui gêne l'interprétation. La neutralité du pH et la nature calcaire de l'aquifère ne plaident pas en faveur d'une origine naturelle du fer, tout comme la corrélation des teneurs en fer avec le chlore et les sulfates (Figure 36). Cependant cet aquifère est captif. En outre, les anomalies sont réparties sur l'ensemble du système, et ne sont donc probablement pas le résultat d'une pollution locale liée à la qualité des captages. L'année suivante, la tendance est la même. Il est donc tout aussi possible que l'occurrence de fer soit naturelle.

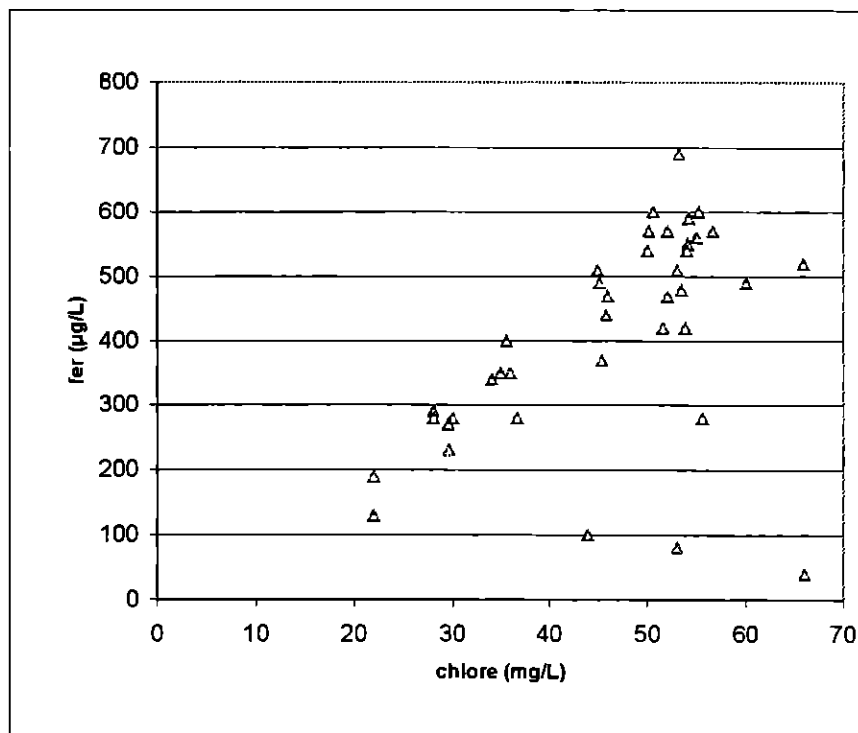


Figure 36 : relation fer – chlore dans l'aquifère Carbonifère du Nord. D'après les données de l'AEAP, 1999.

**Bassin Rhin-Meuse** : il existe, dans les données du réseau qualité de l'AERM, quelques occurrences de fer dont la concentration excède la norme.

- Calcaires du Dogger : la concentration en fer peut atteindre 862 µg/L. Dans les points d'eau enrichis en fer, les teneurs en nitrates, en chlore, et en sulfates ne traduisent aucun apport anthropique. Il s'agit donc de fer d'origine naturelle, ce qui est d'autant plus probable que cet aquifère est en partie captif.
- Grès du Trias inférieur sous couverture : ce système est enrichi en fer dans son ensemble (jusqu'à 1.015 mg/L). Le pH est neutre à légèrement basique. Le Eh se situe entre 10 et 185 mV. Le caractère réducteur de cet aquifère, déjà reconnu comme captif, ainsi que sa lithologie non-calcaire laissent supposer que l'origine du fer est ici naturelle. En outre, il n'existe aucune corrélation entre la concentration en fer et les marqueurs anthropiques (nitrates, sulfates, chlore). L'hypothèse d'une origine géologique du fer dans cet aquifère semble donc se confirmer.

**Bassin Seine-Normandie** : d'après les données 1999 et 2000 du réseau de mesures de l'Agence de l'Eau, en plus de quelques points isolés, certains aquifères sont riches en fer :

- Nappe de l'Albien : des concentrations de 200 à 5980 µg/L ont été relevées. Le pH est légèrement basique. Pour la plupart des points d'eau, le potentiel d'oxydoréduction indique que le milieu est réducteur (Eh=80 à 200 mV). Cet aquifère sableux est connu pour être préservé des apports anthropiques. On peut donc raisonnablement conclure à une origine naturelle du fer.

- Aquifères locaux de socle : des teneurs supérieures au seuil de 200 µg/L y ont été mesurées (jusqu'à 4000 µg/L). Aucun composé caractéristique des apports anthropiques n'est en excès. D'après l'acidité du pH (5.85 à 7.22) et le caractère réducteur du milieu (Eh=20 à 130 mV), il est tout à fait probable que les anomalies en fer soient naturelles.
- Lutétien – Yprésien : ce système contient en 2000 jusqu'à 4030 µg/L de fer. Le pH évolue entre 7 et 7.5, et le Eh entre - 25 et 200 mV. Aucune corrélation entre les concentrations en fer et en nitrates, chlorures, ou autres métaux n'a pu être mise en évidence. Tous les arguments sont donc en faveur d'une origine naturelle du fer dans ce niveau, mais la rareté des échantillons (n=7) impose tout de même une certaine réserve.

Bassin Rhône-Méditerranée-Corse : les analyses effectuées en 2001 par l'Agence de l'Eau révèlent dans certaines nappes des teneurs « hors-normes » en fer et en manganèse. Dans les alluvions de la Saône, un prélèvement a ainsi donné des concentrations en fer et en manganèse de 1780 µg/L et 480 µg/L respectivement. Bien que la présence excessive d'autres éléments chimiques (comme l'arsenic qui atteint 40 µg/L) ainsi que le contexte industriel du site traduisent l'existence d'une pression anthropique, il se peut que ces teneurs soient naturelles et liées à des intercalations argileuses qui, localement, rendent le milieu réducteur et favorisent la mise en solution du fer et du manganèse. Les deux points du réseau qualité situés dans l'aquifère captif des sables astiens d'Agde-Valras ont également fourni des concentrations en fer et en manganèse légèrement excessives ([Fe]=425 µg/L et 202 µg/L ; [Mn]=132 µg/L et 30 µg/L). Le caractère réducteur de cette nappe captive est probablement à l'origine de ces anomalies. D'autres aquifères captifs sont aussi enrichis en fer et en manganèse : aquifère captif du Miocène de Carpentras ([Fe]=402 µg/L) et aquifère des grès et graviers d'Issel de l'Yprésien dans le Bassin de Carcassonne ([Fe]=2200 µg/L ; [Mn]=102µg/L).

Landes : d'après les données du Conseil Général des Landes et de l'Agence de l'Eau Adour-Garonne, les aquifères du Miocène inférieur et moyen (Aquitainien et Helvétien) sont très riches en fer (jusqu'à 6 500 µg/L). Ces anomalies, associées à une absence de nitrates, sont probablement d'origine naturelle car, comme le suggèrent les teneurs en ammonium (0.1 à 1.4 mg/L), le milieu est réducteur.

#### **4.3.7. Manganèse**

##### **a) Caractéristiques générales**

Bien qu'il soit un élément métallique important, le manganèse n'est pas très abondant dans la croûte terrestre (Tableau 4).

##### **- Le manganèse dans les roches :**

Le manganèse divalent est un constituant mineur des roches ignées et métamorphiques. Il entre dans la composition des basaltes, des olivines, des pyroxènes, et des

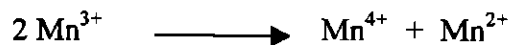
amphiboles. Le principal minéral silicaté contenant du manganèse est la rhodonite  $\text{MnSiO}_3$ .

Il est également possible d'en rencontrer dans les dolomies et les calcaires, substitué au calcium. Le minéral carbonaté ainsi formé est la rhodocrosite  $\text{MnCO}_3$ .

- Caractéristiques chimiques :

Le manganèse a la propriété de se substituer au fer, au calcium, ou au magnésium dans les structures silicatées. Grâce à leurs propriétés chimiques communes, le fer et le manganèse interviennent ensemble dans les processus redox des milieux naturels.

Le manganèse existe sous trois états d'oxydation : +II, +III, et +IV. La forme trivalente est cependant instable (excepté à pH très acide), et tend à se dissocier selon la réaction suivante :



Lorsqu'il est libéré en solution, le manganèse divalent est plus stable que le fer ferreux, et si le pH est suffisamment grand, il précipite et forme des incrustations d'oxydes de  $\text{Mn}^{4+}$ .

La Figure 37 représente le diagramme Eh-pH du manganèse. Dans les eaux naturelles, l'ion  $\text{Mn}^{2+}$  est largement prédominant. Le manganèse a la possibilité de former différents complexes comme  $\text{MnOH}^+$  (abondant au dessus de  $\text{pH}=10.5$ ),  $\text{MnHCO}_3^+$  (important dans les solutions contenant plus de 1000 mg/L de  $\text{HCO}_3$ ), ou encore  $\text{MnSO}_4$  (surtout si la teneur en sulfates est supérieure à quelques centaines de mg/L). Il existe également des complexes organiques dont le rôle dans le transport du manganèse est important.

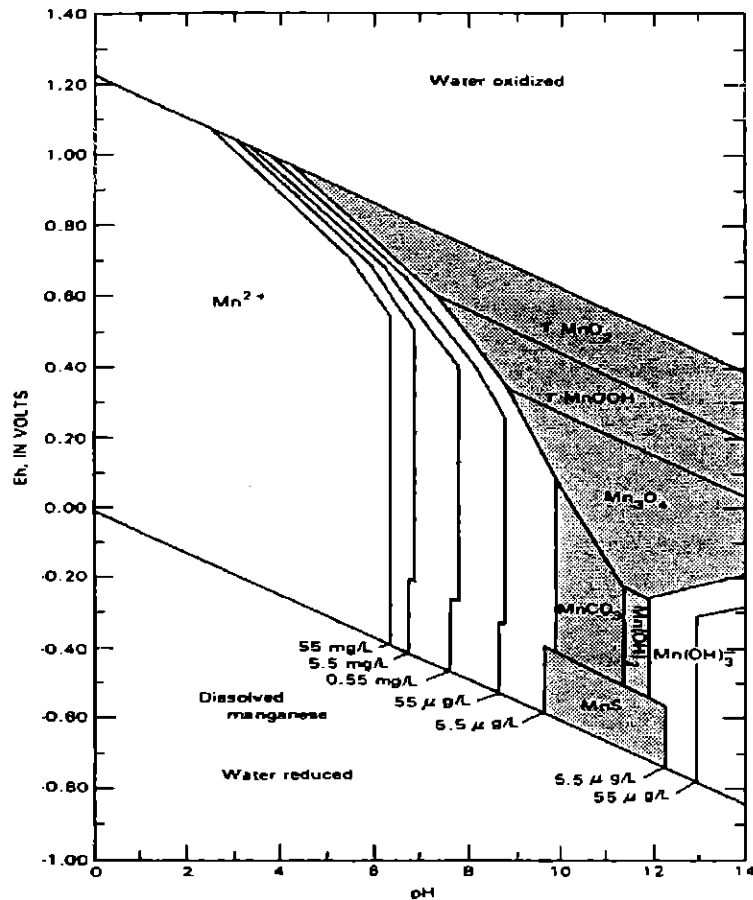


Figure 37 : champs de stabilité des formes solides et dissoutes du manganèse à 25°C et 1 atmosphère ( $SO_4^{2-}=96 \text{ mg/L}$ ,  $HCO_3^-=61 \text{ mg/L}$ ). D'après Hem, 1985.

### b) Toxicité et normes

L'ingestion de manganèse n'a aucune incidence sur la santé en dessous de 500 µg/L. Mais des dépôts noirs sont susceptibles de se former dès 20 µg/L, si bien que les valeurs guides proposées par le décret français 89-3 et par la directive européenne de 1998 sont fixées à 50 µg/L de manganèse.

### c) Concentration dans les eaux

Comme pour le fer, la teneur en manganèse est essentiellement contrôlée par les conditions de pH et de Eh.

Dans les eaux pauvres en oxygène, et de préférence acides, il est possible de rencontrer plus de 1 mg/L de manganèse. Il existe, en effet, une sous-saturation par rapport à la rhodocrosite  $MnCO_3$ . Les hydroxydes de fer, et autres minéraux comme la sidérite, où le manganèse est présent en impuretés, constituent également une source de manganèse.

En milieu oxygéné, la concentration en manganèse est limitée par la précipitation de minéraux et la coprécipitation avec des hydroxydes. Elle est alors souvent inférieure à 1 µg/L.

La matière organique peut, comme pour le fer, jouer en faveur d'une augmentation de la teneur en manganèse d'un milieu. Sa dégradation consomme en effet de l'oxygène, et rend le milieu plus réducteur. Il y a ainsi libération du manganèse en solution (jusqu'à quelques centaines de µg/L).

#### d) Contexte géologique favorable à la présence de manganèse

Puisque seules les conditions d'oxydoréduction influencent la concentration en manganèse d'une nappe, un milieu réducteur et acide est favorable à la mise en solution du manganèse. Autrement dit, l'évolution de sa teneur est quasi indépendante de la lithologie de l'aquifère.

#### e) Exemples d'aquifères riches en manganèse

*La corrélation entre fer et manganèse explique que les exemples soient similaires.*

Nappe des sables aptiens dans l'Aube : dans l'étude de Bourg *et al.* (1987), des concentrations de quelques centaines de µg/L de manganèse sont signalées dans cet aquifère (Tableau 35). D'avril à septembre, la teneur en manganèse augmente, parallèlement au potentiel d'oxydoréduction qui diminue.

		<i>Minimum</i>	<i>Maximum</i>	<i>Moyenne</i>
<i>Avril</i>	<i>Mn (µg/L)</i>	0	389	87.87
	<i>Eh (V)</i>	0.45	0.55	0.49
	<i>pH</i>	5.17	6.88	5.87
<i>Juin</i>	<i>Mn (µg/L)</i>	0	286	85.64
	<i>Eh (V)</i>	0.29	0.46	0.39
	<i>pH</i>	5.15	6.7	5.86
<i>Septembre</i>	<i>Mn (µg/L)</i>	0	1328	203.21
	<i>Eh (V)</i>	0.12	0.45	0.33
	<i>pH</i>	5.32	6.55	5.96

*Tableau 35 : teneurs moyennes en manganèse, pH, et Eh dans l'aquifère des sables aptiens dans l'Aube en 1986. D'après Bourg et al., 1987.*

L'enrichissement en manganèse de la nappe s'explique par :

- Le pH légèrement acide
- La diminution du Eh, qui résulte de la consommation d'oxygène par oxydation de la matière organique.

Aquitaine : six points d'eau contenant plus de 50 µg/L de manganèse sont signalés dans ce bassin par Mauroux *et al.* (2000) :

- Eocène : La-Roche-Chalais (59 µg/L) et Echourgnac (174 µg/L). Le caractère anaérobie de ce système est certainement à l'origine de ces excès.
- Crétacé supérieur : 122 µg/L à Roquefort et 52 µg/L à Mareuil. Ces anomalies seraient liées aux conditions réductrices, induites par un environnement industriel.
- Jurassique moyen (59 µg/L à Casteljaloux), et source Catherine de Bourbon de Salies de Béarn (1.5 mg/L). Il s'agit de cas particuliers puisque le premier point est un forage géothermique, et le deuxième une source thermale.

Bassin Artois-Picardie : d'après les données de l'Agence de Bassin en 1999, aucun aquifère n'est contaminé par le manganèse. Les seules anomalies observées sont localisées, et souvent associées à un pH acide. En outre, les concentrations de ces points en éléments caractéristiques d'une pollution agricole (nitrates, chlore) ne sont pas excessives, et même souvent négligeables dans le cas des nitrates. Il en est de même pour les autres métaux dont aucune anomalie n'est à signaler. Il s'agit donc probablement de pollutions liées à l'état des captages. En 2000, l'examen de la base de données conduit aux mêmes remarques.

Bassin Rhin-Meuse : d'après les analyses effectuées par l'Agence de l'Eau en 1999, certains points d'eau de la nappe des alluvions de la plaine d'Alsace sont « hors normes » vis à vis du manganèse (jusqu'à 1480 µg/L). Ces anomalies seraient naturelles, et liées à l'existence de niveaux argileux qui rendent localement le milieu réducteur. La carte des teneurs en manganèse réalisée par l'APRONA dans le cadre de l'Inventaire de la Qualité des Eaux Souterraines en 1997 illustre ces observations (Figure 43). De légers excès ont également été relevés dans le système hydrogéologique des Grès du Trias inférieur (50 à 215 µg/L). Le pH, souvent acide, et les conditions légèrement oxydantes à réductrices sont certainement à l'origine de ces teneurs.

Inventaire de la qualité des eaux souterraines  
dans la vallée du Rhin supérieur  
Bestandsaufnahme der Grundwasserqualität  
im Oberrheingraben

Manganèse  
1997  
Mangan

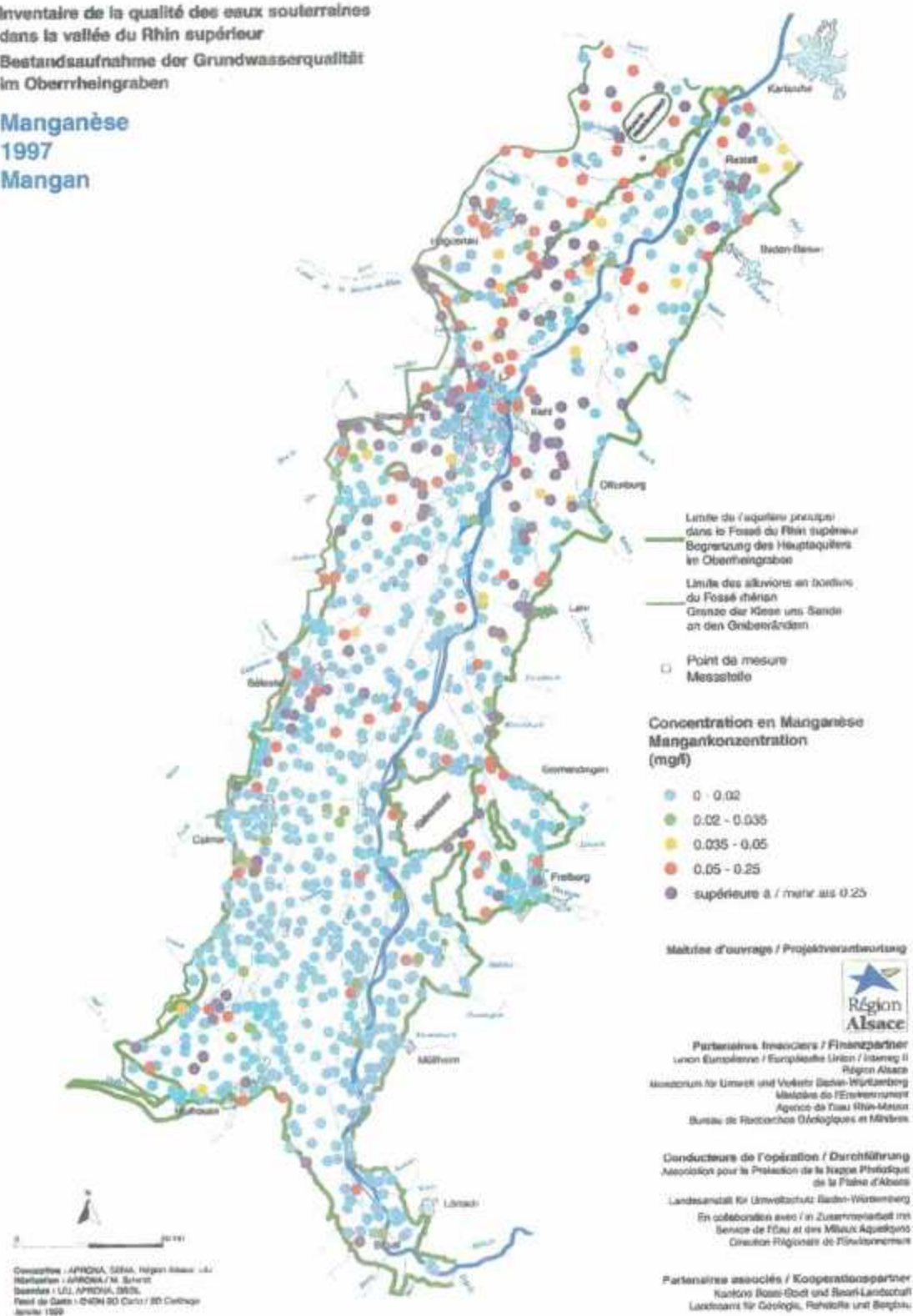


Figure 38 : concentration en manganèse dans la nappe de la plaine d'Alsace. D'après l'APRONA, 1999.

**Bassin Seine-Normandie** : d'après les analyses chimiques du réseau qualité de l'AESN, l'aquifère des alluvions de l'Holocène - Pléistocène contient quelques anomalies en manganèse (jusqu'à 255 µg/L). Malgré le faible nombre d'échantillons, ces teneurs semblent être corrélées (Figure 39) avec des marqueurs anthropiques (nitrates et chlore). En outre, l'occurrence de métaux est signalée sur certains points d'eau (plomb, cuivre). L'origine du manganèse dans ce système est donc probablement anthropique.

D'autres concentrations en manganèse supérieures aux normes surviennent ponctuellement dans d'autres aquifères (aquifères locaux de socle, Lutétien - Yprésien, Albien, Jurassique, et Craie). Dans les aquifères locaux de socle, les anomalies oscillent entre 60 et 210 µg/L. L'acidité du pH (6.6 à 6.9) peut être à l'origine de la mobilisation du manganèse dans ces systèmes. Dans l'aquifère de la Craie, il semble que la présence de manganèse soit liée à des apports anthropiques, comme le suggère l'occurrence de certains métaux (Cu, Pb) et de nitrates. Dans l'Albien, le caractère acide et réducteur du milieu peut expliquer la présence de manganèse.

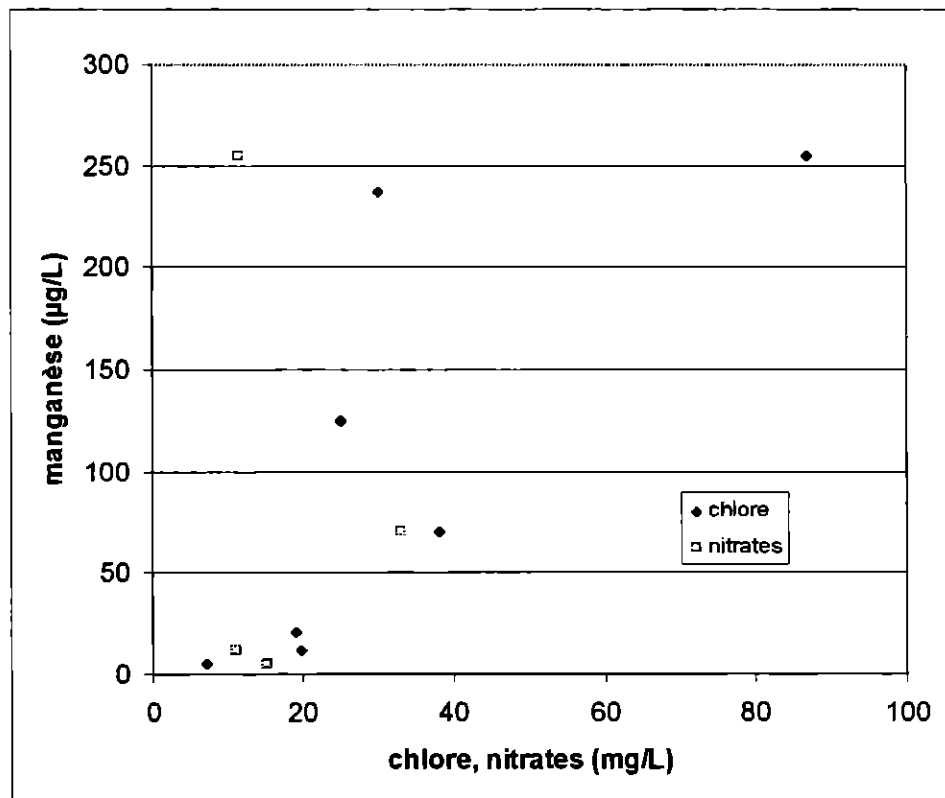


Figure 39 : relation manganèse - chlore, nitrates dans l'aquifère alluvionnaire Holocène - Pléistocène du bassin Seine - Normandie. D'après les données de l'AESN, 1999.

**Bassin Rhône-Méditerranée-Corse** : voir § 4.3.6.e.

#### 4.3.8. Fluor

*Dans ce paragraphe, de nombreuses informations sur l'occurrence de fluor dans les eaux souterraines sont issues de la thèse de Travi (1993).*

##### a) Caractéristiques générales

En solution, la forme ionique F<sup>-</sup> prédomine mais il existe d'autres formes dissoutes comme HF à pH acide (<3.5). Le fluor peut également être présent sous forme de complexes avec le béryllium, l'aluminium, le bore, la silice, le magnésium, ou le fer ferrique. Ses caractéristiques physico-chimiques rendent sa substitution facile avec l'ion hydroxyde OH<sup>-</sup>.

Les sources de fluor sont multiples :

- La fluorine CaF<sub>2</sub> est la principale. Elle se trouve dans les roches sédimentaires et ignées. Elle est très soluble.
- L'apatite Ca<sub>5</sub>(Cl,F,OH)(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>
- Les amphiboles comme la hornblende où l'ion F<sup>-</sup> se substitue à l'ion hydroxyde. Leur solubilité est très faible.
- Les micas. Leur solubilité est aussi basse.

La répartition du fluor dans les roches est variable. Le Tableau 4 donne les teneurs moyennes mondiales en fluor dans les principaux types de roche.

##### b) Toxicité et normes

Le fluor a une action préventive contre les caries à partir de 0.5 mg/L. A plus forte dose, il peut provoquer une fluorose dentaire (à partir de 1.5 mg/L), voire une fluorose osseuse ou articulaire (à partir de 7 mg/L).

La directive européenne prévoit une concentration maximale admissible pour le fluor de 1,5 mg/L. Le décret français 89-3 fixe la limite à 1.5 mg/L pour une température moyenne de l'aire géographique comprise entre 8 et 12°C et à 0.7 mg/L pour des températures se situant entre 25 et 30 °C. Pour les températures intermédiaires, la limite est déterminée à partir d'une extrapolation linéaire.

##### c) Origine du fluor

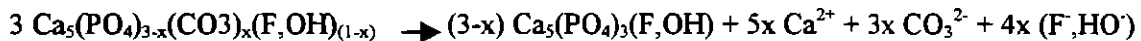
L'origine principale du fluor dans les eaux souterraines est la dissolution de minéraux fluorés (évoqués ci-dessus) et en particulier des orthophosphates et de la fluorine.

Les orthophosphates sont abondants dans les aquifères sédimentaires. Ils contiennent de 1 à 3 % de fluor et sont d'autant plus fluorés qu'ils sont anciens. Leur solubilité dépend de l'acidité de l'eau (du pH). La dissolution s'écrit :



Une diminution du pH déplace cet équilibre « vers la droite » c'est à dire vers la dissolution des minéraux fluorés. A l'inverse, une augmentation du pH induit une tendance à la précipitation.

La transformation par diagenèse des phosphates de calcium est une autre source de fluor. Dans ce cas, des ions carbonates ou sulfates peuvent se substituer au radical orthophosphate. La transformation d'un phosphate carbonaté de ce type s'écrit :



Il y a ainsi libération de fluor. Ce mécanisme peut expliquer l'enrichissement des phosphates anciens en fluor.

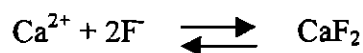
La fluorine représente l'autre forme minérale source de fluor. Elle est très soluble. On la trouve dans les couches de couverture situées au dessus du socle hercynien comme dans le Morvan ou dans le massif armoricain. Elle est également présente en traces dans l'Eocène du Bassin Parisien. Dans le Lutétien, elle remplace des amas de gypse.

#### d) Le fluor dans les eaux souterraines

Des concentrations de quelques mg/L ne sont pas rares dans les eaux souterraines.

Elles sont contrôlées par différents facteurs :

- La température (influence sur le produit de solubilité)
- Le pH
- La quantité de fluor dans la roche encaissante
- La présence ou l'absence de complexes ou de colloïdes : le complexe  $\text{MgF}^+$  joue particulièrement un rôle important.
- La solubilité des minéraux fluorés
- Les échanges anioniques (substitution  $\text{F}^-/\text{OH}^-$ ). L'ion  $\text{F}^-$  s'adsorbe facilement sur certaines argiles (illite, gibbsite, kaolinite, hydroxyde d'aluminium). C'est ainsi que le fluor contenu dans les épontes argileux d'un aquifère peut être facilement mobilisé.
- Le calcium. Il existe une corrélation négative entre les teneurs en calcium et en fluor.



Si l'eau est saturée ou sursaturée, l'équilibre avec la fluorine  $[\text{Ca}^{2+}][\text{F}^-]^2=K$  contrôle la concentration en fluor. Une faible teneur en calcium autorise donc une forte teneur en fluor. Cette dernière dépend donc également de l'équilibre de l'eau avec la calcite, le gypse et de la formation de complexes calciques. La précipitation de calcite enrichit ainsi indirectement l'eau en fluor.

- Le sodium. Il semble que dans beaucoup d'eaux souterraines, une forte concentration en sodium augmente la solubilité de la fluorine.
- Le temps de contact eau-roche

### e) Contexte géologique favorable à la présence de fluor

Un lien existe entre la présence d'eau enrichie en fluor et la nature géologique de l'aquifère mais la relation n'est pas simple et doit être prise avec précaution.

On peut, toutefois, distinguer deux grands ensembles géologiques susceptibles d'être contaminés par le fluor :

- Les aquifères captifs des grands bassins sédimentaires (Bassins Parisien, d'Aquitaine, et du Nord). Les niveaux concernés sont en particulier les niveaux calcaire-marneux ou sablo-argileux plus riches en minéraux fluorés. Des eaux de type bicarbonaté sodique semble être associées à la présence de fluor.

La source principale de fluor est ici la fluor-apatite. Elle y est présente sous forme diffuse. Les argiles marines, capables de fixer l'ion fluor en solution, contribueraient également à une forte minéralisation des eaux.

- Les régions de socle : malgré la présence de fluor dans ce contexte, celui-ci est difficilement mobilisable à basse température. On trouve par exemple beaucoup d'apatite dans les granites de l'Ardèche mais celle-ci est pratiquement insoluble (Artignan *et al.*, 1995). La présence importante de fluor tient alors de l'existence de filons de fluorine très solubles. Les ions F<sup>-</sup> adsorbés sur certains silicates et libérés suite à des modifications du pH et des conditions d'oxydoréduction, participent également à l'enrichissement des eaux souterraines de ces régions. Cette origine très locale confère à la répartition du fluor une forte hétérogénéité.

### f) Exemples d'aquifères contaminés au fluor en France

Quatre grands ensembles géologiques, concernant principalement les bassins Parisien et Aquitain, présentent des marques de contamination au fluor :

- Eocène : calcaires, marnes et caillasses du Lutétien du Bassin Parisien (0.45 à 4.5\*mg/L), sables infra-molassiques du Sud de la France, Eocène de la Gironde (cf. Bonnery *et al.*, 2000) et du Tarn.

- Crétacé supérieur en Champagne dans la Craie du Sénonien (0.3 à 2.5\* mg/L) et du Turonien, en Aquitaine (cf. Bonnery *et al.*, 2000), en Ile-de-France, dans le Centre (Cénomaniens), et dans le Nord (Bassin de Lille) avec une moyenne de 0.89 mg/L.

- Jurassique moyen à supérieur : dans le Maine-et-Loire, la Meuse (Bajocien : 2.18\* mg/L en moyenne ; Portlandien : 1.08\* mg/L en moyenne avec des pics à 12\* mg/L), le Bajocien de Basse-Normandie (jusqu' à 7.25 mg/L, cf. Gadalia & Laurendon, 1994), et le Dogger de Lorraine.

- Les premières séries de couverture sur le socle hercynien : socle cristallin du Morvan, faciès silicifiés de l'infra-Lias du Morvan, infra-Toarciens (3 mg/L en moyenne, cf. Lemordant, 1995; Chabault, 2001), granites des massifs du Mont-Blanc et des Aiguilles Rouges (jusqu' à 4 mg/L, cf. Dubois & Parriaux, 1990).

Mais aussi : Grès du Trias inférieur dans la Meuse et sur le plateau lorrain (1.87\* mg/L en moyenne), Dano-paléocène dans la région de Dax, calcaires carbonifères (1.34\* mg/L en moyenne).

NB : toute les valeurs dotées d'une astérisque \* sont signalées dans Gadalia et Laurendon (1994).

#### 4.3.9. Phosphore

##### a) Caractéristiques générales

###### - Les sources minérales :

Les roches ignées sont les terrains les plus riches en phosphore. Viennent ensuite les argiles, puis les grès et les carbonates (Tableau 4).

L'apatite  $\text{Ca}_5(\text{Cl},\text{F},\text{OH})(\text{PO}_4)_3$  est le principal minéral phosphaté. C'est un composé accessoire des roches éruptives et métamorphiques, mais aussi des roches sédimentaires marines. Il est très légèrement soluble dans les eaux chargées en gaz carbonique, mais moins que la calcite. Il existe aussi d'autres formations secondaires riches en phosphates comme les phosphorites. Il s'agit d'encroûtements compacts riches en phosphates présents dans les cavités karstiques, et résultant du lessivage de cadavres et d'excréments. En France, ce minéral est bien connu dans l'Eocène supérieur et l'Oligocène des Causses.

###### - Caractéristiques chimiques :

Le phosphore existe sous deux formes : minérale ou organique. La première forme est soluble, la deuxième, particulaire, n'est pas toujours mobilisable.

Les états d'oxydation du phosphore varient entre  $-III$  et  $+V$ , mais l'espèce  $\text{P}^{5+}$  est largement prédominante dans les eaux naturelles.

Le radical orthophosphate  $\text{PO}_4^{2-}$ , seule forme naturelle du phosphore minéral, est le produit final de la dissociation de l'acide phosphorique  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . La Figure 40 représente l'évolution des espèces phosphatées en fonction du pH.

Le contrôle de la solubilité du phosphore est essentiellement assuré par la coprécipitation, l'adsorption, la complexation, et la consommation par les organismes vivants, le phosphore étant un nutriment indispensable à la vie.

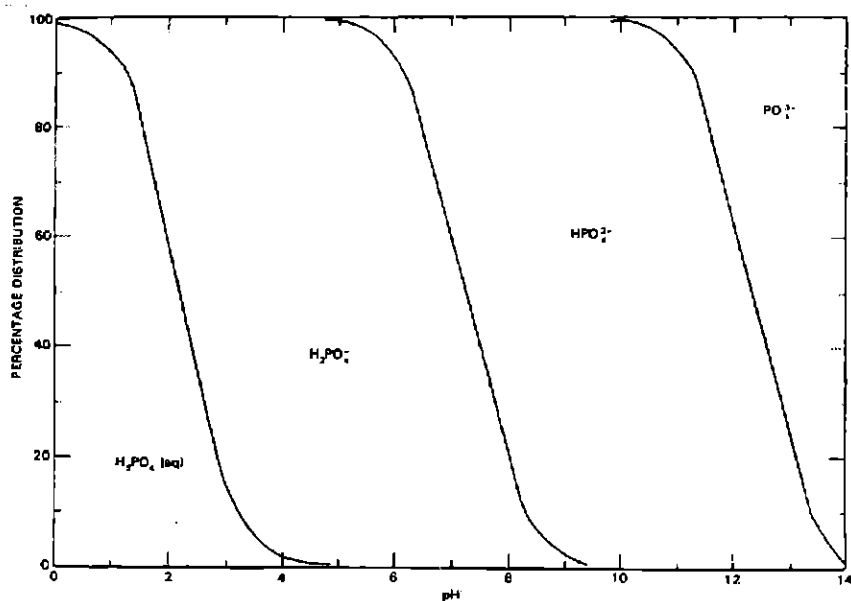


Figure 40 : pourcentages des espèces de phosphate dissous en fonction du pH à 25°C et 1 atmosphère. D'après Hem, 1985.

### b) Toxicité et normes

Il n'existe aucun risque sanitaire lié à la consommation de phosphore ou de phosphates. Ils ne figurent d'ailleurs ni sur la liste de l'OMS des éléments à risques, ni dans la directive européenne de 1998. La réelle conséquence d'une surconcentration du phosphore dans l'eau est l'eutrophisation des rivières. C'est la raison pour laquelle, la loi française (décret 89-3) fixe tout de même une teneur limite de 5 mg/L de  $P_2O_5$ .

### c) Concentration dans les eaux et contexte géologique

Comme le soulignent Chery et Barbier (2000), les données sur le phosphore sont relativement rares et pas toujours de bonne qualité. Il y a à cela plusieurs raisons :

1. Les phosphates sont rarement dosés dans les eaux souterraines car leur contribution à la balance ionique cations - anions est négligeable. En outre, dans la mesure où ils ne sont légalement pas reconnus comme des éléments à risques, ils ne sont pas systématiquement dosés.
2. La sensibilité analytique du dosage des phosphates est trop souvent insuffisante. Une bonne utilisation des résultats nécessiterait un seuil analytique de 10 ou 50  $\mu\text{g/L}$ .
3. Il n'est pas toujours évident de distinguer, dans les analyses, les formes du phosphore analysées : phosphore total (incluant le phosphore biologique), ou orthophosphates uniquement.
4. Comme pour les autres éléments, le manque d'informations sur les conditions de protection du captage freine l'interprétation.

Malgré les imperfections des données disponibles, certaines tendances générales se dégagent. La teneur en phosphates des eaux souterraines est généralement basse. Dans

les aquifères calcaires et sableux, elle est même rarement supérieure au seuil analytique et ne dépasse pas 100 µg/L (teneur en orthophosphates). Dans les aquifères cristallins, il semble que les eaux superficielles (eaux des sources, eaux peu profondes) se distinguent des eaux plus profondes (400 à 100 mètres). Elles ne contiennent quasiment pas d'orthophosphates (quelques dizaines de µg/L). Dans les eaux profondes, la concentration est plus élevée (quelques centaines de µg/L). Enfin, dans les eaux d'aquifères basaltiques, les quelques données disponibles indiquent que la concentration en orthophosphates ne dépasse pas 100 µg/L.

#### d) Exemples d'aquifères contenant du phosphore

Eocène et Oligocène du Bassin de Paris : dans les eaux exemptes d'apports anthropiques, André et Mazenc (1986), ont relevé dans le département de l'Essonne des teneurs en orthophosphates faibles (Tableau 36).

Commune	Aquifère	Nature du point d'eau	pH	Ca	Cl	NO <sub>3</sub>	K	PO <sub>4</sub>
Lardy	Calc. de Champigny	Forage	7.3	94.2	20	<0.1	2.5	<0.03
Janville	Calc. de Champigny	Forage	7.7	105.8	14	1.5	2.8	<0.03
Ormoy	Calc. de Brie	Forage	8.1	83	8	0	1.3	<0.10
Janville	Calc. de St-Ouen	Forage	7.7	105.8	14	1.5	2.8	<0.03
Abbeville	Calc. de Beauce	Source	7.4	83.4	10	0.7	2	<0.04

Tableau 36 : teneurs en orthophosphates et autres éléments (en mg/L) dans l'Eocène et l'Oligocène du Bassin Parisien. Exemples de points d'eau du département de l'Essonne. D'après André et Mazenc, 1986.

Tertiaire du Bassin Aquitain : dans les aquifères peu profonds, les concentrations en orthophosphates ne dépassent pas 100 µg/L (Chery *et al.*, 1999) comme le montrent les exemples reportés dans le Tableau 37.

Aquifère	pH	Ca	HCO <sub>3</sub>	Cl	NO <sub>3</sub>	K	PO <sub>4</sub>
Miocène	7.77	60.4	180	17.6	3.67	1.9	0.03
Oligocène	7.77	39.9	150.9	15.3	0.04	1.2	0.1
Oligocène	7.78	35	139	15.8	1.18	1.2	0.1
Oligocène	7.78	38.5	153.5	14.2	0.07	1.7	0.11
Oligocène	8.4	27.9	115.2	14.4	0.07	1.7	0.1
Oligocène	7.81	32.5	151.8	14.9	0.02	1.7	0.08
Eocène	7.3	36	180	12.4	<0.05	3	<0.05

Tableau 37 : exemples de teneurs en orthophosphates et autres éléments (en mg/L) dans des aquifères tertiaires du Bassin Aquitain. D'après Chery *et al.*, 1999.

Aquifères granitiques du Limousin et de l'Ardèche : des prélèvements effectués dans les granites du Limousin et de l'Ardèche (Barbier et Chery, 1996) ont donné des concentrations en orthophosphates de quelques dizaines de  $\mu\text{g/L}$ .

Bassin Artois-Picardie : la plupart des teneurs en orthophosphates mesurées par l'AEAP en 1999 sont inférieures au seuil analytique (50 ou 100  $\mu\text{g/L}$  selon les mesures), mais des concentrations significatives apparaissent dans l'aquifère de la Craie. Les unités du bassin d'Artois/Melantois Sud (001j), du bassin de Flandres (001x1), et du bassin d'Orchies (001y1) contiennent de 60 à 150  $\mu\text{g/l}$  de  $\text{PO}_4$ . Mais nombre de ces valeurs sont associées à des excès de nitrates (jusqu'à 110  $\text{mg/L}$ ) et/ou de chlore (jusqu'à une centaine de  $\text{mg/L}$ ). Cette vulnérabilité du système perturbe la détermination du fonds géochimique. Car, bien qu'il existe des apports anthropiques, le phosphore peut tout à fait avoir une origine naturelle.

Bassin Rhin-Meuse : les données de l'Agence en 1999 montrent qu'un certain nombre de points du réseau qualité contiennent des phosphates :

- Socle du massif vosgien : une teneur de 178  $\mu\text{g/L}$  a été relevée sur un point d'eau apparemment indemne de toute influence anthropique.
- Calcaires du Muschelkalk : quatre points d'eau contiennent de 20 à 60  $\mu\text{g/L}$  de  $\text{PO}_4$ . Mais trois d'entre eux subissent des contraintes anthropiques ( $\text{NO}_3 > 10 \text{ mg/L}$ ), si bien qu'il est impossible d'attribuer de façon sûre ces teneurs au fonds géochimique naturel de l'aquifère.
- Grès du Trias inférieur : certains points dont les marqueurs Cl et  $\text{NO}_3$  ne traduisent aucune influence des activités humaines, contiennent de 15 à 150  $\mu\text{g/L}$  d'orthophosphates.
- Alluvions quaternaires de la Meurthe et de la Moselle : ils contiennent jusqu'à 200  $\mu\text{g/L}$  de phosphates.

Bassin Seine-Normandie : d'après les données 1999 et 2000 de l'AESN, certains aquifères contiennent des teneurs en phosphates significatives :

- Les alluvions : jusqu'à 430  $\mu\text{g/L}$ . Mais l'exposition de ces aquifères aux activités humaines, comme la variabilité de leur faciès, ne permet pas de déterminer l'origine des phosphates.
- Aquifères locaux de socle : 40 à 350  $\mu\text{g/L}$ . Malheureusement, la teneur en nitrates dépassent le plus souvent 10  $\text{mg/L}$ , et traduit la vulnérabilité du système. Il existe donc deux origines possibles du phosphore : naturelle (et liée au lessivage de minéraux phosphatés que l'on sait présents dans ce type de formation), ou anthropique. Ces deux sources ne sont pas exclusives, et peuvent jouer conjointement.
- Calcaires de Champigny : ils présentent souvent 100 à 150  $\mu\text{g/L}$  de  $\text{PO}_4$ . Mais une fois de plus, les indicateurs de pollution, et en particulier les nitrates, montrent un apport anthropique, y compris dans les captages ne contenant pas de phosphates. Or, comme il a été évoqué précédemment à partir des données de André et Mazenc (1986), les teneurs en orthophosphates de ce niveau ne dépassent naturellement pas 30  $\mu\text{g/L}$ . Les teneurs relevées cette année-là sont donc probablement liées aux activités humaines.

- Aquifère de la Craie : un certain nombre de points d'eau contiennent des concentrations significatives en orthophosphates (jusqu'à 400 µg/L). Mais d'après les teneurs en nitrates, quasiment toujours supérieures à 10 mg/L, le système est exposé à des pollutions agricoles et/ou domestiques. Malgré cela, l'existence d'une origine naturelle du phosphore ne peut être complètement écartée. C'est d'ailleurs ce que suggèrent Equilbey *et al.* (2000) dans leur étude des aquifères de Basse-Normandie. Ces auteurs attribuent l'occurrence de phosphates à la présence, dans les terrains de la base transgressive du Crétacé, d'éléments osseux marins riches en phosphates.
- Miocène de l'Isthme du Cotentin : les quatre points de mesure de cet aquifère contiennent de 40 à 130 µg/L d'orthophosphates. Les concentrations en chlore et/ou en nitrates associées sont, pour les quatre points, le signe d'une influence anthropique.
- Jurassique : quelques teneurs varient entre 20 et 160 µg/L de PO<sub>4</sub>, avec des marqueurs anthropiques positifs.

Bassin Rhône-Méditerranée-Corse : en 2001, d'après les analyses de l'Agence de l'Eau, de nombreux aquifères alluvionnaires contiennent des teneurs en phosphates significatives. On trouve ainsi de 70 µg/L dans les alluvions de l'Ognon à 290 µg/L dans ceux du Rhône. On pourra également citer les alluvions de la Saône (120 et 280 µg/L), de la Loue (240 µg/L), ou encore de l'Argens (267 µg/L). Dans ces milieux, où la présence humaine est importante, il est difficile d'identifier l'origine des phosphates.

Les ensembles sédimentaires, et en particulier calcaires, sont également relativement riches en phosphates. C'est le cas des calcaires sous-basaltiques de la source de Verdus (Ardèche), de certains calcaires jurassiques du Jura (systèmes du Lison et de la Loue), ou encore des calcaires urgoniens de la Fontaine de Nîmes. Dans ces milieux karstiques, l'origine des phosphates peut être anthropique ou naturelle. Ces systèmes sont en effet très vulnérables, mais sont aussi géologiquement favorables à la présence de phosphates.

Landes : d'après les données de l'Agence de l'Eau Adour-Garonne et du Conseil Général des Landes, l'aquifère de l'Helvétien contient des teneurs en phosphates significatives (généralement quelques centaines de µg/L, et jusqu'à 3 mg/L). Il est difficile d'identifier l'origine de ces valeurs. L'absence générale de nitrates et la continuité des occurrences (concentrations relativement stables sur 10 ans) sont des arguments en faveur d'une origine naturelle. Les valeurs semblent, cependant, trop élevées pour être naturelles.

On trouve également quelques traces de phosphates dans l'Aquitainien (quelques centaines de µg/L).

### 4.3.10. Zinc

#### a) Caractéristiques générales

Le zinc est, comme le nickel ou le cuivre, assez abondant dans la croûte terrestre (Tableau 4). Le seul état d'oxydation du zinc est  $Zn^{2+}$ . Il est relativement plus soluble que le cuivre et le nickel.

Mais la solubilité du carbonate de zinc reste relativement faible. D'autre part, le zinc s'adsorbe facilement sur certaines surfaces minérales et peut coprécipiter. L'ensemble de ces propriétés tendent à limiter sa concentration dans les eaux naturelles.

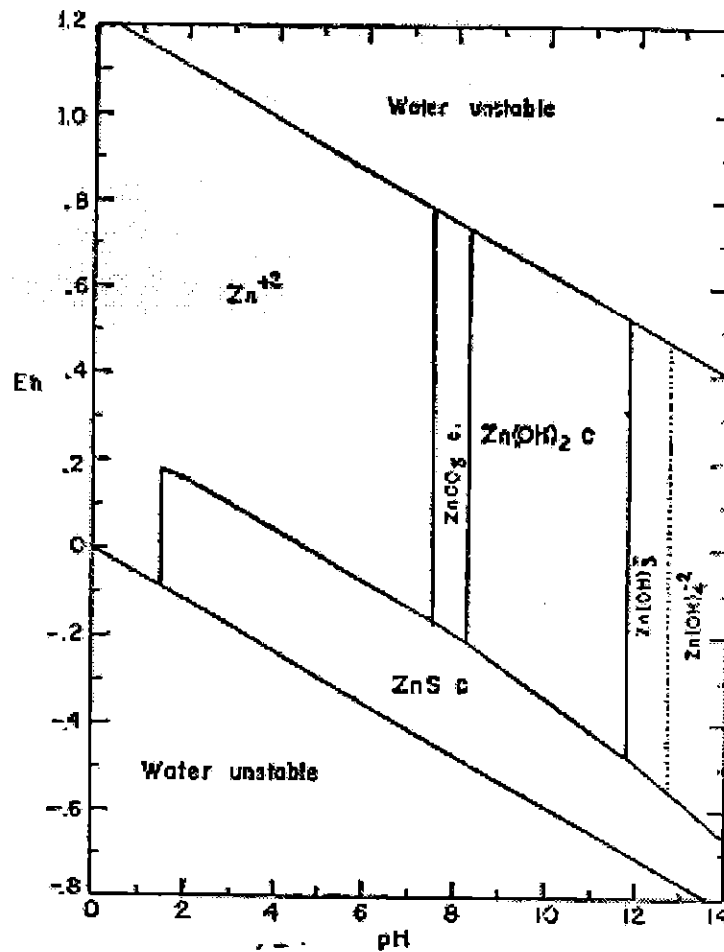


Figure 41 : champs de stabilité des formes solides et dissoutes du zinc dans le système  $Zn+CO_2+S+H_2O$  à 25 °C et 1 atmosphère. D'après Hem, 1972.

## b) Toxicité et normes

Le zinc n'a aucun effet négatif sur la santé. L'établissement d'une limite de qualité s'appuie sur le goût et l'aspect désagréables d'une eau contenant plus de 3 à 5 mg/L de zinc.

La norme française pour les eaux de consommation humaine est de 5 mg/L. La directive européenne de 1998 ne fournit aucune recommandation sur le zinc.

## c) Concentration dans les eaux

Aucune eau d'origine naturelle ne dépasse la norme de qualité. Les plus fortes concentrations connues sont de quelques centaines de µg/L.

Mais il existe bien, pour des concentrations inférieures à 1 mg/L, un lien entre la géologie du milieu et la concentration en zinc des eaux souterraines, comme le montre la Figure 42 (Barbier et Chery, 1997).

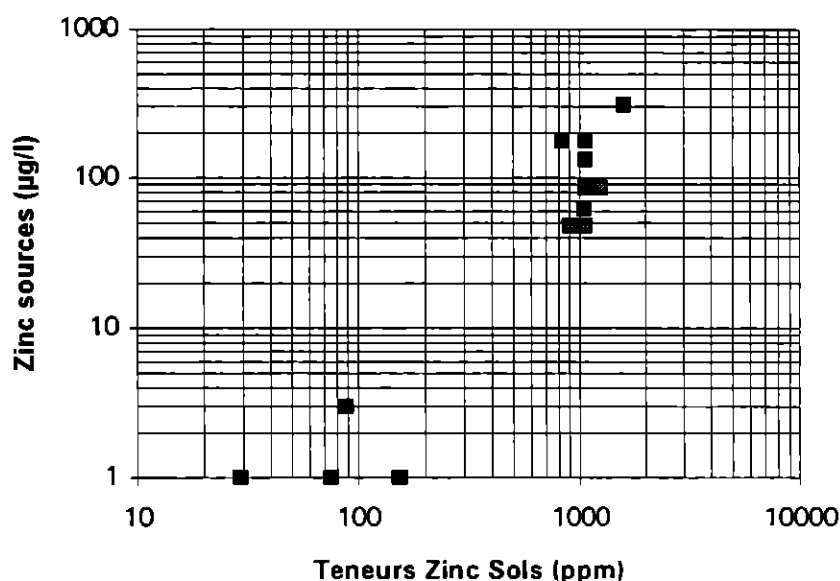


Figure 42 : relation entre la géochimie des sols et les concentrations dans les eaux pour le zinc. Exemple du Trias de l'Ardèche (Barbier et Chery, 1997).

## d) Exemples de concentrations en zinc

*NB : aucune valeur rapportée ici n'est supérieure à la limite de qualité. Le choix est porté sur la présence de concentrations significatives en zinc.*

Grès et dolomies du Trias en Ardèche : des teneurs atteignant 300 µg/L y ont été mesurées (Barbier et Chery, 1995). Les sols sont ici riches en zinc (>1000 ppm). Une

autre étude à proximité de la mine de l'Argentière (Schmitt et Combes, 1996) a fourni une concentration de 390 µg/L dans une source non polluée. La présence en profondeur de sulfures riches en zinc serait à l'origine de ces teneurs.

Nappe des sables aptiens : d'après l'étude de Bourg *et al.* (1987) dans l'Aube, cette nappe contient une quantité significative de zinc. Un certain nombre de mesures sont comprises entre 200 et 400 µg/L. Le maximum relevé est 417 µg/L. Il existe de plus une légère augmentation saisonnière des teneurs en zinc, parallèlement à une légère diminution du Eh. En effet, la diminution du potentiel d'oxydoréduction induit la solubilisation des oxydes de fer et de manganèse, qui ne peuvent alors plus assurer leur rôle de support du zinc, ainsi libéré.

Alluvions plio-quatrenaires en Alsace : l'étude de Grandarowski (1979) mentionne des anomalies en zinc dans la vallée de la Fecht (2160, 1020, 960 µg/L). L'auteur explique ces occurrences par la présence de minéraux de zinc dans le bassin versant.

Bassin Artois-Picardie : En 1999, un certain nombre de prélèvements ont donné des concentrations comprises entre 100 et 1000 µg/L dans des aquifères de craie. Une valeur de 12 mg/L a même été relevée. Dans l'aquifère 001a (Artois – Pays de Licques), on remarque qu'il existe une relation entre les concentrations en zinc et les nitrates. L'origine du zinc dans cet aquifère est donc très probablement anthropique. Dans l'aquifère 001e, il semble qu'il existe également une corrélation entre zinc et nitrates mais le nombre de points (quatre) est insuffisant pour valider l'hypothèse d'une pollution. Enfin, dans l'aquifère 001f, qui contient également des concentrations significatives en zinc, aucune relation n'apparaît entre zinc et nitrates. Le zinc ne vient donc pas d'une pollution agricole. Une autre source de pollution, notamment industrielle, ne doit toutefois pas être exclue.

La même tendance est observable en 2000. Les aquifères de Craie présentent quelques concentrations significatives en zinc (de 100 à 1200 µg/L). Dans des aquifères calcaires, des concentrations de 690 et 130 µg/l sont signalées.

Bassin Rhône-Méditerranée-Corse : en 2001, quelques points d'eau du réseau qualité de l'AERMC situés dans des aquifères alluvionnaires contiennent une quantité significative de zinc : 111 µg/L dans des alluvions de la Saône, 300 µg/L dans des alluvions du Rhône, et 265 µg/L dans des alluvions du Sègre. Dans ces contextes très exposés aux pressions anthropiques, comme le prouvent les teneurs en nitrates (>10 mg/L), il est difficile d'identifier l'origine (naturelle ou anthropique) de la présence de zinc. Des teneurs significatives sont également observables dans d'autres contextes : 104 µg/L dans des arènes granitiques des Cévennes, et 230 µg/L dans la Craie cénomano-turonienne.

#### **4.4. SYNTHÈSE SUR LES OCCURRENCES NATURELLES EN ÉLÉMENTS TOXIQUES ET INDESIRABLES DANS LES EAUX SOUTERRAINES**

Le Tableau 38 récapitule les plus fortes concentrations naturelles rencontrées dans cette étude.

Le Tableau 39 résume les occurrences en éléments toxiques et indésirables, susceptibles de dépasser les normes AEP, en fonction de la nature de chaque type d'aquifère.

	<i>Elément</i>	<i>Concentration maximale (µg/L)</i>		<i>Norme (directive europ. 03/11/98)</i>	<i>Contexte géologique</i>	<i>Référence</i>
<b>Toxiques</b>	<b>Antimoine</b>	27		5	Sédimentaire (grès+calcaires)	Barbier et Chery (1995)
	<b>Arsenic</b>	6263		10	Calcaires du Bathonien supérieur et du Callovien (Haut-Rhin)	BRGM (1997) R39799
	<b>Cadmium</b>	0.06		5	Karst (Hérault)	Petelet (1998)
	<b>Chrome</b>	France	6.9	50	Molasse à glauconie	Hesske et al. (1997)
		Hors France	300		Alluvions (Arizona)	Robertson (1991)
	<b>Mercure</b>	France	0.06	1	Mio-pliocène des Landes	Ruhard et Bertrand (1993)
		Hors France	6.2		Granite (Floride)	Sidle (1993)
	<b>Nickel</b>	100		20	Craie (Artois-Picardie)	Vallee (1999)
<b>Plomb</b>	<1		10	Schistes, gneiss, granites	Barbier et Chery (1995)	
<b>Sélénium</b>	55		10	Calcaires oxfordiens (Est du Bassin Parisien)	Données 1999 de l'AERM	
<b>Indésirables</b>	<b>Aluminium</b>	-		200	-	-
	<b>Argent</b>	<1		-	-	-
	<b>Baryum</b>	1600		-	Grès du Trias (Ardèche)	Barbier et Chery (1995)
	<b>Bore</b>	>350 000		1000	Guiollot (1978)	
	<b>Cuivre</b>	24		2000	Calcaires riches en Pb	Barbier et Chery (1995)
	<b>Fer</b>	12 840		200	Sables aptiens (Bassin Parisien)	Bourg et al. (1987)
	<b>Fluor</b>	12 000		1 500	Portlandien	Gadalia et Laurendon (1994)
	<b>Manganèse</b>	1328		50	Sables aptiens (Aube)	Bourg et al. (1987)
	<b>Phosphore</b>	150		-	Craie (Artois-Picardie)	Données de l'AEAP et Equilbey et al. (2000)
	<b>Zinc</b>	2160		-	Alluvions plio-quadernaires (Alsace)	Grandarowski (1979)

Remarque : Des concentrations supérieures peuvent exister. Il y a à cela deux raisons principales :

1. La bibliographie utilisée n'est pas exhaustive
2. Ces valeurs sont amenées à évoluer au fur et à mesure de l'acquisition de nouvelles données

**Tableau 38 : concentrations maximales connues (en µg/L) en éléments toxiques et indésirables (d'origine naturelle uniquement). Les minimas sont nuls.**

		Calcaire		Sablo-gréseux		Socle	Volcanisme (a)	Alluvions (b)
		Libre	Captif	Libre	Captif			
<b>Toxiques</b>	<b>As (c)</b>	+	+	-	+	+++	-	+
	<b>Cd</b>	-	-	-	-	-	-	-
	<b>Cr</b>	-	-	-	-	-	(+)	-
	<b>Hg</b>	?	?	?	?	-	?	-
	<b>Ni (d)</b>	-	+	-	++	-	(+)	-
	<b>Pb</b>	-	-	-	-	-	-	-
	<b>Sb</b>	-	-	-	-	+ (e)	?	-
	<b>Se (f)</b>	+	++	+	++	-	-	?
<b>Indésirables</b>	<b>Al (g)</b>	+	-	(+)	-	+++	?	++
	<b>Ag</b>	-	-	-	-	-	-	-
	<b>Ba (h)</b>	+++	+++	+++	+++	+++	+	+
	<b>B (i)</b>	++	+++	++	+++	-	-	++
	<b>Cu</b>	-	-	-	-	+	-	-
	<b>F (h)</b>	++	+++	++	+++	+	-	+
	<b>Fe (j)</b>	-	+++	-	+++	+++	?	+++
	<b>Mn (j)</b>	-	+++	-	+++	+++	?	+++
	<b>P (k)</b>	-	-	-	-	-	-	-
	<b>Zn (k)</b>	-	-	-	-	-	-	-

+++ : pouvant dépasser 10 % des cas, pour tout ou partie (aquifères étendus) des milieux considérés

++ : assez fréquentes

+ : très occasionnelles

- : absentes ou rarissimes

(-) ou (+) : estimation ne découlant pas de mesures disponibles, mais de considérations théoriques sur le comportement des éléments, que ce soit en solution ou dans le milieu géologique.

? : peu ou pas de données valides, théoriques ou d'observation

**Tableau 39 : synthèse des occurrences en éléments toxiques et indésirables, susceptibles de dépasser les normes AEP, en fonction de la nature de l'aquifère. Les lettres entre parenthèses renvoient aux commentaires exposés ci-dessous.**

Commentaires sur le Tableau 39 :

(a) *volcanisme* : estimations fondées non pas sur des mesures faites sur les eaux, mais sur l'absence d'occurrences **minéralogiques** connues dans les aquifères, de minéraux tels que sulfures de As, Zn, Sb, etc. ; ainsi que sur la richesse de certaines roches volcaniques en Cr et Ni.

(b) *alluvions* : peu de mesures directes sont accessibles pour les éléments en traces. Les estimations présentées ici supposent qu'en régime influencé, les eaux vont être en partie issues d'eaux de surface (fleuves ou rivières), et seront donc des mélanges. Par suite, on admet qu'elles manifesteront de façon occasionnelle ou assez fréquente des concentrations élevées, mais atténuées par rapport à celles que l'on rencontrera éventuellement dans les nappes aquifères voisines.

(c) *arsenic*, références : région de Ferrette (Sundgau, Nord-Jura ; rapport R 39799) . Sablo-gréseux : Trias de Lorraine, base des données de l'Agence Rhin-Meuse. Socle cristallin : rapport R 39544. Alluvions : cf. (b).

(d) *nickel* : concentrations élevées dans les parties profondes et/ou dépourvues d'oxygène des aquifères, uniquement. Références : Sablo-gréseux, Bourg 1986 ; calcaires : Vallée 1999, Denis 1999 (in Vallée 1999).

- (e) *Antimoine* : l'origine de la présence de Sb dans les eaux près de gîtes minéraux à antimoine, dans le socle cristallin, n'est pas encore claire : fonds géochimique élevé dans les roches ? pollutions liées aux exploitations ? (rapport R 39544).
- (f) *Sélénium* : estimations fondées sur le rapport R 40114.
- (g) *Aluminium* : cf. le paragraphe consacré à cet élément dans le présent rapport. Concentrations élevées dans les eaux non filtrées, dans les eaux acides (pH < 5), et par conséquent dans le socle cristallin, peut-être aussi le sablo-gréseux.
- (h) Cf. rapport R 40448. La fréquence du baryum dans les calcaires ou grès est en outre attribuée aux occurrences de barytine dans le Trias et à la base du Jurassique. De même pour le fluor (présence de fluorine). On suppose que le baryum dépassera plus facilement la norme de 0,1 mg/l, que le fluor celle de 1,5 mg/l ; ceci à l'exception de l'Ouest de la France où les eaux sont légèrement sulfatées, ce qui inhibe le passage en solution du baryum.
- (i) Présence possible de fortes valeurs en bore dans les roches d'origine marine, comme les calcaires du Jurassique et du Crétacé (craie).
- (j) Présence fréquente de fer et manganèse, à l'exception des aquifères libres, et des parties profondes des aquifères fissurés. Présence plus marquée dans les terrains à eaux acides (grès, cristallin).
- (k) les normes de potabilité pour ces deux éléments sont très élevées, 5 mg/l pour P et 5 mg/l pour Zn.

## 4.5. AUTRES PARAMETRES

### 4.5.1. Strontium

#### a) Généralités

Chimiquement, le strontium s'apparente au calcium auquel il se substitue dans les roches ignées comme dans les carbonates. Dans ces derniers les principaux minéraux du strontium sont la strontianite  $\text{SrCO}_3$  et la célestine  $\text{SrSO}_4$ .

La quantité de strontium dans l'eau est contrôlée par les réactions de dissolution/précipitation, mais aussi par des phénomènes d'adsorption/desorption sur des minéraux argileux ou sur des colloïdes. Les bactéries, seules ou associées à des hydroxydes de fer, seraient également un support pour l'adsorption du strontium à pH acide (Small *et al.*, 1999). Leur capacité d'adsorption serait même bien supérieure à celle des hydroxydes ferriques seuls.

Le strontium n'est source d'aucune contrainte pour les eaux destinées à la consommation humaine. C'est pourquoi, aucun texte réglementaire ne fixe de concentration maximale admissible pour cet élément.

#### b) Concentration dans les eaux souterraines

Le strontium n'étant pas couramment analysé, les données disponibles sont rares. En effet, il ne figure dans aucune liste des éléments à risque, et n'est donc l'objet d'aucune

préoccupation. Mais d'après Hem (1985), la concentration en strontium dans les eaux naturelles (de surface et souterraines) est de l'ordre de 100 µg/L, bien qu'il existe des cas où celle-ci dépasse 1 mg/L. Un maximum de 52 mg/L pour les eaux potables est signalé aux Etats-Unis.

### c) Contexte géologique favorable à la présence de strontium

Les milieux sédimentaires semblent être les contextes les plus favorables à l'occurrence de strontium dans l'eau. C'est en particulier le cas des niveaux évaporitiques, riche en célestine SrSO<sub>4</sub>.

Les filons hydrothermaux, dans lesquels la strontianite est abondante, sont également des milieux privilégiés pour trouver du strontium.

### d) Exemples

En France, les exemples de mesure du strontium sont relativement rares. En voici quand même quelques uns.

- Nappe des sables aptiens : Bourg *et al.* (1987) ont mesuré une teneur moyenne d'environ 200 µg/L avec un maximum de 692 µg/L.

- Alluvions quaternaires sablo-graveleux du Haut-Rhin : une étude de ces formations entre les terrils Amélie et la voie ferrée Strasbourg – Mulhouse a montré que le fonds géochimique était de 100 µg/L pour le strontium (Talbot et Kieffer, 1988).

- Nappes de la région parisienne : la thèse de Carré (1975), entièrement consacrée à la géochimie du strontium dans cette zone, fournit de nombreuses informations sur la répartition des teneurs dans les eaux souterraines. Celles-ci varient entre 0.02 mg/L (Oligocène) et 21.7 mg/l (Lutétien). Le Tableau 40 donne les concentrations moyennes en strontium par aquifère.

<i>Aquifère</i>		<i>Teneur médiane</i>
Oligocène		0.22
Eocène supérieur		0.98
Eocène inférieur et moyen	Lutétien gypseux	11.65
	Lutétien non gypseux	0.4
	Cuisien	0.42
	Yprésien inférieur	10.5
Craie		0.39
Albien		0.62

Tableau 40 : teneurs moyennes en strontium (en mg/L) dans les aquifères de la région parisienne. D'après Carré, 1975.

D'après ces résultats, Carré constate que les teneurs les plus fortes se rencontrent dans les niveaux laguno-continentaux.

Dans chaque aquifère, une campagne d'identification des minéraux contenant du strontium a été menée. La comparaison entre les teneurs en strontium des eaux des nappes et celles des roches encaissantes montrent une excellente concordance. La présence de strontium est donc le plus souvent due au fonds géochimique. C'est en particulier le cas dans les aquifères Oligocène et Eocène inférieur (Lutétien gypseux et Sparnacien) dans lesquels le gypse, et donc la célestine, est abondant. Dans les sables verts de l'Albien, la source de strontium est la glauconie associée à un long temps de séjour.

Dans les aquifères du Trias du bassin du Rhône en amont du lac Léman, Mandia et Parriaux (1990) signalent d'importantes concentrations en strontium (10.37 mg/L en moyenne). Celles-ci ont pour origine la célestine contenue dans des dépôts évaporitiques.

Bassin Seine-Normandie : dans les données 2000 du réseau qualité de l'AESN, figurent des analyses de strontium. Dans certains aquifères, les concentrations sont significatives et recourent les travaux cités ci-dessus (Tableau 41).

<i>Aquifère</i>	<i>Nbre de prélèvements</i>	<i>Minimum</i>	<i>Maximum</i>
Albien	6	0.22	0.763
Alluvions	5	0.446	7.86
Alluv. de la Bassee	4	0.22	0.32
Calc. de Beauce	4	0.07	0.15
Calc. de Brie	6	0.074	0.25
Calc. de Champigny	6	0.132	14.6
Craie	9	0.135	1.14
Cuisien	3	0.736	1.48
Lutétien	3	0.493	37.8

*Tableau 41: teneurs maximales et minimales en strontium (en mg/L) dans certains aquifères du Bassin Seine-Normandie. D'après les données du réseau qualité de l'AESN, 2000.*

Des mesures effectuées par Petelet (1998) dans des sources karstiques du bassin de l'Hérault ont donné des concentrations en strontium significatives (jusqu'à 210 µg/L). Ces teneurs s'expliquent par la présence de célestine.

En Oman, des concentrations anormalement fortes dans un aquifère carbonaté (Tableau 42) associées à la présence de huntite  $Mg_3Ca(CO_3)_4$ , ont été signalées (Stanger et Neal, 1994). Les auteurs observent une forte anti-corrélation entre les teneurs en strontium et en calcium. Ils en déduisent que le strontium se substitue au calcium dans la huntite, et trouvent ici l'explication de l'excès de strontium.

	<i>Moyenne</i>	<i>Minimum</i>	<i>Maximum</i>
<i>Roches ultramafiques</i>	0.33	0.04	1.09
<i>Calc. et dolomites mésozoïques</i>	0.86	0.19	1.46
<i>Calc. paléogènes</i>	2.1	1	2.7

Tableau 42 : concentrations en Sr<sup>2+</sup> (en mg/L) dans des aquifères riches en huntite d'Oman. D'après Stanger et Neal, 1994).

#### 4.5.2. Ammonium

##### a) Généralités

L'ion ammonium NH<sub>4</sub><sup>+</sup> est la forme la plus réduite de l'azote dans les eaux naturelles. Il a la propriété d'être fortement adsorbé sur les surfaces minérales. Il forme également de solides complexes solubles avec certaines espèces métalliques.

Les sources d'azote ammoniacal sont variées :

- Eaux météoriques (0.1 à 2 mg/L)
- Réduction des nitrates par des bactéries autotrophes ou par des éléments métalliques.
- Dégradation de la matière organique

##### b) Toxicité et normes

D'après le décret français 89-3 et la Directive européenne de 1998 relatifs à la qualité des eaux destinées à la consommation humaine, la concentration en ion ammonium ne doit pas dépasser 0.5 mg/L. Cette valeur guide n'est pas fondée sur un risque sanitaire.

##### c) Concentration dans les eaux souterraines

La concentration en ion ammonium est généralement très limitée dans les eaux souterraines (<0.2 mg/L), principalement à cause de sa complexation avec des éléments du sol. La dégradation des nitrates est en fait la source principale d'ammonium. De fortes concentrations sont cependant possibles si les conditions du milieu sont anaérobies (jusqu'à 3 mg/L). La présence d'azote ammoniacal est ainsi caractéristique des nappes captives.

#### 4.5.3. Turbidité et matières en suspension (MES)

##### a) Généralités

Les matières en suspension désignent l'ensemble des particules organiques (débris végétaux...) ou inorganiques (sédiments...) entraînées par les eaux. Leur concentration peut être dosée par filtration ou centrifugation.

La turbidité est liée à la présence dans l'eau de matières en suspension mais renvoie à un concept un peu différent. Elle traduit une réduction de l'intensité lumineuse dans un

liquide, et n'est pas proportionnelle à la concentration de matières en suspension. Elle doit ainsi être considérée comme un effet de ces dernières sur les propriétés physiques de l'eau.

Ces paramètres concernent principalement les aquifères karstiques, et sont particulièrement importants en période de crue.

#### **b) Toxicité et normes**

Une turbidité trop forte protégerait les micro-organismes des effets de désinfection et stimulerait ainsi la croissance bactérienne.

Le décret français 89-3 fixe une valeur limite pour la turbidité de 2 unités Jackson. Cette unité empirique correspond à l'épaisseur d'eau nécessaire pour qu'une croix tracée au fond d'un récipient soit toujours visible. Pour les matières en suspension, une valeur guide de 25 mg/L est avancée. La Directive européenne de 1998 recommande seulement que l'eau soit « acceptable pour les consommateurs » et qu'il n'y ait « aucun changement anormal ». Elle précise tout de même qu'en cas de traitement d'une eau de surface, la turbidité ne doit pas dépasser 1 NTU (Nephelometric Turbidity Units).

### **4.5.4. Oxydabilité**

#### **a) Généralités**

L'oxydabilité est une mesure de la quantité d'oxygène consommée par les matières organiques. Elle s'exprime en mg/L. Elle rend compte indirectement de l'abondance de matière organique dans un milieu.

Le dosage de l'oxydabilité varie selon l'oxydant utilisé. Les plus courants sont le bichromate de potassium et le permanganate de potassium.

#### **b) Oxydabilité des eaux souterraines**

Une oxydabilité de 2 mg/L n'est pas rare dans les eaux naturelles. Dans les eaux souterraines, elle est généralement inférieure à 1 mg/L.

#### **c) Toxicité et normes**

Le décret français 89-3 et la Directive européenne de 1998 recommandent une oxydabilité au permanganate de potassium maximale de 5 mg/L.

#### **4.5.5. Carbone organique total (COT) et carbone organique dissous (COD)**

##### **a) Généralités**

La mesure du COT donne une indication directe de la charge organique de l'eau. Elle comprend le carbone organique particulaire (COP) et le carbone organique dissous (COD). Ce dernier est généralement très supérieur au COP.

Dans les eaux naturelles, la teneur en COT varie de moins de 1 mg/L à 30 mg/L. Les valeurs les plus élevées sont le signe d'une pollution.

##### **b) Toxicité et normes**

L'effet principal de la présence de matière organique dans un milieu est la consommation d'oxygène induite par sa dégradation. Elle est ainsi susceptible de modifier les conditions physico-chimiques du milieu.

Le décret français 89-3 ne fournit aucune indication relative à la teneur maximale admissible en COT ou en COD. Quant à la Directive européenne de 1998, elle recommande seulement qu'il n'y ait « aucun changement anormal ».

## 5. Processus influençant le fonds géochimique des aquifères

Les concentrations en éléments dans les eaux souterraines, n'évoluent pas de façon indépendante les unes des autres. Bien au contraire, elles sont souvent plus ou moins corrélées, ne serait-ce que pour des raisons chimiques ou physiques.

### *Facteurs chimiques*

L'équilibre électrique devant être respecté, toute augmentation d'un cation dans l'eau sera balancée par celle d'un anion, et vice-versa. L'existence de ces corrélations justifie, entre autres, certaines méthodes d'études de la géochimie des eaux, telle que l'ACP (Analyse en Composantes Principales); ou d'une manière plus générale, tous les traitements statistiques (analyses factorielles) fondés sur le calcul de corrélations.

### *Facteurs physiques*

D'autres causes induisent des variations des concentrations en éléments dissous, bien corrélées entre elles : ce sont par exemple des phénomènes de dilution ou de mélange. Pour des eaux de surface, il est ainsi évident qu'une évaporation amène une concentration de l'ensemble des éléments en solution, dont les variations de concentrations se trouvent alors étroitement corrélées.

### *Facteurs géologiques*

Il existe aussi, bien évidemment, des facteurs géologiques, qui résultent en réalité d'une combinaison de facteurs chimiques ou physiques. Toutefois ces combinaisons sont parfois complexes et/ou ne sont pas toujours encore bien comprises, aussi est-il plus simple de parler de facteurs « géologiques ». Ils ont été mis en évidence, parfois de longue date, par l'observation et la pratique de terrain. Parmi les plus importants, on retiendra :

- les phénomènes maritimes liés à la proximité d'eau de mer : biseau salé, eaux saumâtres de bord de mer,
- le confinement (caractère plus ou moins captif) des eaux,
- les drainances, ou mouvement d'eaux entre aquifères,
- les phénomènes de drainage acide

L'objectif de cette partie est donc de fournir les outils servant à mettre en évidence ces derniers mécanismes. En identifiant l'origine d'un paramètre chimique, il sera ainsi possible de le distinguer d'une éventuelle source de pollution. Pour chaque mécanisme, on trouvera :

- un état des connaissances,
- une synthèse des principaux outils permettant d'identifier ces mécanismes,
- des exemples.

## **5.1. MISE EN EVIDENCE DE L'ORIGINE DE LA SALINITE D'UNE EAU SOUTERRAINE**

### **5.1.1. Généralités**

Une eau salée est définie comme une « eau contenant une quantité sensible (...) de sels dissous. Sa concentration minimale en matières dissoutes peut être fixée conventionnellement : en général à 1000 ppm » (Castany et Margat, 1977).

L'origine de la salinité d'un aquifère côtier est multiple :

- Percolation d'eau à travers des éléments salés : dépôts évaporitiques, altération des sols ou des roches de surface, sels apportés par le transport éolien,
- Intrusion d'eaux salées : eau de mer, eaux de surface saumâtres, saumures, eaux connées,
- Concentration en sels dissous par évaporation.

Des cas d'eaux sursalées sont également possibles dans des aquifères non côtiers. L'importante salinité peut alors s'expliquer, soit par la présence de dépôts évaporitiques, dans le cas d'un aquifère sédimentaire, soit par des interactions eau – roche et/ou l'existence d'anciennes saumures, dans le cas de granites profonds.

Pour identifier les mécanismes d'acquisition de la salinité, une approche combinée utilisant l'hydrogéochimie et les isotopes de l'environnement est toujours très utile, en complément des méthodes classiques de l'hydrogéologie et de la géophysique.

Le cycle de l'eau est, en effet, marqué naturellement par des traceurs d'origine atmosphérique, radioactifs tels le tritium et le carbone-14, et par des traceurs stables, tels le deutérium et l'oxygène-18. Un certain nombre de sels dissous dans l'eau peut être également suivi dans leur cycle par l'examen de leur composition isotopique.

Utilisée pour mettre en évidence une participation d'eau de mer à la salinité, une étude chimique et isotopique peut se révéler très utile pour :

- préciser l'origine de la salinité
- déterminer l'âge de la contamination marine (sub-actuelle ou plus ancienne)
- distinguer d'autres apports éventuels (lessivage de sels évaporitiques, apports continentaux,...)
- estimer le pourcentage de participation de l'intrusion marine à la salinité totale
- prévoir la pérennité des paramètres en fonction de l'exploitation de l'aquifère
- évaluer les risques de dégradation de la qualité de l'eau sur le littoral

### **5.1.2. Outils servant à identifier une salinité**

Le paragraphe suivant présente les principaux outils d'identification de l'origine de la salinité dans un aquifère. Ceux-ci sont de deux types : hydrochimie classique (ions majeurs), et isotopes de l'environnement.

### a) Etude hydrochimique

La comparaison entre elles des différentes compositions de fluides en différents points de l'aquifère permet de déterminer l'origine des fluides, de déterminer la distribution des espèces chimiques aux conditions de température de l'aquifère, et de calculer les indices de saturation des eaux vis-à-vis des principaux minéraux qui constituent l'aquifère.

L'origine des fluides peut également être approchée par l'étude des espèces conservées, ne participant pas aux interactions eau – roche, c'est à dire dont la concentration n'est modifiée que par le seul mélange. Chlorures et bromures sont parmi les espèces les mieux conservées, et leur rapport est à la fois un indicateur d'origine et un traceur de mélanges. Le rapport de ces deux espèces, comparé à celui de l'eau de mer actuelle et/ou à celui de l'eau de mer aux différents stades de précipitation des sels, peut être utilisé pour caractériser l'origine du chlore, et donc indirectement l'origine de l'eau et de sa minéralisation. Le Tableau 43 donne les teneurs en brome et en chlore de l'eau de mer, au premier stade d'évaporation et de précipitation de la halite. Il ne s'agit là que d'un exemple car les valeurs du rapport Br/Cl sont variables d'un stade évaporatoire à l'autre.

	<i>Br</i>	<i>Cl</i>	<i>Br/Cl</i>
<i>Eau de mer actuelle</i>	67	19 477	0.0035
<i>Eau de mer évaporée, stade halite commençante</i>	800	184 740	0.0043

Tableau 43 : concentrations en brome et en chlore (en mg/L) dans l'eau de mer actuelle et évaporée au stade halite.

Ainsi, l'interprétation des analyses chimiques privilégiera :

- les teneurs en Cl et en Br (en iode et en bore dans une moindre mesure). Ces ions, dits « conservés » ou ions mobiles, sont idéals pour la mise en évidence de mélanges entre les différents pôles déjà cités précédemment
- les teneurs cationiques : la mesure des ions Na, K, Mg, et Ca est également importante. Les alcalins seront moins perturbés que Ca et Mg en milieu carbonaté. Les teneurs en Sr et Li sont des marqueurs des interactions eau – roche qui peuvent témoigner, dans certains cas, d'un temps de séjour très long de l'eau dans l'aquifère.

Toutes ces teneurs doivent évidemment être corrélées entre elles pour apporter une réponse plus fiable, et corrélées aux compositions isotopiques.

Comme pour l'étude de la composition isotopique de l'eau ou des sels dissous, dans la zone de salinisation de l'aquifère, il est indispensable d'observer la variation dans le temps, en période de recharge et d'étiage (correspondant le plus souvent à une époque d'exploitation intensive de l'aquifère).

D'autre part, pour les puits dont la contamination par une eau salée a été confirmée, la réalisation d'un profil de concentrations chimiques et/ou isotopiques en fonction de la

profondeur peut permettre d'apprécier une stratification éventuelle des eaux, et le sens de la contamination salée.

## **b) Etude isotopique**

Différents isotopes, dont les teneurs évoluent en fonction des conditions environnementales, peuvent être utilisés pour comprendre l'origine de la salinité dans une nappe. Le paragraphe suivant présente chacun de ces isotopes, et leur application dans l'étude d'un aquifère salé. Un complément d'informations sur le comportement de ces isotopes dans l'environnement est donné en annexe 3.

### **- Les isotopes stables de la molécule d'eau :**

Les variations des concentrations en isotopes stables de l'oxygène,  $^{16}\text{O}$  et  $^{18}\text{O}$ , et de l'hydrogène,  $^2\text{H}$  et  $^1\text{H}$ , permettent le plus souvent de définir l'origine marine, météorique ou mixte d'une eau et de caractériser les processus susceptibles de perturber son origine.

Ces mécanismes perturbateurs sont multiples (évaporation, condensation, échanges eau/minéraux,...). Ainsi la composition isotopique des eaux météoriques varie en fonction de paramètres géographiques et paléogéographiques : latitude, altitude, saison, période climatique, continentalité. En revanche, la composition de l'eau marine est constante. C'est la raison pour laquelle l'eau océanique moyenne mondiale ou SMOW (= « Standard Mean Ocean Water ») est utilisée comme référence.

Lorsque la salinité résulte d'un mélange entre une source d'eau salée avec une eau d'origine météorique, les eaux résultantes acquièrent différentes salinités et différentes teneurs en isotopes stables. La composition isotopique de la source d'eau salée est différente de l'eau météorique avant salinisation. En d'autres termes, les valeurs en deutérium et en oxygène-18 sont ensemble et individuellement les meilleures espèces conservées (comme les chlorures), et linéairement corrélées sur une droite de mélange dont les deux pôles sont identifiés par l'eau météorique et la composante eau salée.

Dans le cas d'un accroissement de salinité par concentration de sels par évaporation, la relation entre  $^2\text{H}$  et  $^{18}\text{O}$  des eaux de salinités différentes sont typiques d'un processus d'évaporation, avec une pente déterminée.

Avec ces deux isotopes conjointement mesurés, on peut :

- déterminer l'origine et le mode d'alimentation des aquifères et l'origine de la salinisation
- estimer le pourcentage d'eau de mer dans les prélèvements effectués ou l'absence de contamination
- apprécier les processus d'évaporation

D'autre part, en réalisant un profil en fonction de la profondeur en un point donné, on peut apprécier la stratification éventuelle des eaux.

L'étude des mécanismes de la salinisation nécessite également une observation à l'échelle saisonnière avec un minimum d'acquisition de données en période de recharge et en période d'étiage.

- L'isotope radioactif de la molécule d'eau, le tritium :

Le tritium est un marqueur des événements ; il permet de vérifier la préservation de l'aquifère, de dater la recharge potentielle, d'estimer l'âge de l'intrusion marine, et de détecter la participation d'eaux récentes ou non à la minéralisation de l'aquifère.

- L'isotope radioactif du carbone, le carbone-14 :

Des analyses en  $^{14}\text{C}$  permettent d'estimer le temps de résidence des eaux au sein des aquifères, et d'estimer les vitesses de transit. On peut ainsi tenter de prévoir dans le temps les phénomènes de salinisation.

- Les isotopes du soufre :

Les mesures de l'oxygène-18 de l'eau et du soufre-34 des sulfates dissous peuvent être utilisées pour déterminer l'origine des sulfates.

Les sulfates dissous peuvent avoir plusieurs origines dans le cas de l'étude de la salinisation d'un aquifère :

- origine marine
- lessivage de sels évaporitiques anciens
- oxydation de sulfures (de fer notamment) présents éventuellement dans la matrice de l'aquifère

L'interprétation des teneurs isotopiques des sulfates dissous peut être discutée à l'aide d'un report des données sur un diagramme  $\delta^{34}\text{S}(\text{SO}_4^{2-})$  versus  $\delta^{18}\text{O}(\text{SO}_4^{2-})$ , et sur des diagrammes corrélant  $\delta^{34}\text{S}(\text{SO}_4^{2-})$  ou  $\delta^{18}\text{O}(\text{SO}_4^{2-})$  vis à vis des concentrations en sulfates dissous.

- Les isotopes du strontium :

Le strontium est un marqueur des interactions eau – roche. Lors de leur circulation dans un aquifère, les eaux qui interagissent avec la matrice rocheuse adoptent la signature isotopique de la roche dans le strontium dissous qui reflète ainsi le cheminement de l'eau.

### **c) Application à l'étude de l'origine de la salinité des eaux souterraines**

La connaissance de l'origine de la salinité des eaux souterraines, en terme de prévention, est un élément indispensable aux problèmes de la détérioration de la qualité des eaux.

De nombreuses sources de salinité sont associées à des caractéristiques chimiques et isotopiques qui peuvent être distinguées de celles des eaux météoriques. La signature

isotopique est souvent mieux conservée que la composition chimique qui peut être soumise aux processus d'échanges d'ions, de précipitations,...

L'approche isotopique est notamment très utile dans les zones côtières où la différence de composition chimique entre les différentes sources possibles de salinité est très faible (eau de mer, vapeur marine, lagons ou eaux interstitielles piégées au sein de l'aquifère). Elle permet l'identification des processus.

Les différents schémas proposés ci-dessous résument les différents mécanismes, et comment la géochimie isotopique permet de les distinguer.

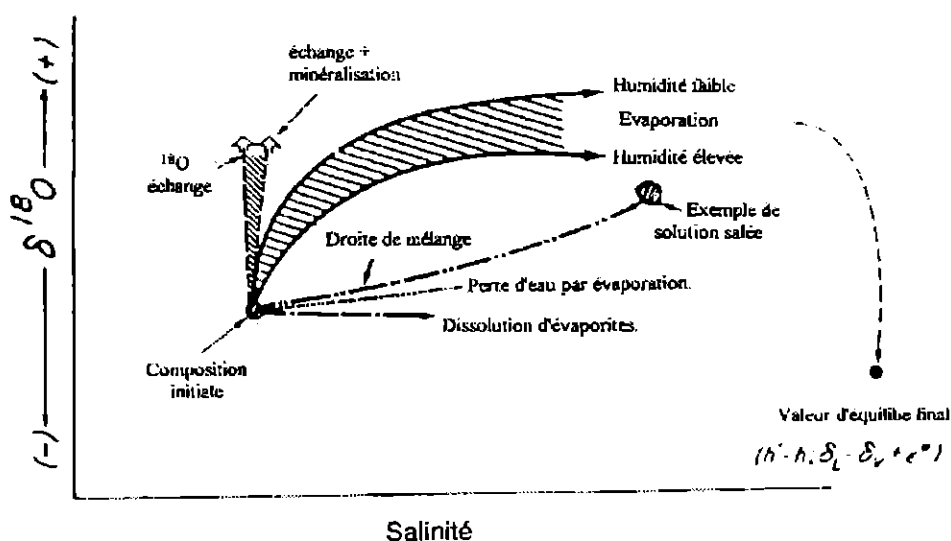


Figure 43 : variations de la composition isotopique de l'eau, associées aux différents processus de salinisation. Diagramme  $\delta^{18}O$  versus salinité (D'après Gat, 1981).

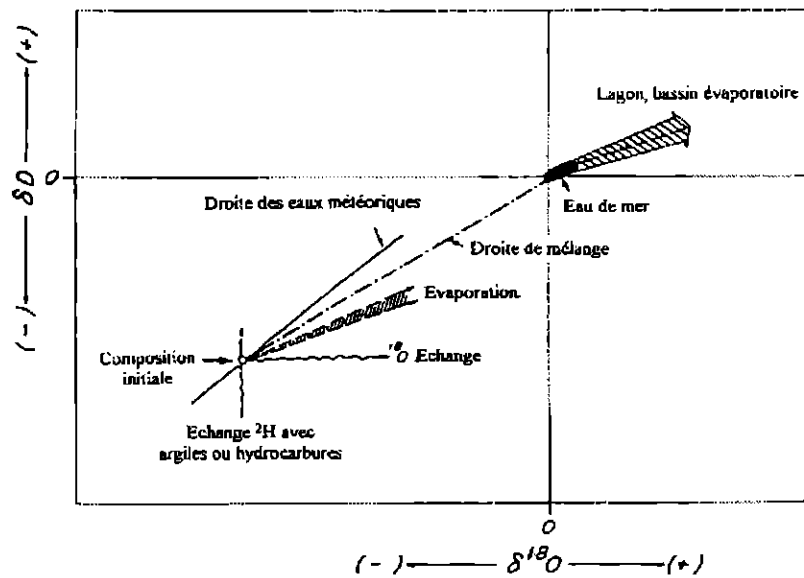


Figure 44 : variations de la composition isotopique de l'eau, associées aux différents processus de salinisation. Diagramme  $\delta D$  versus  $\delta^{18}O$  (D'après Gat, 1981).

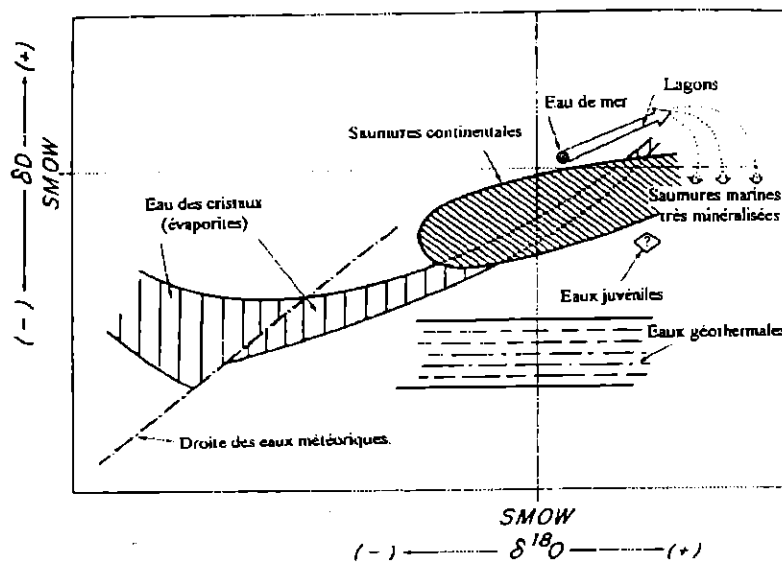


Figure 45 : composition isotopique de sources d'eaux minéralisées. D'après Gat, 1981.

### 5.1.3. Exemples d'aquifères côtiers contaminés par des eaux salées

#### a) La nappe Eocène de l'estuaire de la Gironde

Des analyses chimiques et isotopiques (Platel *et al.*, 1999) ont permis d'identifier l'origine de la salinité dans cet aquifère, et de trancher entre les hypothèses suivantes :

- invasion de l'eau de l'estuaire,
- invasion d'eau de mer actuelle,
- salinité acquise par la présence d'une eau salée ancienne piégée dans les terrains sableux liée à la transgression flandrienne (niveau du bri).

Isotopes stables de l'eau : la Figure 46 représente les résultats sur un diagramme  $\delta^2\text{H}$  versus  $\delta^{18}\text{O}$ . Les points représentatifs des piézomètres s'alignent sur la droite météorique des précipitations d'origine océanique à l'échelle mondiale. La composition isotopique des eaux captées dans ces piézomètres semble très proche de la composition isotopique de la fonction d'entrée sur la zone d'étude. L'origine des eaux est majoritairement météorique. La composition isotopique de l'eau n'a pas été modifiée lors de la circulation en profondeur. Il n'y a pas eu échange entre l'oxygène des eaux d'infiltration et l'oxygène des minéraux des roches traversées au cours du transfert.

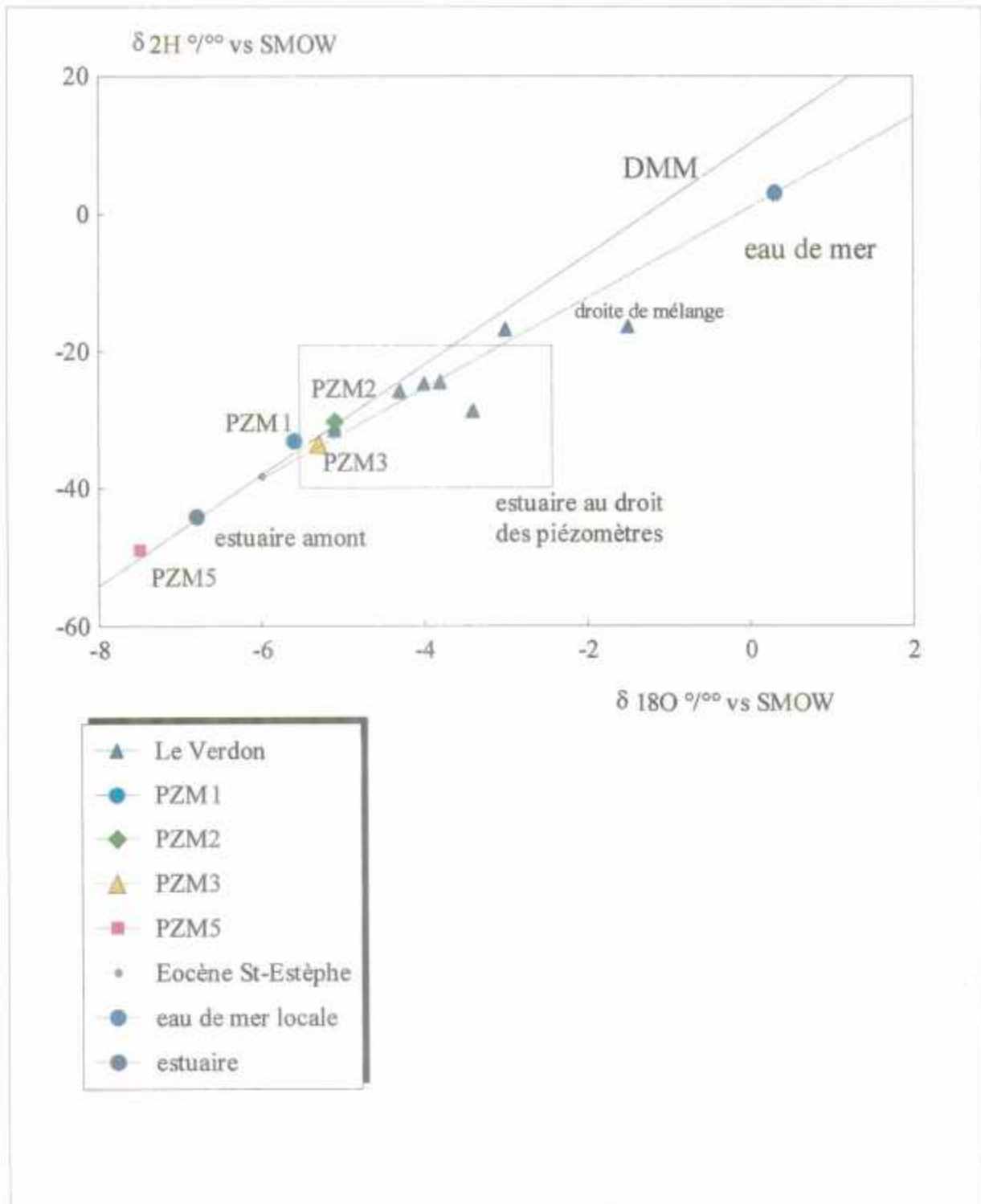


Figure 46 : diagramme  $\delta^2\text{H}$  versus  $\delta^{18}\text{O}$  dans les eaux de l'Eocène moyen de l'estuaire de la Gironde. D'après Platel et al., 1999.

Analyses chimiques : sur des diagrammes Cl versus Na (Figure 47) et Cl versus  $\text{SO}_4$ , les points s'alignent sur des droites de mélange entre un pôle peu minéralisé Eocène et le pôle eau de mer.

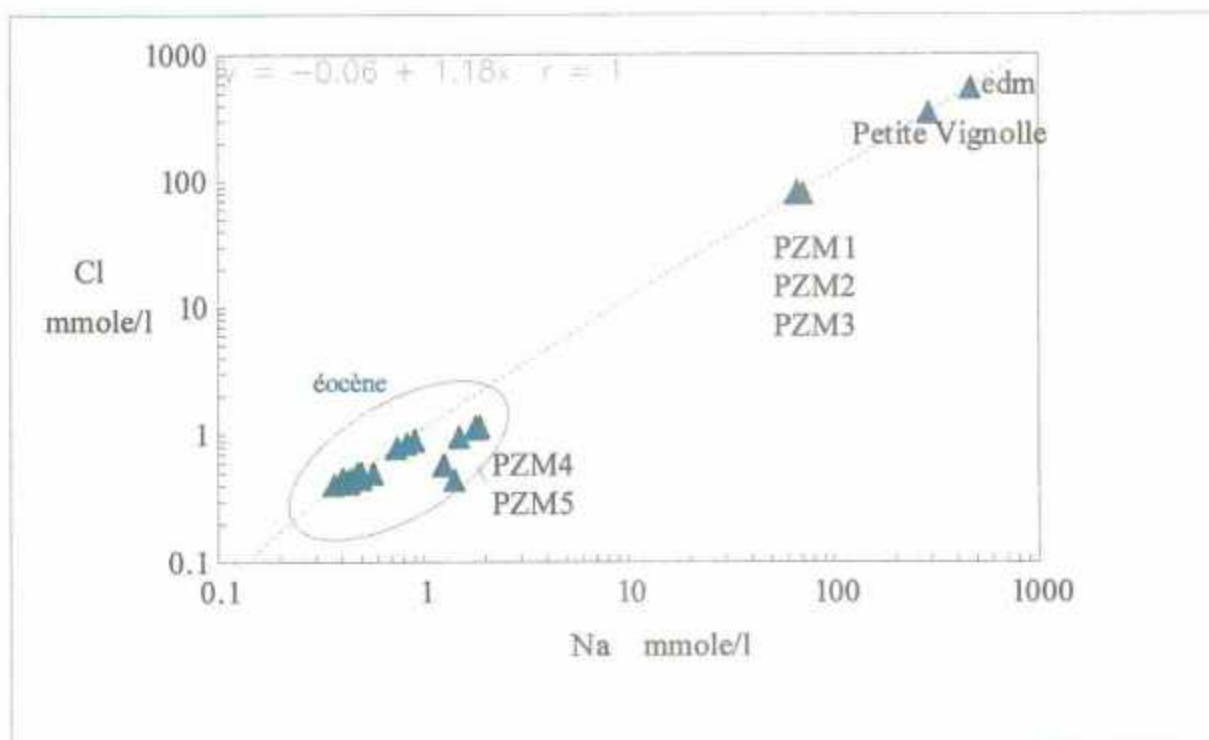


Figure 47 : diagramme Cl versus Na des eaux de l'Eocène moyen dans l'estuaire de la Gironde. D'après Platel et al., 1999.

D'après l'analyse des concentrations en calcium et en magnésium, les eaux acquièrent leur minéralisation au contact des calcaires de l'Eocène, peu dolomitiques. La sursaturation par rapport à la dolomite est liée à une forte teneur en magnésium qui existe également dans l'eau de mer.

Isotopes des sulfates : d'après un diagramme  $\delta^{34}\text{S}(\text{SO}_4)$  versus  $\delta^{18}\text{O}(\text{SO}_4)$  (Figure 48), les sulfates n'ont pas une origine marine actuelle. Ils témoignent d'une réduction de sulfates au sein des piézomètres. Cette observation est à relier avec le milieu réducteur, mis en évidence par des teneurs en Fer et en Mn assez élevées, et peu d'oxygène dissous. Afin de vérifier cette hypothèse, il serait utile de vérifier sur le terrain la présence éventuelle de sulfures.

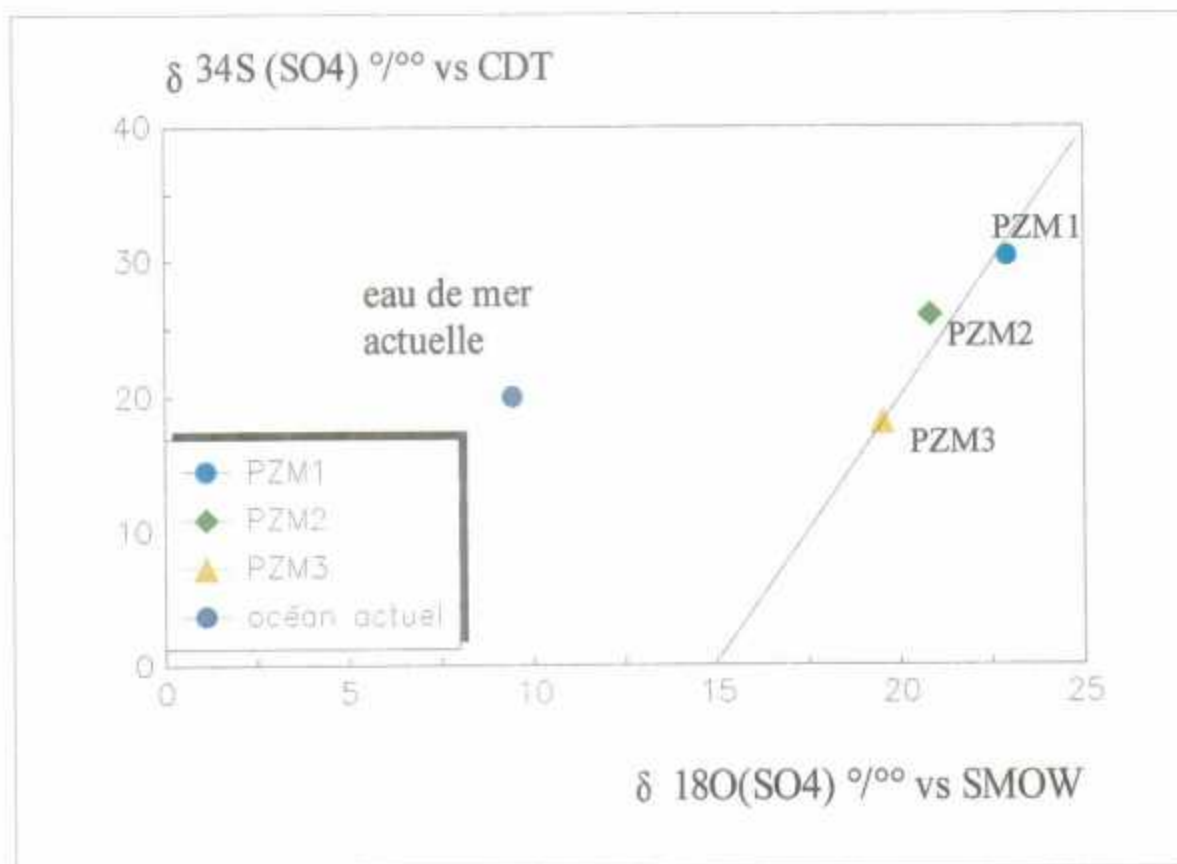


Figure 48 : diagramme  $\delta^{34}\text{S}(\text{SO}_4)$  versus  $\delta^{18}\text{O}(\text{SO}_4)$  des eaux de l'Eocène moyen dans l'estuaire de la Gironde. D'après Platel et al., 1999.

Isotopes du strontium : cf. annexe 3, § 1.2.

Conclusions : l'origine de la salinité est différente selon les piézomètres :

L'eau des piézomètres PZM4, PZM5 reflète une origine météorique non modifiée par un éventuel mélange avec un fluide d'une autre origine. La salinité peut être expliquée uniquement par circulation des eaux de pluie au contact de l'aquifère Eocène. Les teneurs en chlorures témoignent de valeurs identiques à celles mesurées dans les pluies de la zone de recharge. Les eaux de PZM5 (et vraisemblablement PZM4) sont dépourvues de tritium, et donc témoignent d'une recharge anté-1952.

L'eau des piézomètres PZM1, PZM2 reflète un mélange entre des eaux présentes au sein de l'aquifère Eocène et une eau issue de l'estuaire.

#### b) Autres cas d'aquifères littoraux enrichis en sels

Marais breton : des études ont permis d'identifier l'origine de la salinité des eaux souterraines dans ce secteur (Moreau, 1993; Matray et Chery, 1995). Les résultats montrent que les échantillons prélevés sur l'île de Noirmoutier et sur la commune de Bouin ont une origine marine actuelle. Un point d'eau situé plus loin des côtes, à Machecoul, présente une origine météorique.

Nappe de la Crau : vers 12-14 mètres de profondeur, les eaux de la nappe sont en contact avec un biseau salé. L'eau de la partie profonde du biseau serait une eau de mer ancienne piégée dans les sédiments (Vuillaume, 1970 ; Merlivat et Vuillaume, 1970).

Nappes d'eaux souterraines de la Pointe de la Grave : la salinité de ces eaux serait issue d'un mélange, plus ou moins important selon les forages, entre un pôle météorique et un pôle marin (Chery, 1993a ; BRGM R 38074, 1994). Ce dernier pôle correspondrait à une eau de mer ancienne, comme en témoigne l'absence de tritium dans certains points d'eau.

Nappe alluviale de la basse vallée du Var : dans leur étude de cet aquifère captif holocène, Guglielmi et Prieur (1997) ont localisé des résurgences sous-marines de cette nappe, et ont identifié l'existence d'un biseau salé.

#### **5.1.4. Exemple d'eaux souterraines salées dans des granites profonds**

Beaucaire *et al.* (1999) ont étudié l'origine de la salinité dans les eaux souterraines des granites hercyniens de la région de la mine de Chardon (S-E du Massif Armoricain). Ces eaux sont particulièrement riches en ions Cl<sup>-</sup>. A partir de l'analyse des ions majeurs et mineurs, les auteurs mettent en évidence l'influence concomitante de deux processus : un mélange entre des eaux riches en chlore et des eaux d'origine météorique, et des interactions eau – roche (silicates). Puis, grâce à l'étude des halogènes, des isotopes stables, et des sulfates dissous, ils ont montré que les solutions mises en évidence avaient une origine marine. Les échantillons d'eau prélevés se répartiraient ainsi entre un pôle profond et fortement minéralisé constitué d'une saumure marine primaire, et un pôle de surface peu minéralisé.

#### **5.1.5. Synthèse des méthodes d'étude de la salinité d'un aquifère**

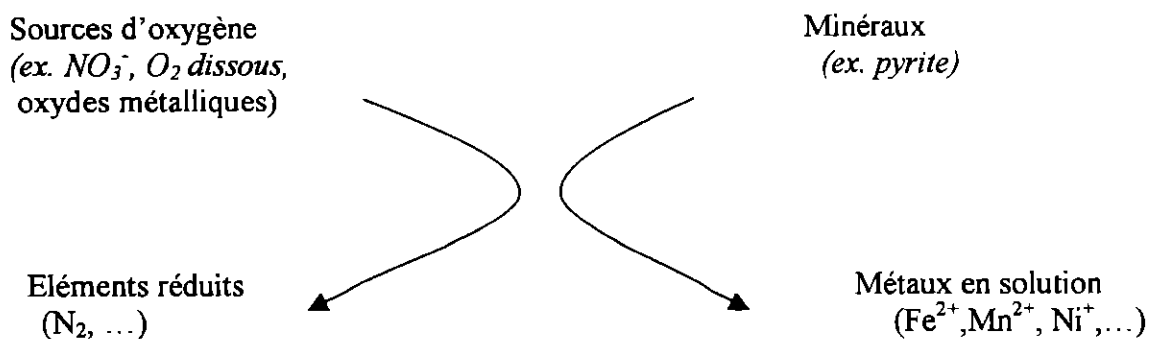
Le Tableau 44 présente l'ensemble des outils mis à disposition pour étudier la salinité d'un aquifère.

		<i>OUTILS</i>	<i>APPLICATIONS</i>
<i>Chimie classique</i>		Cl, Br	Identifier des mélanges
		Cations (Na, K, Mg)	Déterminer l'origine d'une eau
		Sr, Li	Evaluer les interactions eau – roche, estimer le temps de séjour de l'eau dans l'aquifère
<i>Isotopes</i>	<i>Stables</i>	Eau ( $^{18}\text{O}$ , $^2\text{H}$ )	Déterminer l'origine d'une eau (marine, météorique, mixte), calculer la participation de chaque pôle (%), identifier d'éventuelles modifications (évaporation, ...)
		Sulfates dissous ( $^{18}\text{O}$ , $^{34}\text{S}$ )	Déterminer l'origine des sulfates (marine, lessivage de sels évaporitiques anciens, oxydation de sulfures), identifier certains processus (oxydation, réduction bactérienne, précipitation de minéraux sulfatés, dissolution d'évaporites, ...)
		$^{11}\text{B}$ , $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	Interactions eau - roche
	<i>Radioactifs</i>	$^3\text{H}$	Déterminer l'âge d'une intrusion marine, identifier une alimentation par des eaux anciennes, dater la recharge, vérifier la préservation d'un aquifère
		$^{14}\text{C}$	Déterminer l'âge d'une intrusion marine, calculer les vitesses de transfert

Tableau 44 : résumé des principaux outils disponibles pour l'analyse de la salinité d'un aquifère.

## 5.2. IMPACT DU CONFINEMENT D'UNE EAU

Lorsqu'une nappe devient captive, les conditions d'oxydoréduction du milieu sont modifiées, si bien que ce dernier passe d'un état oxydé à un état réducteur. Un tel changement s'accompagne de réactions chimiques dont les principales sont la consommation des sources d'oxygène ( $\text{O}_2$  dissous, nitrates, oxydes, ...) et l'oxydation de certains minéraux. Autrement dit, il existe un couplage entre des réactions de réduction et d'oxydation comme le montre la figure suivante :



Il est donc indispensable, pour prévoir l'évolution du fonds géochimique d'une nappe au moment de sa mise en captivité, d'identifier les réactions induites par le confinement. Pour chaque type de réaction (dénitrification et mise en solution d'éléments métalliques), l'exposé suivant présente, après un rappel des mécanismes mis en jeu, les principaux outils disponibles pour mettre en évidence ces phénomènes.

### **5.2.1. Dénitrification**

Face à un aquifère dont la teneur en nitrates diminue (dans le temps ou dans l'espace), plusieurs hypothèses peuvent être formulées :

- La nappe reçoit une eau plus ancienne, n'ayant jamais contenu de nitrates. Cet effet de mélange induit une dilution de la teneur en nitrates. C'est le cas des calcaires d'âge Eocène dans le Bassin Parisien (Simon, 1986). Au passage nappe libre - nappe captive des aquifères des Calcaires de Champigny et de Brie, la teneur en nitrates bascule de plus de 50 mg/L à environ 20 mg/L. Cette dernière concentration est le résultat d'un mélange entre des eaux peu chargées (du fait de la captivité) et des eaux contaminées provenant des niveaux supérieurs.
- Il y a assimilation des nitrates par la végétation (dans le cas de nappes peu profondes). Simon (1986) a mis en évidence ce phénomène dans la nappe alluviale de l'Ain, dont la concentration en nitrates diminue après passage sous un bois.
- Les nitrates sont consommés par dénitrification.

Pour élucider le problème de l'origine d'une baisse de la teneur en nitrates, plusieurs types d'outils sont à disposition :

- Suivi des paramètres physico-chimiques (Eh, teneur en fer, en oxygène dissous, en N<sub>2</sub>, en N<sub>2</sub>O ...)
- Isotopes stables de l'azote (<sup>15</sup>N) et de l'oxygène (<sup>18</sup>O) : ils permettent de mettre en évidence une dénitrification, un mélange entre deux eaux de compositions isotopiques différentes (Figure 49) ou encore une assimilation par les végétaux. Ce dernier cas est marqué par l'absence d'enrichissement en isotopes lourds de l'azote des nitrates.
- Isotopes radioactifs (tritium et <sup>14</sup>C) : en permettant la datation des eaux, ils servent à identifier des mélanges d'eaux d'âges différents, et donc d'aquifères différents.

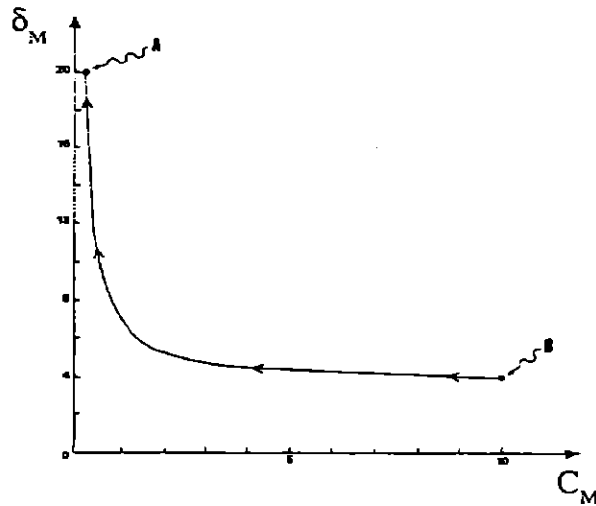


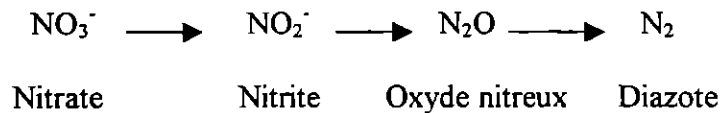
Figure 49 : évolution de la composition isotopique au cours du mélange progressif de deux eaux de concentrations et de compositions isotopiques différentes (A et B). D'après Simon, 1986.

L'exposé suivant s'intéresse plus particulièrement aux processus de dénitrification naturelle. Après un rappel des mécanismes mis en jeu lors de ce phénomène, les outils nécessaires à son identification seront présentés.

#### a) Généralités

Dans ce paragraphe, de nombreuses informations sont issues de la thèse de Simon (1986).

La dénitrification est l'étape du cycle de l'azote au cours de laquelle les ions nitrates sont réduits par des processus biochimiques selon les étapes suivantes :



Les processus impliqués dans cette réaction sont à la fois chimiques et biologiques. Ils peuvent exister indépendamment, mais agissent le plus souvent ensemble.

##### - Processus chimiques :

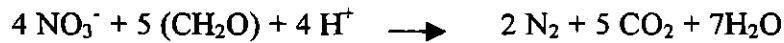
Ils ont généralement lieu en milieu acide et surtout anoxique, et nécessitent la présence d'agents réducteurs à potentiel bas (<350 mV) comme le fer, le soufre, ou le manganèse.

A pH basique, l'hydroxyde ferreux est capable de réduire  $\text{NO}_3^-$  en  $\text{NO}$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ , et  $\text{N}_2$ .

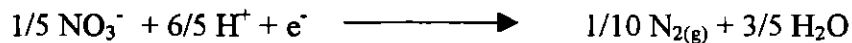
Il a également été démontré que la réduction de l'ion nitrate en ion ammonium  $\text{NH}_4^+$  nécessitait la présence de catalyseurs comme  $\text{Cu}^{2+}$  ou  $\text{Ag}^+$ .

- Processus biologiques :

Dans ce cas, la dénitrification est une réduction des nitrates en azote gazeux  $N_2$  ou  $N_2O$  grâce à l'intervention de micro-organismes bactériens anaérobies facultatifs qui jouent un rôle de catalyseur.

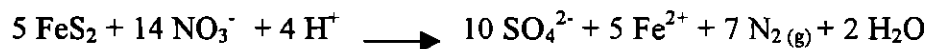


La dénitrification est une demi réaction redox à laquelle correspond un potentiel d'oxydoréduction de 746 mV à pH=7. Cette demi réaction s'écrit :



Elle est couplée à une autre demi réaction faisant intervenir un élément réducteur. Celui-ci est soit la matière organique (dénitrification hétérotrophe), soit un composé minéral réduit (dénitrification autotrophe) comme, par exemple, le sulfure de fer.

Les réactions finales s'écrivent alors :



Le fer et les sulfates mis en solution par dénitrification autotrophe précipiteraient sous forme d'hydroxydes (BRGM R39357).

Dans un milieu confiné contenant un excès de carbone organique, les réactions d'oxydoréduction se succèdent selon la séquence figurée dans le Tableau 45.

REDUCTION	$\Delta G^\circ$ (kcal.mole <sup>-1</sup> )	Eh(w) (mV)	pe <sup>o</sup> (w)
(A) $1/4O_2 + H^+ + e^- = 1/2H_2O$	- 28,35	813	13,75
(B) $1/5NO_3^- + 6/5H^+ + e^- = 1/10N_2 + 3/5H_2O$	- 28,73	746	12,65
(C) $1/2MnO_2 + 2H^+ + e^- = 1/2Mn^{2+} + H_2O$	- 28,24	396	6,71
(D) $1/8NO_3^- + 5/4H^+ + e^- = 1/8NH_4^+ + 3/8H_2O$	- 20,32	363	6,15
(E) $Fe(OH)_3 + 3H^+ + e^- = Fe^{2+} + 3H_2O$	- 24,37	- 185	- 3,14
(F) $1/8 SO_4^{2-} + 9/8H^+ + e^- = 1/8HS^- + 1/2H_2O$	- 5,80	- 214	- 3,75
(G) $1/8CO_2 + H^+ + e^- = 1/8CH_4 + 1/4H_2O$	- 3,91	- 244	- 4,13
OKYDATION			
(2) $1/4CH_2O + 1/4H_2O = 1/4CO_2 + H^+ + e^-$	- 1,64	- 484	- 8,20
PROCESSUS REDOX		$\Delta G^\circ(w)^a$	
Respiration aérobie (2)+(A) : $CH_2O + O_2 = CO_2 + H_2O$		- 120,0 (6)	
Dénitrification (2)+(B) : $CH_2O + 4/5NO_3^- + 4/5H^+ = CO_2 + 2/5N_2 + 7/5H_2O$		- 113,9 (4)	
Réduction de Mn(IV) (2)+(C) : $CH_2O + 2MnO_2 + 4H^+ = 2Mn^{2+} + 3H_2O + CO_2$		- 81,3 (7)	
Réduction de Fe(III) (2)+(E) : $CH_2O + 4Fe(OH)_3 + 8H^+ = 4Fe^{2+} + 11H_2O + CO_2$		- 27,7 (8)	
Réduction des sulfates (2)+(F) : $CH_2O + 1/2SO_4^{2-} + 1/2H^+ = 1/2HS^- + H_2O + CO_2$		- 25,0 (9)	
Fermentation méthanique (2)+(G) : $CH_2O + 1/2CO_2 = 1/2CH_4 + CO_2$		- 22,2 (10)	

a  $\Delta G^\circ(w) = \Delta G^\circ - RT \ln [H^+] P$ , avec  $[H^+] = 10^{-7}$  mole.l<sup>-1</sup>  
et p = coefficient stoechiométrique de  $[H^+]$

Tableau 45 : séquences des processus redox dans un aquifère clos, contenant initialement de la matière organique et diverses espèces oxydées, dissoutes ou minérales (d'après Stumm et Morgan, 1981 et Champ et al., 1979 dans Simon, 1986).

On remarquera que la réaction de dénitrification se situe juste après la respiration. Autrement dit, lorsque la teneur en oxygène du milieu n'est plus suffisante, les micro-

organismes utilisent l'oxygène des nitrates pour assurer les réactions d'oxydation et produire suffisamment d'énergie.

Cette séquence est évidemment applicable aux aquifères captifs. Mariotti (1986) donne une autre représentation de cette séquence (Figure 50).

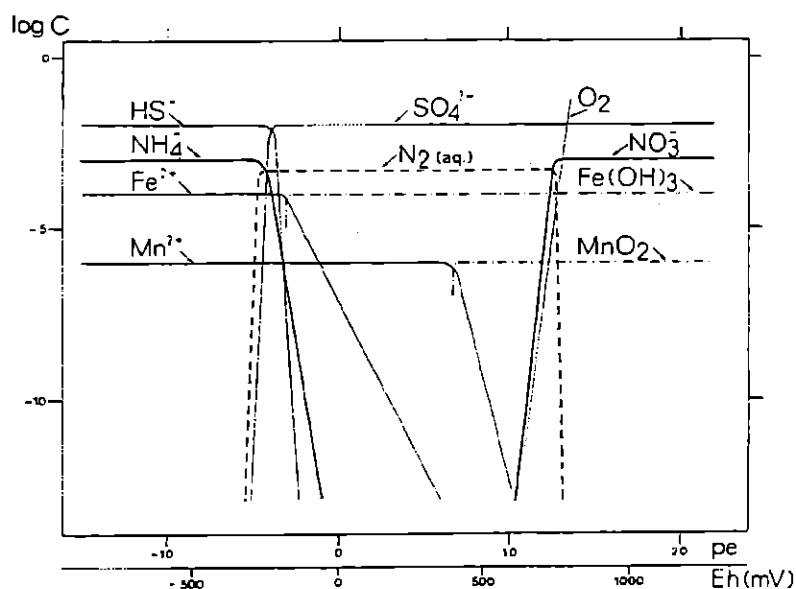


Figure 50 : diagramme logarithme de la concentration versus Eh représentant la séquence de demi-réactions redox d'un aquifère captif (pH=7; concentration totale=10<sup>-3</sup>M; S=10<sup>-2</sup>M; Fe=10<sup>-4</sup>M; Mn=10<sup>-6</sup>M). D'après Mariotti, 1986.

Comme le suggèrent Champ *et al.* (1979), l'écoulement d'une nappe peut être subdivisé en trois zones successives correspondant à des états d'oxydoréduction différents. La mobilité et la concentration des éléments varient d'une zone à l'autre. Ces zones sont :

- Zone O<sub>2</sub>/NO<sub>3</sub><sup>-</sup> : oxydante. Les éléments mobiles sont les oxyanions à valence élevée : N, S, U, Cr
- Zone Fe-Mn : réductrice. Dans cette zone, certains métaux de transition peuvent apparaître : Zn, Co, Ni, Cu.
- Zone Sulfures : très réductrice. Les bactéries sulfato-réductrices y prolifèrent. Un certain nombre d'éléments sont insolubles car ils précipitent sous forme de sulfures métalliques. Ce sont essentiellement : Fe, Mn, Co, Cr, Ni, Cu, et As.

Finalement, la dénitrification est un phénomène complexe, mais courant, faisant intervenir un grand nombre de paramètres physico-chimiques et biologiques : teneur en O<sub>2</sub> dissous, température, pH, Eh, concentration en éléments réducteurs (carbone organique, fer ferreux, sulfures, ...) en présence ou non de bactéries dénitrifiantes.

Certains travaux ont cependant montré que ces paramètres ne sont pas toujours suffisants pour qu'il y ait dénitrification. Ainsi, après avoir comparé deux aquifères captifs (Craie du Nord et calcaires de Champigny), et montré que des processus de

dénitrification avaient lieu dans la craie et pas dans les calcaires, Simon (1986) suggère l'influence des deux facteurs suivants :

- La vitesse d'écoulement de la nappe : il semblerait qu'une circulation trop rapide empêche le bon déroulement des processus de dénitrification. Le développement de la flore bactérienne dénitrifiante nécessiterait des temps de contact longs avec l'eau.
- La lithologie : selon la nature de l'aquifère, le nombre de sites de fixation pour les bactéries varie. Un milieu plus poreux, comme la craie, serait ainsi plus favorable à la prolifération bactérienne.

La lithologie a également d'autres conséquences. Par exemple, dans un aquifère de socle, il faudra tenir compte des effets de dilution que peuvent induire les discontinuités (cf. l'exemple du Massif Armoricaïn de Landreau et Mariotti, 1989, dans le paragraphe 5.2.1.c).

### **b) Comment mettre en évidence une dénitrification ?**

Le présent paragraphe propose une synthèse des outils disponibles pour identifier une dénitrification. Les informations sont principalement issues de Mariotti (1986), qui distingue trois types de méthodes d'identification de la dénitrification :

#### **- Les méthodes hydrogéochimiques :**

Il s'agit de caractériser l'état de la nappe (oxydé ou confiné) à partir des variations de concentration de certains éléments chimiques comme l'oxygène dissous,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ , ou  $\text{S}^{2-}$ . Autrement dit, il convient de suivre le gradient de potentiel redox et les réactions que ses changements induisent (Figure 50, Tableau 45).

La réaction de dénitrification, dans un aquifère captif contenant les formes minérales nécessaires, a lieu entre la disparition de l'oxygène dissous et l'apparition des ions  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Mn}^{2+}$  (Figure 50, Tableau 45). Cette séquence est marquée par la modification de paramètres physico-chimiques autres que les nitrates : (a) diminution de la teneur en carbone organique dissous (COD) ; (b) augmentation du pH ; (c) augmentation de l'alcalinité en fonction de l'apparition de  $\text{CO}_2$  dans le milieu ; (d) diminution du  $\delta^{13}\text{C}$  du carbone inorganique dissous (CID) total, car le  $\text{CO}_2$  produit provient de l'oxydation de la matière organique, et est donc appauvri par rapport au CID présent originellement dans le milieu.

Si ces paramètres sont des indicateurs de l'évolution de la séquence des processus redox, ils ne sont pas pour autant le seul résultat des changements du Eh. D'autres facteurs sont susceptibles de les influencer. Ainsi, le pH et le CID sont soumis à d'autres réactions comme l'hydrolyse, l'échange d'ions, la dissolution d'oxydes, d'hydroxydes, ou en carbonates de fer ou de manganèse.

Outre le suivi qualitatif des réactions, le potentiel redox permet une évaluation semi-quantitative des espèces en présence. C'est ainsi que Champs *et al.* (1979) définissent, dans l'aquifère, trois zones successives dans lesquelles la concentration et la mobilité de certaines espèces varient (cf. § 5.2.1.a).

Les travaux de Edmunds (1973, 1976) et de Edmunds et Walton (1983) illustrent bien cette méthode. Ils sont exposés dans le paragraphe 5.2.1.c.

Mais Mariotti (1986) rajoute que cette méthode a des limites. Utilisée seule, elle peut conduire à identifier une dénitrification là où il n'y en a pas. Car, comme nous l'avons déjà évoqué, une diminution de la teneur en nitrates peut avoir des origines différentes. Une illustration de ce problème est donnée dans le paragraphe 5.2.1.c (Edmunds *et al.*, 1982).

Finalement, le modèle séquentiel d'évolution redox en système clos s'avère utile pour identifier une dénitrification, mais rencontre certaines limites que seule une étude approfondie, utilisant d'autres outils, permet de dépasser.

- Les méthodes basées sur la sursaturation en azote moléculaire dissous :

Sachant que le produit final de la dénitrification est l'azote gazeux  $N_2$ , sa mesure peut permettre de montrer si il y a eu ou non dénitrification. Cette idée a été développée par Heaton (1981), et Heaton et Vogel (1981). Afin d'identifier un excès de diazote (signe de dénitrification), ces auteurs proposent de suivre simultanément les teneurs en  $N_2$  et en argon. Le caractère inerte de l'argon explique qu'il serve de référence. Sur un graphique  $N_2$  versus Ar (Figure 51), on peut tracer la droite W.E.A. (= 'Water in Equilibrium with Atmosphere') représentant les teneurs en azote et en argon d'une eau en équilibre avec l'atmosphère, en fonction de la température d'équilibration. En pratique, les eaux souterraines en équilibre avec l'atmosphère ne s'alignent pas toujours sur cette droite. Dans une étude menée sur des aquifères d'Afrique du Sud, Heaton et Vogel observent systématiquement un excès d'argon et de diazote. Les points s'alignent sur une droite dont le rapport  $N_2/Ar$  est identique à celui de l'air (Figure 51). Cet enrichissement est le résultat de la percolation de bulles d'air dans la zone non saturée, qui, lorsqu'elles atteignent la nappe, se dissolvent. Elles contaminent ainsi l'aquifère avec de l'azote et de l'argon dont la teneur est celle de l'atmosphère. Les auteurs parlent d'« extra-air » ou « excess-air ».

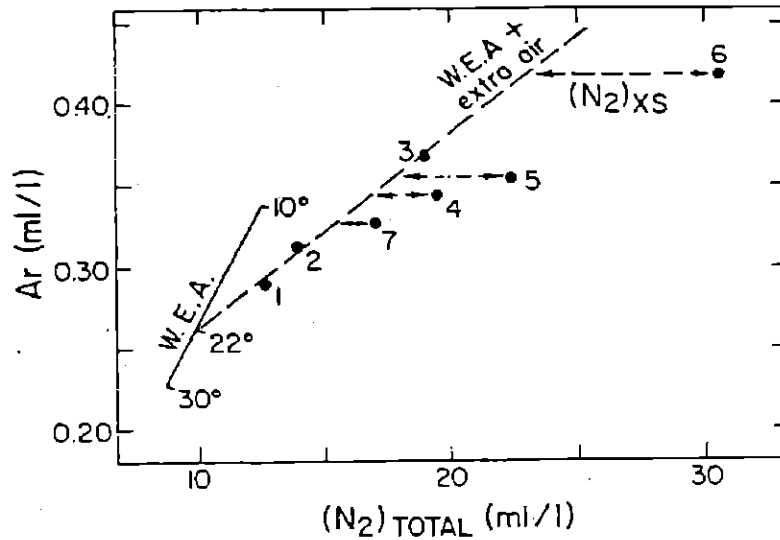


Figure 51 : diagramme argon - azote dans un aquifère confiné et artésien du désert du Kalahari. (WEA=Water in Equilibrium with Atmosphere ; (N<sub>2</sub>)xs= azote en excès). D'après Vogel *et al.* (1981) dans Mariotti (1986).

Dans un aquifère confiné et artésien du Kalahari, Vogel *et al.* (1981) mesurent des points enrichis en azote (Figure 52). Les datations au <sup>14</sup>C montrent une augmentation de l'âge de l'eau au fur et à mesure de son écoulement dans la nappe pour atteindre un maximum de 27 000 ans BP. Parallèlement, les teneurs en nitrates et en O<sub>2</sub> dissous diminuent. L'augmentation de l'excès d'azote avec le vieillissement des eaux et la diminution des nitrates suggèrent que le N<sub>2</sub> ait été produit par dénitrification. Enfin, avec cette interprétation, le bilan de l'azote n'est pas nul. La quantité de diazote produit est inférieure à la quantité initiale. Mais ce bilan est fondée sur l'hypothèse d'un système clos. Or une nappe n'est jamais totalement isolée, et des échanges gazeux sont possibles. La prise en compte du gaz N<sub>2</sub>O pourrait permettre de rééquilibrer le bilan.

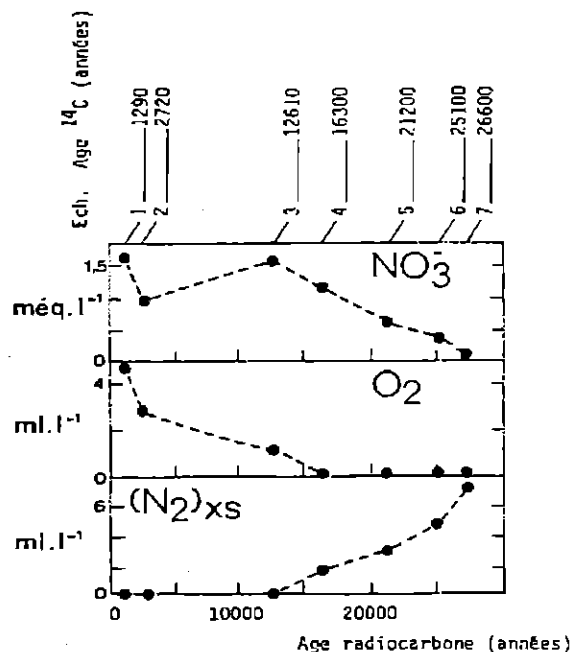


Figure 52 : variations des teneurs en nitrates, oxygène dissous et azote en excès dans un aquifère du désert du Kalahari, en fonction de l'âge <sup>14</sup>C de l'eau. D'après Vogel et al., 1981, dans Mariotti, 1986.

Si cette méthode est assez convaincante, elle présente toutefois certains inconvénients. D'un point de vue technique, l'échantillonnage est très délicat car il ne doit y avoir aucun échange avec l'atmosphère. Ensuite, l'analyse des échantillons est elle aussi un exercice difficile. Enfin, elle nécessite une très bonne connaissance des conditions d'infiltration du milieu étudié et du contexte hydrogéologique.

- Les méthodes isotopiques :

Dès la première étape de la dénitrification qui transforme NO<sub>3</sub><sup>-</sup> en NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, il existe un fractionnement isotopique qui enrichit en isotopes lourds la fraction de nitrates résiduelle au détriment des nitrites formés, appauvris en isotopes lourds. Au final, le δ<sup>15</sup>N du diazote N<sub>2</sub> produit par dénitrification est inférieur au δ<sup>15</sup>N initial, tandis que la composition isotopique des nitrates NO<sub>3</sub><sup>-</sup> augmente au fur et à mesure de leur consommation. La Figure 53 montre bien ces tendances.

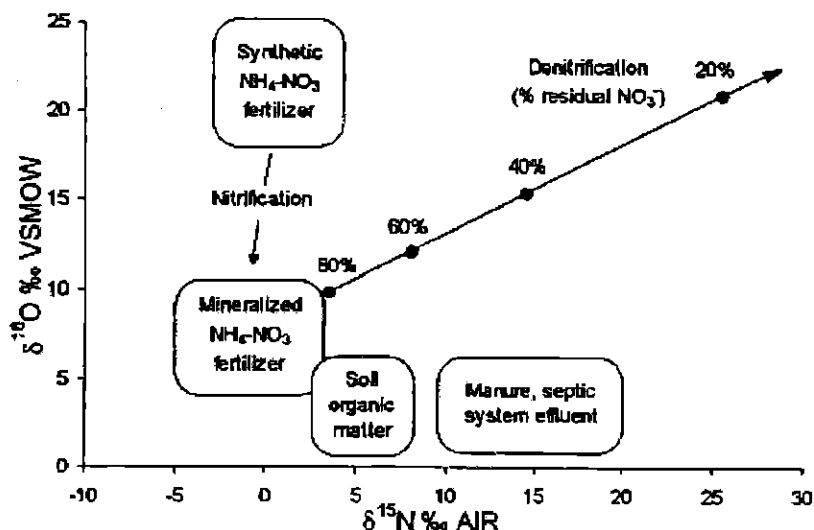


Figure 53 : composition isotopique de différentes sources de  $\text{NO}_3^-$ . D'après Fritz et Clark (1997).

Comme le montre la Figure 54, la composition isotopique des nitrates en cours de dégradation est proportionnelle à la fraction de nitrates non consommés. Autrement dit, le traçage isotopique permet d'identifier et de quantifier les processus de dénitrification. Trois types de mesures peuvent être envisagées :

1. Mesure du  $\delta^{15}\text{N}$  du diazote dissous (appauvri en isotopes lourds) et calcul de l'excès de  $\text{N}_2$
2. Mesure du  $\delta^{15}\text{N}$  des nitrates résiduels. Ces derniers doivent être enrichis en isotopes lourds
3. Mesure du  $\delta^{18}\text{O}$  des nitrates résiduels. Au cours des processus de dénitrification, celui-ci augmente. Selon Böttcher *et al.* (1990), les valeurs du  $\delta^{18}\text{O}$  serait un meilleur marqueur de la dénitrification que la mesure du  $\delta^{15}\text{N}$ , dont la dispersion est plus importante.

On remarquera sur la Figure 54 qu'au fur et à mesure de la consommation des nitrates, la composition isotopique du  $\text{N}_2$  produit ( $\delta_p$ ) augmente. Bien évidemment elle reste appauvrie par rapport à l'azote initial, mais le diazote étant formé à partir d'un substrat ( $\text{NO}_3^-$ ) de plus en plus riche, sa teneur en isotopes lourds augmente progressivement. Ce processus est couramment appelé « distillation de Rayleigh ». La Figure 55 donne une représentation schématique de ce processus.

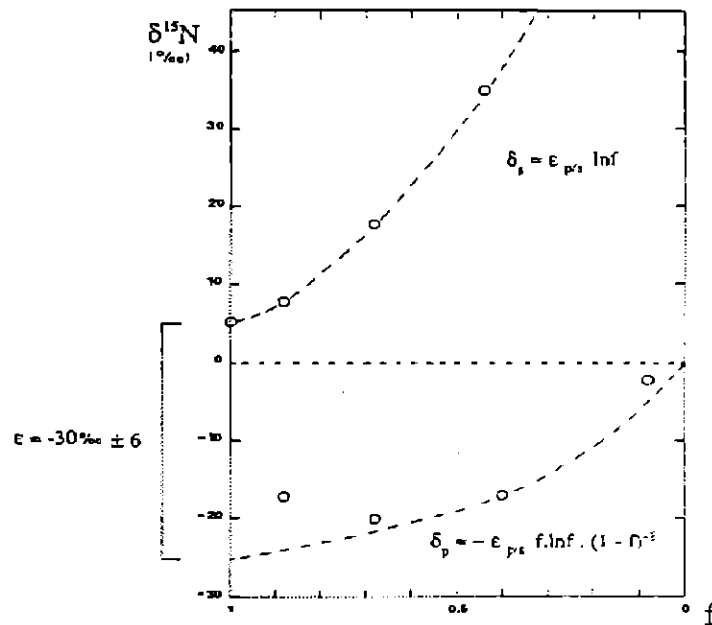


Figure 54 : évolution des compositions isotopiques du substrat ( $\delta_s$ ) et du produit ( $\delta_p$ ) au cours de la dénitrification selon le modèle de la distillation de Rayleigh.  $f$  est la fraction de nitrates non consommés. D'après les données de Heaton et al., 1983 dans Simon, 1986.

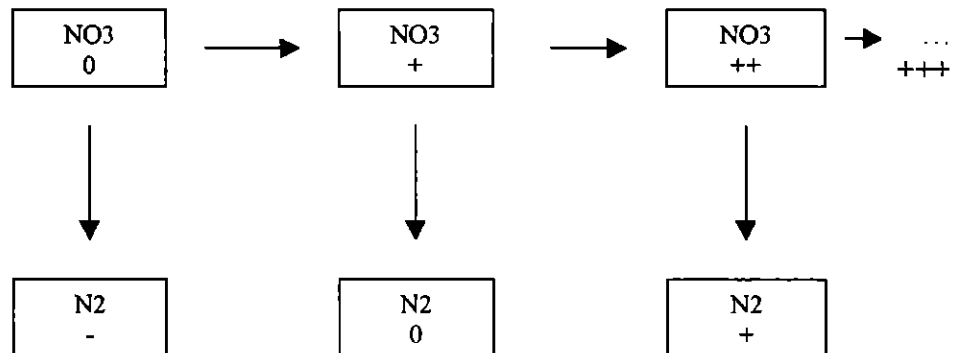


Figure 55 : représentation schématique de l'évolution des compositions isotopiques des nitrates et du diazote dissous au cours des processus de dénitrification. Les signes + et - représentent respectivement l'enrichissement et l'appauvrissement en isotopes lourds de chaque élément par rapport aux stades précédents. Le « 0 » symbolise une teneur isotopique initiale.

Pour mieux comprendre cette méthode, un exemple est donné dans le paragraphe 5.2.1.c.

Un fois la dénitrification identifiée par la méthode isotopique, il est possible de réaliser des études minéralogiques et chimiques sur l'encaissant, mais aussi bactériologiques et isotopiques (ex.  $^{34}\text{S}$  des sulfates dissous) pour déterminer l'origine de cette

dénitrification. Un exemple d'identification d'une dénitrification autotrophe faisant intervenir de la pyrite est donné dans le paragraphe 5.2.1.c (Landreau et Mariotti, 1989).

### c) Exemples

#### Exemple d'utilisation de la méthode du gradient de potentiel redox :

Edmunds (1973, 1976) et Edmunds et Walton (1983) ont utilisé cette méthode dans un aquifère calcaire confiné d'âge Jurassique situé dans le Lincolnshire (Angleterre). Le suivi des principaux paramètres physico-chimiques est reporté sur la Figure 57. Cette dernière montre qu'il existe une barrière redox vers 12 km représentée par une chute brutale du Eh (de 400 à 100 mV), et une barrière pH vers 20 km. On retrouve ainsi les trois zones évoquées par Champ *et al.* (1979) :

- Entre 0 et 12 km (en amont de la barrière redox) : les nitrates et l'oxygène dissous sont relativement abondants, mais diminuent progressivement au fil de l'écoulement de la nappe
- Entre 12 et 20 km (entre les barrières Eh et pH) : la teneur en nitrates est ici quasiment négligeable (<1 mg/L), tout comme celle en oxygène dissous (<0.2 mg/L). Le fer ferreux apparaît en solution, ainsi que les sulfures vers la fin de la zone.
- Au delà de 20 km : après une montée rapide du pH, les sulfures continuent de s'imposer.

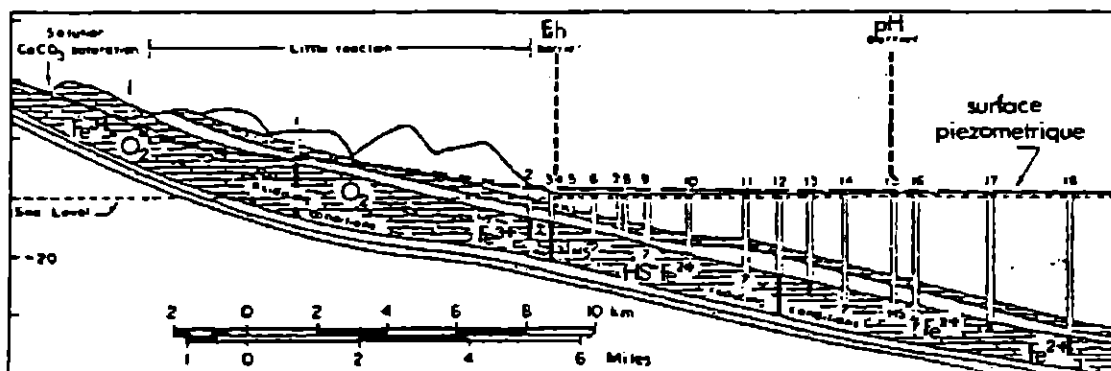


Figure 56 : coupe de l'aquifère calcaire du Lincolnshire (Angleterre). D'après Edmunds, 1973 dans Simon, 1986.

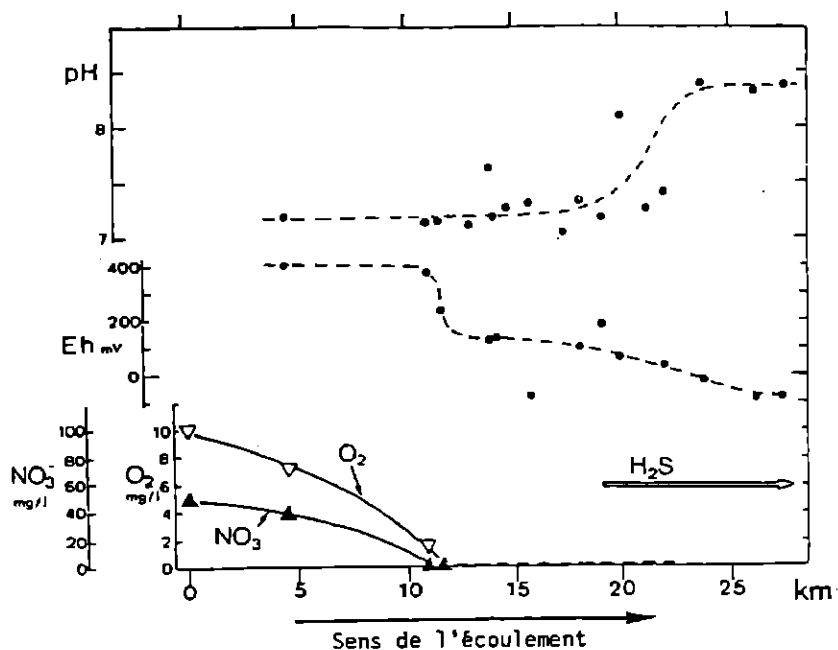


Figure 57 : évolution hydrochimique dans l'aquifère calcaire Lincolnshire. D'après Edmunds et Walton, 1986 ; dans Mariotti, 1986.

Ces résultats montrent bien l'existence d'une dénitrification juste avant la barrière redox.

#### Comment distinguer une dénitrification d'une dilution ?

Mariotti (1986) montre, à partir des travaux de Edmunds (1982) sur un aquifère gréseux triasique de l'Est des Midlands (Angleterre), qu'il est indispensable, pour éviter les erreurs d'interprétation, de mener une étude hydrogéologique complète. Dans ce système Edmunds fait les mêmes observations que dans l'aquifère calcaire du Lincolnshire (cf. plus haut). Il existe une barrière Eh en amont de laquelle O<sub>2</sub> et NO<sub>3</sub><sup>-</sup> sont abondants, et en aval de laquelle la teneur en fer dissous augmente. La Figure 58 montre bien la non coexistence entre le fer et les nitrates. Il est alors tentant de conclure à l'existence de processus de dénitrification avant la barrière redox. Malheureusement, comme l'ont montré les analyses isotopiques, les choses sont plus compliquées. La datation des eaux par le tritium et le carbone-14 permet à Edmunds d'identifier trois types d'eau correspondant à trois zones de l'aquifère :

1. Zone I : eau récente (<100 ans), oxydante, avec oxygène dissous et nitrates
2. Zone II : eau ancienne (1 000 à 10 000 ans BP), essentiellement réductrice (Eh=0 à 100 mV), sans O<sub>2</sub> dissous ni nitrates
3. Zone III : eaux très anciennes (10 000 à 35 000 ans BP) correspondant à une recharge en conditions périglaciaires, réductrices.

Il y a donc, dans cet aquifère, juxtaposition d'eaux de compositions chimiques et d'âges différents. Face à la complexité de ce système, aucun argument ne permet alors de conclure à l'existence d'une dénitrification. La diminution de la teneur en nitrates peut tout aussi bien être le résultat d'un mélange entre des eaux anciennes pauvres en nitrates et des eaux récentes plus chargées.

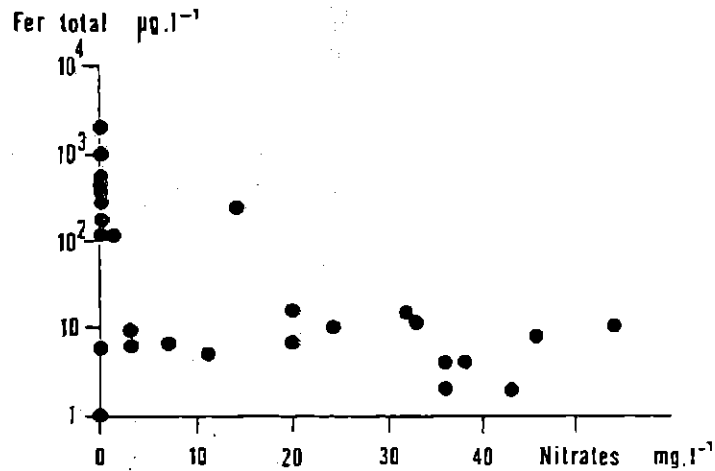


Figure 58 : aquifère des grès triasiques des Midlands de l'Est (Angleterre). Diagramme semi-logarithmique concentration en nitrates – fer total dissous. D'après Edmunds et al., 1982 dans Mariotti, 1986.

#### Comment identifier une dénitrification à partir de la mesure du $\delta^{15}\text{N}$ ?

Simon (1986) a étudié l'évolution de la teneur en nitrates dans l'aquifère de la craie du Nord de la France. La partie captive de cet aquifère est essentiellement alimentée par la partie libre. Cette dernière contient des teneurs en nitrates parfois supérieures à 50 mg/L. Mais après le passage en captivité, celles-ci diminuent rapidement, et deviennent inférieures à 5 mg/L, voire nulles.

Pour comprendre l'origine de cette baisse, des analyses isotopiques en  $^{15}\text{N}$  ont été effectuées sur les nitrates prélevés dans différents points d'eau. Les résultats sont reportés sur un diagramme  $\delta^{15}\text{N}\text{-NO}_3$  versus  $\text{NO}_3$  (Figure 59), sur lequel on distingue trois zones :

- La nappe libre : les nitrates y sont abondants et les compositions isotopiques comprises le plus souvent entre +3 et +10 ‰
- Interface nappe libre – nappe captive : les teneurs en nitrates diminuent tandis que la composition isotopique augmente rapidement.
- Zone complètement captive : les teneurs en nitrates n'excèdent ici pas 0.1 mg/L. Les compositions isotopiques en azote-15 sont basses et même souvent négatives.

L'enrichissement des nitrates en isotopes lourds de l'azote au passage libre – captif montre bien qu'il existe des processus de dénitrification. Quant à la diminution du  $\delta^{15}\text{N}$  dans la zone captive de la nappe (teneurs <0.1 mg/L), elle met en évidence une autre source de nitrates. Il s'agirait de nitrates synthétisés naturellement par la minéralisation de matière organique de sols non cultivés.

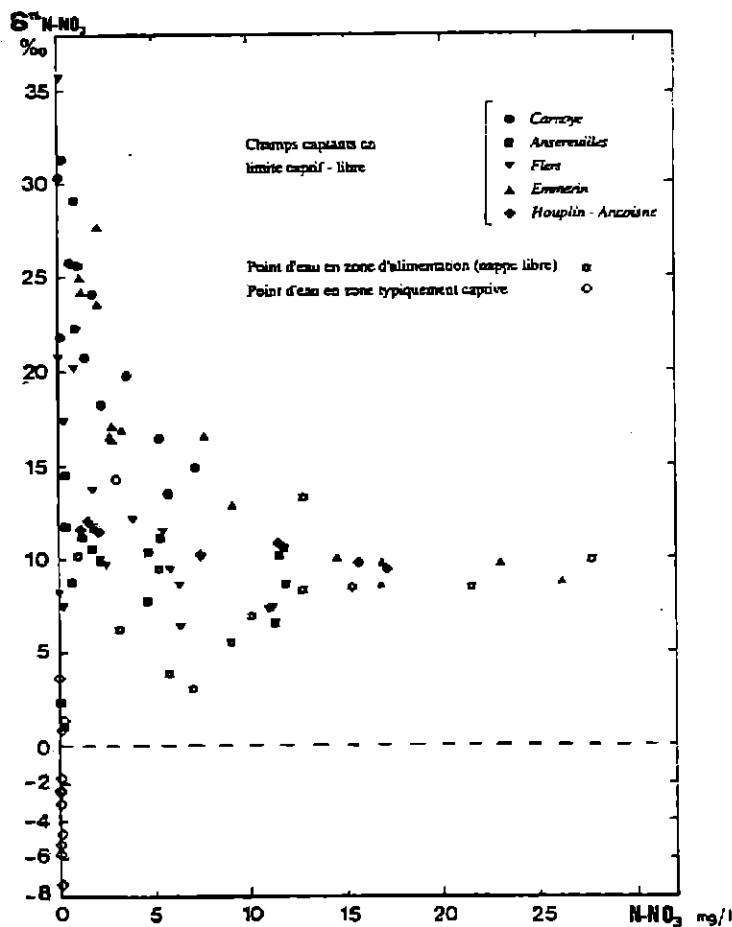


Figure 59 : composition isotopique des nitrates dans la nappe de la Craie du Nord de la France en fonction de leur teneur. D'après Simon, 1986.

Mise en évidence de la dénitrification dans un aquifère en milieu de socle fissuré  
Cas d'une dénitrification autotrophe avec utilisation des isotopes du soufre

Landreau et Mariotti (1989) ont étudié les processus de dénitrification dans des aquifères du Massif Armoricaïn (Finistère et Ile-et-Vilaine). Ils ont mesuré les principaux paramètres physico-chimiques, ainsi que les compositions isotopiques en <sup>15</sup>N et en <sup>34</sup>S. Les relations entre différents paramètres fournissent les informations suivantes :

- Relation sulfates – nitrates : les teneurs en sulfates et en nitrates tendent vers une relation inverse. Ceci permet aux auteurs d'émettre l'hypothèse que la dénitrification est biochimique de type autotrophe par oxydation des sulfures de la pyrite dont la présence a été signalée dans certains forages.
- Relation fer - nitrates : pour les eaux dont la teneur en fer ferreux dépasse 0.5 mg/L, les nitrates sont peu abondants (<10 mg/L). Cette observation va dans le sens de l'hypothèse formulée ci-dessus.
- Relation δ<sup>34</sup>S – nitrates : Figure 60. Généralement, les sulfates d'origine évaporitique sont marqués par un δ<sup>34</sup>S de l'ordre de +10 à +20 ‰. Le δ<sup>34</sup>S des sulfures de type pyrite négatif ou proche de zéro. D'après la Figure 60, deux types d'eau peuvent

être distinguées : (a) des eaux dont la teneur en nitrates est faible, et dont le  $\delta^{34}\text{S}$  varie entre +7 et +5 ‰ (b) des eaux chargées en nitrates, et enrichies en isotopes lourds du soufre ( $\delta^{34}\text{S} = +10$  à +17 ‰). Cette relation est un argument de plus en faveur d'une dénitrification autotrophe à base de pyrite dans la plupart des points de prélèvement.

- Relation  $\delta^{15}\text{N}$  – nitrates : comme nous l'avons déjà vu, un enrichissement azote-15 des nitrates est le signe d'une dénitrification. Or la Figure 61 ne montre pas un tel processus. Selon les auteurs, cette observation est le reflet du caractère discontinu des aquifères fissurés de socle. Chaque forage recevrait par ces discontinuités deux types d'eau :

1. Eaux peu profondes et chargées en nitrates
  2. Eaux profondes, moins riches en nitrates, et s'écoulant avec un débit plus important
- Il y aurait donc un effet de dilution sans incidence sur les compositions isotopiques des nitrates.

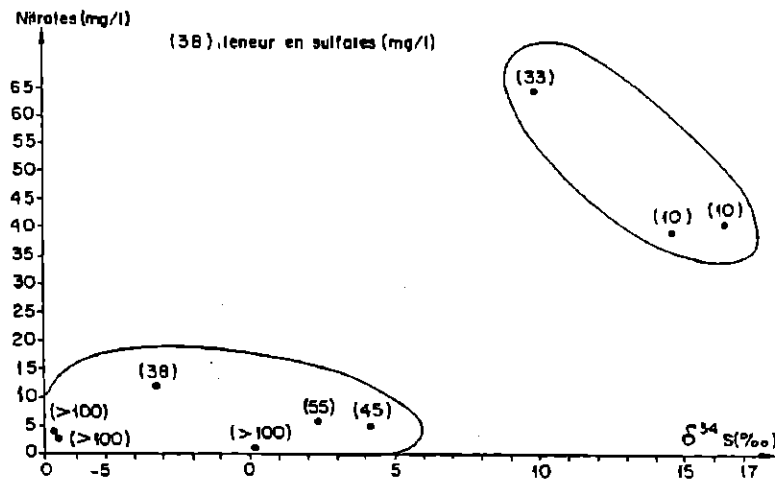


Figure: 3.3 – RELATION  $\delta^{34}\text{S}$  – NITRATES

Figure 60 : relation  $\delta^{34}\text{S}$  – nitrates dans des aquifères de socle du Massif Armoricaïn. D'après Landreau et Mariotti, 1989.

Les processus de dénitrification naturelle dans le Massif Armoricaïn ont également fait l'objet d'études plus récentes (Pauwels *et al.*, 1995; BRGM, 1997b; Cheverry, 1998; Pauwels, 2000). Celles-ci confirment la prédominance de la dénitrification autotrophe et le rôle de la pyrite. En outre, elles montrent que la dénitrification naturelle est temporaire. Les réactions débutent quand la nappe atteint les premiers niveaux de pyrite. Il se forme alors un front de dénitrification qui, au fur et à mesure de la consommation de la pyrite, s'enfonce progressivement. Il apparaît également que le fer et les sulfates dissous pendant la dénitrification reprécipitent en majorité dans l'aquifère sous forme d'hydroxydes.

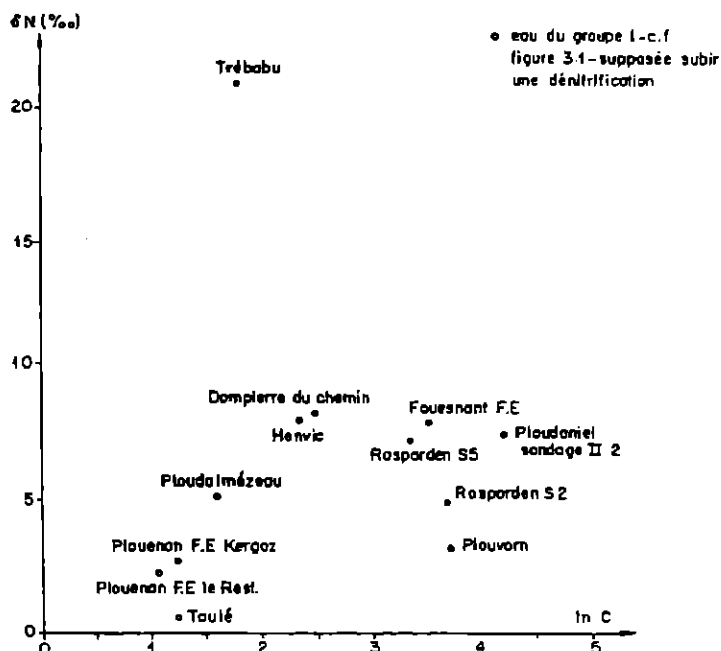


Figure 61 : relation  $\delta^{15}\text{N}$  – nitrates dans des aquifères de socle du Massif Armoricain. D'après Landreau et Mariotti, 1989.

Cas des zones humides : les zones humides de fond de vallée auraient des capacités épuratrices vis à vis des nitrates, et ont à ce titre fait l'objet de nombreuses études. Pauwels et Talbo (2001) ont fait une synthèse du sujet à partir d'études de cas en région Bretagne. Dans ces zones, la dénitrification est principalement hétérotrophe car elle bénéficie de l'abondance de la matière organique. Mais elle n'est pas la seule cause de la diminution de la teneur en nitrates. Il faut aussi tenir compte des effets de dilution, et des processus de dénitrification autotrophe faisant intervenir la pyrite.

#### d) Cas de dénitrification naturelle en France

Les études sur la dénitrification en France sont le plus souvent réalisées dans les régions comme la Bretagne, où l'agriculture intensive est source de fortes pollutions nitratées. Une récente synthèse (Pauwels, 2000) fait le point sur les cas de dénitrification en France, et montre l'intérêt de ce processus naturel pour restaurer la qualité de l'eau.

Mayenne: une étude sur la qualité des eaux dans ce département (Duermael, 1997) a montré qu'il existait de bons indices de dénitrification naturelle dans les schistes et calcaires cambriens, et dans les Grès du Gahard.

Bassin versant du Coët Dan : ce bassin versant expérimental (BVRE) a fait l'objet de nombreuses études sur les relations entre agriculture intensive et qualité des eaux. L'ouvrage édité par Cheverry (1998) synthétise ces travaux. A propos de la dénitrification naturelle, on citera les travaux de Pauwels *et al.*, 1995 et 1996. Dans l'aquifère schisto-gréseux de ce bassin versant, la dénitrification autotrophe utilisant la pyrite est prédominante. Le schéma de circulation des fluides est le même que celui

décrit précédemment à propos des aquifère fissurés du socle du Massif Armoricain. Les eaux les plus superficielles sont plus riches en nitrates que les eaux profondes bénéficiant des processus de dénitrification et d'une dilution par des eaux anciennes peu chargées.

**Calcaires oolithiques du Jurassique moyen** : cette nappe du département du Calvados est en partie captive (ou semi-captive). D'après Le Bideau *et al.* (2000), la mise en captivité de l'aquifère induit des processus de dénitrification naturelle.

**Nappe de la Beauce** : la forte variabilité des concentrations en nitrates serait causée par des processus de dénitrification naturelle (Martin, 1990).

**Craie du Bassin Artois-Picardie** : des réactions de dénitrification naturelle au passage libre – captif de la nappe sont signalées par Vallee (1999). Elles sont couplées à l'oxydation de la pyrite ou de la marcassite, abondantes dans les niveaux créacés du Nord de la France.

#### e) Résumé

Le Tableau 46 résume la démarche à suivre pour interpréter une diminution de la teneur en nitrates dans un aquifère captif.

<i>Baisse de la teneur en nitrates</i>		
<i>HYPOTHESES</i>		
<b>Dilution</b>	<b>Assimilation</b>	<b>Dénitrification</b>
<i>METHODES D'IDENTIFICATION</i>		
<b>Suivi des paramètres physico-chimiques</b>	Comparaison de la limite libre - captif avec le couvert végétal	<b>Hydrogéochimie</b> (suivi des paramètres chimiques et du gradient de potentiel redox)
<b>Isotopes stables de l'azote</b> Nitrates enrichis en $^{15}\text{N}$		Suivi de l'excès de $\text{N}_2$
<b>Isotopes radioactifs</b> Datation des eaux ( $^3\text{H}$ et $^{14}\text{C}$ )	<b>Isotopes stables de l'azote</b> $\delta^{15}\text{N}$ des nitrates constant	<b>Isotopes stables de l'azote</b> Nitrates résiduels enrichis en $^{15}\text{N}$ , et $\text{N}_2$ produit appauvri
		<b>Isotopes stables de l'oxygène</b> Nitrates résiduels enrichis en $^{18}\text{O}$
		<b>Isotopes stables du soufre</b> Identification d'une dénitrification autotrophe avec pyrite

Tableau 46 : synthèse des hypothèses et des outils servant à interpréter une baisse de la teneur en nitrates dans un aquifère captif.

## **f) Conclusions**

Finalement, les méthodes d'investigation disponibles pour comprendre l'origine d'une baisse de la teneur en nitrates dans un aquifère captif sont nombreuses et variées. Il faut, cependant, rajouter qu'elles doivent être utilisées avec la plus grande précaution. Tout d'abord, utilisées seules, elles ne sont pas suffisamment fiables. Le recours à des méthodes croisées est indispensable pour éviter les erreurs d'interprétation. Au delà de ce problème, subsiste la validité des conclusions. En effet, selon Mariotti (1986), rares sont les situations où celles-ci peuvent être fournies de façon définitive.

### **5.2.2. Mise en solution d'éléments métalliques**

#### **a) Principe**

Au passage nappe libre – nappe captive, la modification des conditions d'oxydoréduction, (variations du pH et du Eh) provoque non seulement des réactions de dénitrification, mais aussi la mise en solution d'éléments métalliques. Le milieu devient en effet plus réducteur (le Eh diminue), si bien que la répartition des espèces présentes en solution est modifiée dans le sens de la libération des ions métalliques.

Le fer et le manganèse sont les principaux éléments concernés par ce phénomène.

Un phénomène similaire a lieu dans les nappes alluviales. C'est l'« effet de berge ». Dans la zone adjacente à la rivière, la dégradation de la matière organique apportée par la rivière entraîne la consommation de l'oxygène dissous et des nitrates. Il y a ainsi diminution du potentiel d'oxydoréduction et libération du manganèse et/ou de fer contenu dans les alluvions. Mais grâce à la réoxygénation de la nappe par l'infiltration d'eau depuis la surface, les conditions d'oxydoréduction changent et autorisent la précipitation du manganèse et/ou du fer. La Figure 62 résume l'ensemble de ces processus. Lorsque la matière organique dégradée est, non plus issue de la rivière, mais directement présente dans les vases sédimentaires ou à la surface des sédiments actuels, au sein de l'aquifère alluvial, on parle d'« effet de vase ». Afin de préserver la qualité des eaux destinées à la consommation, il est donc indispensable d'identifier ces processus. Il est alors recommandé, pour l'implantation de nouveaux captages, de choisir des zones éloignées de la rivière et, de façon plus générale, des zones où le potentiel rédox est suffisamment élevé.

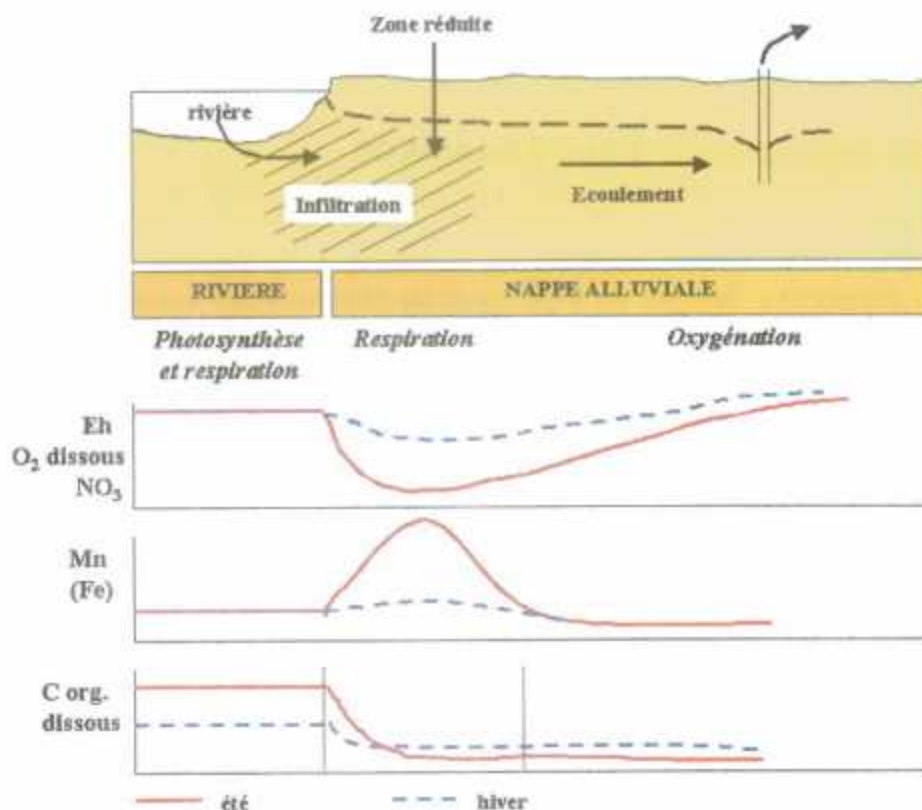


Figure 62 : effet filtre des berges. Schématisation des mécanismes mis en jeu. D'après Chery et Mouvet, 2000.

## b) Outils

Les outils servant à identifier la mise en solution d'éléments métalliques au passage nappe libre – nappe captive sont basés sur le suivi des conditions d'oxydoréduction. Ces outils sont :

- La mesure des paramètres physico-chimiques : Eh, O<sub>2</sub> dissous, ...
- Les teneurs en éléments métalliques et leur corrélation avec les nitrates
- La mesure du carbone organique dissous ou de l'oxydabilité
- Les outils servant à identifier une dénitrification

## c) Exemples

Nappe de la Craie du Nord de la France : une mise en solution du nickel contenu dans des pyrites a été identifiée par Vallee (1999) au passage libre – captif de cette nappe (cf. paragraphe 5.1.6.f.). De même la corrélation  $\delta^{15}\text{N}$  versus NO<sub>3</sub> a permis à Simon (1986) de reconnaître le passage libre – captif de cette nappe (Figure 59).

Vallée du Lot : la présence excessive de manganèse a été signalée dans les eaux des forages du champ captant alimentant la ville de Capdenac-Gare dans l'Aveyron (Garcia

*et al.*, 1994). La solubilisation de cet élément a été attribuée à un effet de vase et à un effet de berge, selon les captages.

### 5.3. MISE EN EVIDENCE D'UNE DRAINANCE

#### 5.3.1. Définitions

Le terme « drainance » désigne un flux, généralement vertical, entre deux aquifères séparés par une couche semi-perméable.

La plupart des aquifères sont concernés par la drainance. Dans le cas d'un flux entrant, il est très important d'identifier la provenance de cette masse d'eau et ses caractéristiques chimiques pour évaluer son impact sur la composition chimique de l'aquifère récepteur. L'eau de ce dernier est alors un mélange entre une eau résultant des interactions avec l'encaissant et une eau en provenance d'un autre aquifère.

#### 5.3.2. Outils

Les méthodes servant à identifier une drainance sont basées sur l'analyse des éléments dont les différences de teneurs d'un aquifère à l'autre permettent de savoir si il y a eu mélange, et donc drainance. Autrement dit, il s'agit de montrer que la concentration d'un de ces éléments dans une nappe ne s'accorde pas avec les caractéristiques intrinsèques de l'aquifère, et qu'il existe un apport extérieur. Ces éléments sont :

- Les éléments majeurs : ils sont parfois caractéristiques d'une lithologie donnée ou d'un certain milieu. Par exemple, une forte concentration en sulfates dans un aquifère strictement carbonaté laisse supposer qu'il existe un apport depuis un système contenant des évaporites. La teneur en nitrates peut elle aussi apporter de précieuses informations et mettre en évidence un mélange entre des eaux superficielles riches en nitrates et des eaux profondes peu chargées.
- Les éléments traces comme, par exemple le sélénium. La présence de ces éléments dans un aquifère est rare et correspond à un contexte géologique particulier. Leur occurrence dans une nappe dont la lithologie de l'encaissant ne leur est pas favorable indique qu'il y a eu drainance depuis un autre aquifère.
- Les isotopes stables : à partir des compositions isotopiques des eaux de deux nappes, il est possible de reconnaître si il y a eu mélange entre ces eaux, et donc drainance. Il est possible d'utiliser les isotopes stables de la molécule d'eau comme ceux d'autres substances. L'étude des sulfates dissous permettra, par exemple, d'identifier une origine marine de l'eau qui, si elle n'est pas comptable avec les caractéristiques de l'aquifère, suggère un apport par drainance
- Les isotopes radioactifs : le tritium et le carbone-14 permettent de dater l'eau d'un aquifère, et d'identifier d'éventuels mélanges. Après identification des deux pôles, il est même possible de quantifier la participation de chaque réservoir. Selon certains auteurs

(Herczeg *et al.*, 1996), l'utilisation du chlore-36 et du rapport isotopique  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  permet également d'identifier un flux de drainance.

*Rappel* : le  $^{36}\text{Cl}$  est l'isotope radioactif du chlore. Il est naturellement produit dans l'atmosphère à partir du bombardement de l'argon-40 par les rayons cosmiques. Comme dans le cas du tritium, les essais thermonucléaires représentent une source artificielle importante de chlore-36. Il peut ainsi servir à dater la recharge d'un aquifère. Mais sa longue demi-vie (environ 300 000 ans) fait qu'il est d'avantage utilisé dans la datation d'eaux très anciennes.

Le Tableau 47 résume l'ensemble de ces outils.

<i>OUTILS</i>		<i>APPLICATIONS</i>
Eléments majeurs		Cl, SO <sub>4</sub> , NO <sub>3</sub> , ...
Eléments traces		Se, As, F, ...
Isotopes	Stables	$^{18}\text{O}$ , $^2\text{H}$ , $^{34}\text{S}$
	Radioactifs	$^3\text{H}$ , $^{14}\text{C}$ , $^{36}\text{Cl}$ , $^{238}\text{U}$
		Marqueurs des interactions avec le milieu
		Datation des eaux, calcul de mélanges

*Tableau 47 : résumé des principaux outils disponibles pour mettre en évidence une drainance.*

### 5.3.3. Exemples

Aquifère Infra-Toarcien en région Poitou-Charentes : les eaux de cet aquifère sont riches en fluor (2.5 à 3 mg/l en moyenne ; Lemordant, 1996). La présence de fluorapatites dans la matrice aquifère de l'Infra-Toarcien ne suffit pas à expliquer de telles concentrations. Ceci suggère l'existence d'une drainance depuis l'aquifère du Dogger. Le lessivage des minéraux fluorés des marnes toarciennes sus-jacentes serait la source de fluor (Chabault, 2001).

Aquifères Eocène (départements de l'Essonne et de la Seine-et-Marne) : des anomalies en sélénium ont été identifiées dans les différentes unités hydrogéologiques de ce système (Vernoux *et al.*, 1998). Dans l'Eocène inférieur ou Yprésien, ces anomalies sont liées à la nature lithologique de l'aquifère (dépôts fluviatiles à restes de plantes contenant de la ferrosélide FeSe<sub>2</sub>). Dans les niveaux supérieurs (Lutétien et Bartonien), le contexte géologique n'est pas favorable à la présence de sélénium dans les eaux. Pourtant il n'existe aucun apport anthropique (absence de corrélation entre les teneurs en sélénium et les teneurs en nitrates, en cadmium, ou encore en zinc). Il existe donc une drainance ascendante depuis l'Yprésien vers le Lutétien et le Bartonien.

Aquifère Eocène (Nord-est de l'Ile-de-France) : une étude basée sur l'analyse des éléments majeurs (Barbier, 1997) a montré que la composition chimique des eaux des systèmes aquifères de l'Eocène résultait d'un mélange avec des eaux provenant d'unités hydrogéologiques supérieures.

## **5.4. « DRAINAGE ACIDE »**

### **5.4.1. Synthèse des connaissances**

#### **a) Introduction**

Dans ce paragraphe, nous évoquerons l'impact naturel des activités extractives (mines et carrières) sur la qualité des eaux souterraines. En effet, la mise à nu de certaines roches associée aux variations du niveau des nappes est à l'origine de l'amplification du phénomène naturel communément appelé « drainage acide ». Il s'agit d'une mise en solution d'éléments métalliques et/ou d'une acidification des eaux et, qui ont lieu principalement grâce à l'oxydation des sulfures métalliques de la roche ainsi exposée à l'air libre. Les conséquences de ce phénomène sont suffisamment importantes pour justifier la nécessité, pour les professionnels de l'eau, de s'y intéresser : dégradation de la qualité de l'eau (pH acide, teneurs « hors norme » en métaux toxiques). Elles concernent non seulement l'eau destinée à la consommation humaine (contamination de nappes captées pour l'AEP), mais aussi l'ensemble de la vie aquatique, allant jusqu'à la disparition de certaines espèces. Dans l'exposé suivant seule la problématique liée aux eaux souterraines seront abordées.

Il est bien clair que les mécanismes qui seront ici évoqués sont naturels. Dans la mesure où ne seront considérés que les effets liés à l'excavation des roches, et non ceux liés aux apports anthropiques que de telles activités induisent, il ne s'agit pas de pollutions.

Dans certaines régions, où les mines et/ou les carrières sont, ou ont été, nombreuses, une bonne connaissance des conséquences naturelles des activités extractives est indispensable pour identifier le fonds géochimique naturel d'un aquifère, et pour le distinguer des apports anthropiques.

#### **b) Définitions**

Le terme de « drainage acide » est le plus souvent utilisé à propos des activités minières. On parle alors de « Drainages Miniers Acides » ou DMA. Ils désignent des écoulements acides, souvent chargés de sels métalliques, qui apparaissent ou s'amplifient lorsque les travaux miniers (excavation et pompages) perturbent l'équilibre chimique des gisements de sulfures métalliques en les plaçant brutalement en conditions oxydantes. Mais, en réalité, l'extraction de roche en carrière contribue également à l'acidification des eaux souterraines. En outre, il existe des cas (roches carbonatées) où la mise en solution des métaux ne s'accompagne pas d'une acidification de l'eau dont le pH se maintient autour de la neutralité. Les termes de « drainage acide » et de « DMA », sont donc employés de manière abusive pour désigner l'impact naturel des carrières et des mines sur les eaux.

### c) Impact des mines sur la qualité des eaux souterraines

*Un état des connaissances sur les drainages miniers acides a déjà été réalisé par Brunet (2000). Dans la partie suivante, l'essentiel des informations en sont issues.*

#### - Origine :

Comme il a déjà été dit, les drainages acides miniers ou DMA sont le résultat de l'oxydation de sulfures métalliques présents dans la roche suite à l'exposition de cette dernière à l'air libre. Ces dépôts sulfurés se sont formés sur les fonds océaniques grâce à deux processus :

- Un apport de fluides hydrothermaux chargés en sulfures
- Une activité biologique, responsable de la réduction des sulfates (bactéries sulfato-réductrices).

En France, ces minerais se sont déposés, pour la plupart, à l'ère primaire. Le sulfure de fer  $FeS_2$  est le minéral le plus abondant (en particulier la pyrite). Le fer sera ainsi le métal le plus abondant dans les eaux de mines contaminées. Mais il n'est pas le seul à entrer dans la composition des minéraux sulfurés (Tableau 48).

<i>Minéral</i>	<i>Composition</i>	<i>Teneur en sulfure (%)</i>
Arsénopyrite	$FeAsS$	19.7
Chalcopyrite	$CuFeS_2$	35
Cinabre	$HgS$	13.8
Cobaltite	$CoAsS$	19.3
Dimorphite	$As_4S_3$	24.3
Galène	$PbS$	13.4
Orpiment	$As_2S_3$	39
Pyrite	$FeS_2$	53.4
Réalgar	$AsS$	29.9
Sphalérite	$ZnS$	33
Stannite	$Cu_2FeSnS_4$	29.8

*Tableau 48 : principaux minéraux sulfurés. D'après Brunet, 2000.*

#### - Caractéristiques physico-chimiques des eaux des DMA :

Brunet (2000) donne une composition chimique caractéristique d'eaux ayant circulé dans une mine de charbon et dans une mine métallique (Tableau 49 et Tableau 50). Mais il ne distingue pas les eaux souterraines des eaux de surface. Il est donc recommandé d'utiliser ces valeurs avec la plus grande précaution, même si elles donnent une idée de la tendance générale.

Paramètre	Minimum	Maximum
pH	1,4	6,2
Fe	1	10 000
Al	1	2 000
Mn	1	50
SO <sub>4</sub>	1	20 000
Matière en suspension	5	3 000

Tableau 49 : caractéristiques des DMA dans les mines de charbon. Teneurs en mg/L. D'après Brunet, 2000.

Paramètre	Minimum	Maximum
pH	1	5
Eh (mV)	-	>500
Conductivité (µS/cm)	>500	3 000
Fe	1	30 000
SO <sub>4</sub>	1	50 000
Al, Mn	1	2 000
Zn, Cu	-	200
As, Cd, Cr, Pb, Sb	1	20
Sels dissous	100	30 000

Tableau 50 : caractéristiques des DMA dans les mines métalliques. Teneurs en mg/L. D'après Brunet, 2000.

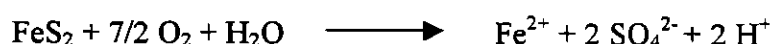
D'autres éléments dissous caractérisent les eaux de DMA, mais dans une moindre mesure : Ca, Na, Mg, K, Si, parfois même Co, Ni, Sr, U, et exceptionnellement Li et Hg.

- Mécanismes de formation des DMA :

Après leur formation, les minéraux sulfurés sont maintenus intacts par confinement. En les plaçant rapidement à l'air libre, les travaux d'excavation permettent leur oxydation. Quand, plus tard la mine est abandonnée et que le niveau de la nappe, qui avait été pompée pendant les travaux d'extraction, remonte, il y a acidification de l'eau et libération des éléments métalliques contenus dans les sulfures. Mais la particularité des DMA est l'amplification de ces processus par des mécanismes biologiques et chimiques.

Les bactéries agissent comme catalyseur au cours de l'oxydation des sulfures. Ce sont généralement des thiobacilles, bactéries acidophiles, dont le développement est principalement assuré entre 25 et 35°C.

D'un point de vue chimique, la réaction d'oxydation du fer inclus dans la pyrite est la principale réaction. Elle s'écrit :



Mais cette réaction varie en fonction du pH du milieu. De même d'autres réactions faisant intervenir le fer ont lieu. Celles-ci sont présentées dans l'annexe 4.

- Facteurs influençant les DMA :

Les paramètres influençant la formation des DMA sont résumés dans le Tableau 51.

<b>Facteurs primaires (déclenchant)</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- disponibilité de l'eau pour l'oxygène et le transport</li> <li>- disponibilité de l'oxygène</li> <li>- caractéristiques physiques du solide</li> <li>- température</li> <li>- pH</li> <li>- activité microbiologique</li> </ul>
<b>Facteurs secondaires (agissent une fois l'acidification initiée)</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- présence de minéraux neutralisant l'acidité (carbonates)</li> <li>- influence du pH sur Fe(II)/Fe(III)</li> <li>- pression partielle de O<sub>2</sub> (accélère l'oxydation)</li> </ul>
<b>Facteurs tertiaires (non influencés en retour)</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- climat, météorologie</li> <li>- taux d'oxydation de la surface des minéraux</li> <li>- circulation de l'air</li> <li>- chimie de l'eau réceptrice</li> </ul>

Tableau 51 : facteurs influençant la formation des DMA. D'après Brunet, 2000.

- Exemples :

*Bien que le territoire français compte un certain nombre de mines, il existe peu d'études traitant des conséquences de leur exploitation sur les eaux souterraines. C'est pourquoi, dans les exemples suivants, figurent également des travaux internationaux dont les conclusions ont été jugées suffisamment pertinentes pour être intégrées dans cette étude.*

1. Dans sa synthèse sur les DMA, Brunet (2000) cite trois exemples de mines françaises gérées par le BRGM et concernées par le problème des DMA. Le Tableau 52 indique les paramètres chimiques les plus significatifs de ces mines.

Nom	CHESSY	LOPEREC	BODENNEC
Lieu	Rhône	Finistère	Finistère
Ressource exploitée	Cu, Zn	Or	Cu, Ag, Zn
pH	2	5.5	4.5
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	3 000 à 5 000	10 à 50	30
Zn	300 à 600	-	1
Fe	300 à 1 500	6 à 8	2
Al	100 à 200	-	-
Cu	50 à 200	-	-
Mn	6 à 11	0.5 à 1.5	0.23
As	-	0.2 à 1.5	-

Tableau 52 : exemples de sites touchés par des écoulements acides. Teneurs en mg/L. D'après Brunet, 2000.

2. En 1988, cinq ans après l'abandon de la mine de plomb de Largentière en Ardèche, une contamination des eaux, et en particulier des systèmes aquifères des grès du Trias, est signalée (Schmitt et Combes, 1996). Dans les sources voisines, des concentrations en zinc de l'ordre de 100 mg/L sont relevées. Les teneurs en fer et en sulfates se situent respectivement autour de 60 mg/L, et 1800 mg/L. De 1988 à 1995, la qualité de l'eau s'est progressivement amélioré pour se stabiliser à une dizaine de mg/L pour le zinc, 19 mg/L pour le fer, et 1000 mg/L pour les sulfates. Le ruissellement de l'eau sur les parois des vides miniers combiné à des interactions avec l'air encore présent, est à l'origine de l'oxydation des sulfures, et donc de la mise en solution des métaux (Figure 63).

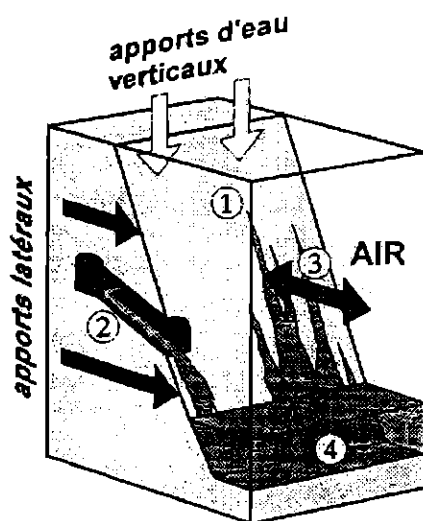


Figure 63 : modèle hydrogéochimique conceptuel de remplissage des travaux miniers. L'eau ruisselle sur les parements ①, ou sur la sole des galeries ②. Elle réagit avec les sulfures présents tout en se rééquilibrant ③ avec l'air. Ce mécanisme produit une eau de remplissage initial ④ très chargée en métaux. D'après Schmitt et Combes, 1986.

3. Mais le cas le plus extrême connu à l'heure actuelle a été identifié par Nordstrom *et al.* (2000). Dans une mine de Californie exploitant le cuivre, le zinc, l'or, l'argent, et la pyrite, ces auteurs ont mesuré des pH négatifs (jusqu'à -3.6). La concentration totale en métal dissous atteint 200 g/L, celle en sulfates 760 g/L. L'oxydation de la pyrite et l'évaporation seraient à l'origine de telles valeurs.

#### d) Impact des carrières sur la qualité des eaux souterraines

Dans ce paragraphe, de nombreuses informations sont empruntées à l'étude de Barbier (1998).

##### - Origine et contexte géologique :

Dans le cas des carrières, les perturbations naturelles liées à l'exploitation ne sont pas uniquement des problèmes d'acidité et de mise en solution d'éléments métalliques.

Selon le contexte (nature de la roche, niveau hydrostatique), d'autres modifications du fonds géochimique des eaux souterraines peuvent survenir.

Du point de vue de la nature chimique de la roche, les deux paramètres importants sont : roche calcaire ou non, présence ou absence de sulfures. Quatre cas doivent donc être envisagés :

- **Matériaux calcaires sans sulfures** : l'extraction de roches massives ne semble avoir aucune influence sur le chimisme des eaux souterraines. Si en revanche la roche est meuble (gravières, ballastières) et que le niveau hydrostatique est tel qu'un lac a pu se former, plusieurs modifications ont lieu en aval du lac : le pH diminue, les teneurs en sulfates et en nitrates diminuent, celles en fer et en manganèse augmentent. Ces tendances sont le résultat de « l'effet de berge » induit par les matières imperméables présentes au fond du lac.
- **Matériaux non calcaires sans sulfures** : il s'agit de certains sables et grès, mais surtout de granites. Malgré l'absence de sulfures, le caractère naturellement acide de ces eaux (autour de pH=5-6) autorise des concentrations élevées en aluminium, fer, manganèse, et azote ammoniacal. Dans ce contexte, l'impact des activités extractives est relativement bénéfique. Il y a, en effet, aération des eaux souterraines, ce qui limite la mise en solution des éléments cités précédemment.
- **Matériaux non calcaires avec sulfures** : dans ce contexte, l'impact d'une carrière sur les eaux est le phénomène de « drainage acide ». Il y a ainsi acidification des eaux (pH=2-3) et mise en solution de différents métaux.
- **Matériaux calcaires avec sulfures** : dans ce cas, les eaux sont relativement neutres malgré la présence de sulfures. L'acidité provoquée par ces derniers est rapidement tamponnée par les carbonates.

En ce qui concerne les effluents acides de carrière, on observe une évolution caractéristique de certains éléments (BRGM, 1997c) :

- Augmentation des teneurs en éléments métalliques parallèlement à la diminution du pH. Par ordre d'importance :

Fe>Al,Mn>Zn,Cu,As>Cd,Co,Ni>Sb,Cr, Pb, ...

- Augmentation de la teneur en sulfates. C'est un indicateur de la quantité de sulfures oxydés. Ainsi, pour une concentration initiale en sulfates de 20 mg/L, la présence de 500 mg/L de sulfates indique l'oxydation de 300 mg de pyrite (BRGM, 1997c).
- Le rapport Fe/SO<sub>4</sub> ne suit pas la courbe d'évolution théorique de la pyrite (Figure 64). C'est le signe d'une réprécipitation rapide du fer sous forme d'hydroxydes.
- Le rapport SO<sub>4</sub>/Ca est élevé à pH acide (Figure 65).

Ces tendances, également valables dans le cas des mines, seront des éléments de base pour identifier l'influence des activités extractives sur le fonds géochimique d'un aquifère.

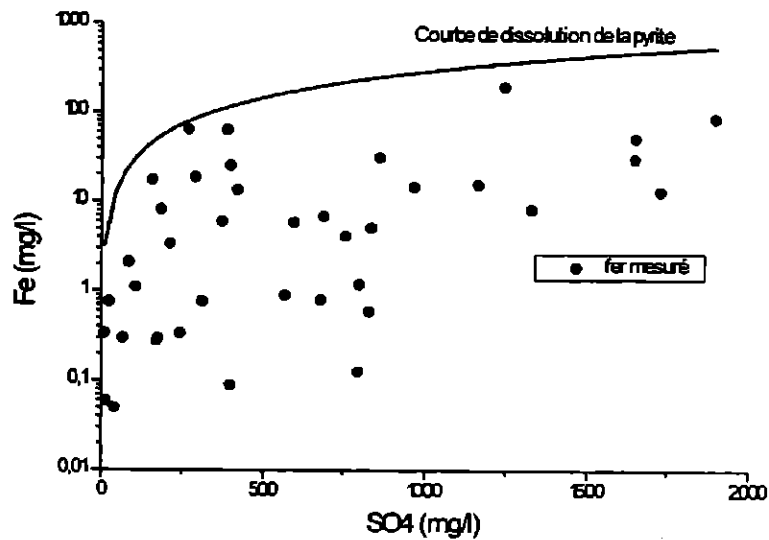


Figure 64 : évolution des teneurs en fer et en sulfates dans des effluents de carrière. D'après BRGM, 1997c.

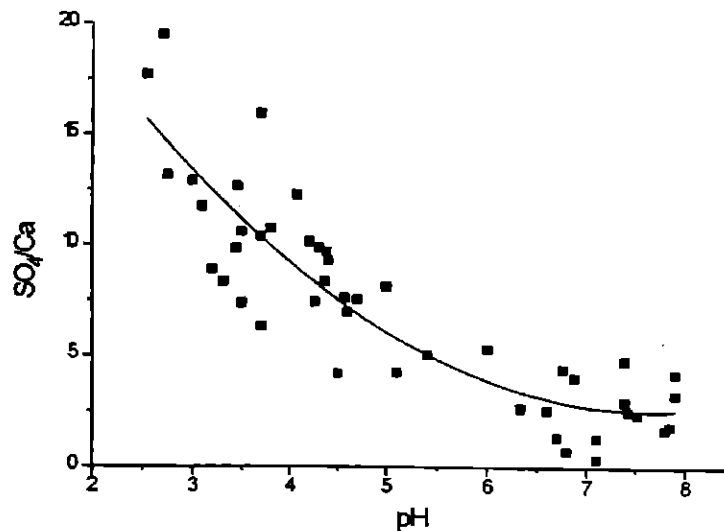


Figure 65 : évolution du rapport sulfate/calcium en fonction du pH dans des effluents de carrière en Bretagne, Basse-Normandie, et Pays de Loire. D'après BRGM, 1997c.

- Exemples :

Comme dans le cas des mines, les études sur l'impact des activités extractives en carrière sont rares en France.

En Bretagne, 25 à 30 sites d'extraction de roches massives seraient concernés par le drainage acide (Vannier, 1996). La nature des roches du Massif Armoricaïn (grès, granites, gneiss, schistes,...) serait une des principales causes pour expliquer la

vulnérabilité de la région. Ces roches sont, en effet, favorables à des eaux acides et ne contiennent pas, ou très peu, d'éléments susceptibles de neutraliser les réactions, tels des carbonates. Dans sa synthèse sur l'impact hydrochimique de l'exploitation de carrières de roches massives en Bretagne, Vannier (1996) expose les résultats d'analyses chimiques effectuées sur différents sites (Tableau 53). Ces valeurs, sans être uniques, donnent les ordres de grandeur des concentrations des principaux éléments.

	pH	Conductivité ( $\mu\text{S/cm}$ )	SO <sub>4</sub>	Fe	Al	Mn	Zn	Cu	Ni	Pb
<i>Site 1 (cornéennes briovériennes)</i>	3.83	803	368	16.7	7	3	068	0.07	0.51	0.013
<i>Site 2 (cornéennes briovériennes)</i>	3.32	2054	1286	20.4	7.8	19.7	1.59	0.06	1.24	0.012
<i>Site 3 (schistes paléozoïques)</i>	3.34	1556	631	27.3	17.9	11.3	2.15	0.24	1.23	0.01
<i>Site 4 (cornéennes, granites)</i>	4.14	1578	737	10.9	19.6	7.1	1.91	0.28	1.08	0.01

Tableau 53 : teneurs (en mg/L) d'eaux de carrières bretonnes. D'après Vannier, 1996.

#### 5.4.2. Méthodologie

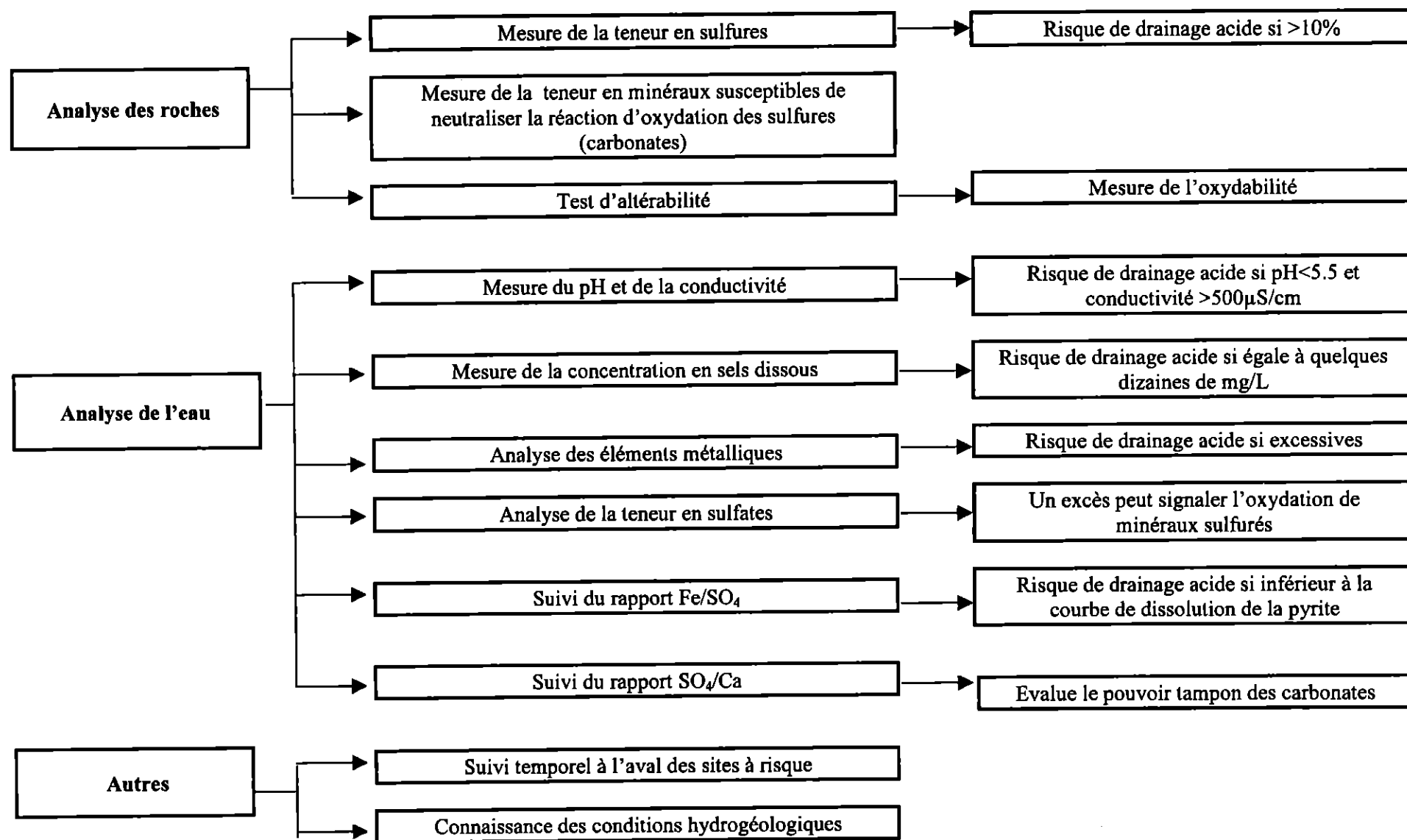
Dans la littérature, il n'existe, à l'heure actuelle, aucune méthode validée permettant de prévoir l'impact des carrières et des mines sur la composition chimique des eaux souterraines, et ce, malgré une bonne connaissance des paramètres mis en jeu. Il existe, cependant, des « tests » servant à diagnostiquer un risque de DMA, mais ceux-ci font l'objet de polémiques. Ces tests concernent essentiellement l'analyse des roches. Ils sont de deux types :

- Tests géochimiques statiques : ils sont basés sur la mesure du pH et de la conductivité d'une solution obtenue par traitement d'un échantillon de roche. Mais ces tests ne font pas l'unanimité. Ils ne prendraient pas en compte tout les paramètres.
- Tests géochimiques cinétiques : ils permettent de déterminer le taux d'oxydation et le temps nécessaire à la mise en place de la production d'acide. Il est ainsi possible de prédire la vitesse de libération des métaux.

Pour plus de détails sur ces tests, on pourra consulter le site Internet « Enviromine » : [www.enviromine.com](http://www.enviromine.com), rubrique « Acid Rock Drainage ».

Malgré l'absence d'un modèle « quantitatif » d'évaluation du risque lié au drainage acide, nous proposons ici, à partir des informations collectées dans la littérature, une méthodologie « qualitative » servant à évaluer si le fonds géochimique d'un aquifère a été influencé par d'éventuelles activités extractives. Celle-ci est basée sur l'analyse des mécanismes mis en jeu lors du drainage acide. La Figure 66 résume les étapes à suivre. Il est important de souligner que des analyses chimiques ne suffisent pas pour identifier le rôle joué par les activités extractives, et qu'il est indispensable de bien connaître les conditions hydrogéologiques du site étudié. Pour cela, il est recommandé de réaliser les tâches suivantes (Brunet, 2000) :

- Relevé des niveaux piézométriques
- Inventaire des exutoires (nombre, localisation, débit)
- Inventaire des utilisations de l'eau sur le site, ainsi qu'en amont et en aval
- Mesure des débits d'étiage des rivières présentes sur le bassin versant du site
- Observation de la pluviométrie
- Mesure de la perméabilité des terrains



## 6. Conclusion générale et perspectives

L'objectif de cette étude était d'examiner les relations entre la lithologie et la composition chimique des eaux afin de définir une typologie des faciès géochimiques en fonction des formations aquifères et de proposer une méthodologie qui permette à chaque gestionnaire de bassin de caractériser les états de référence des eaux de ses différents aquifères ("état patrimonial"). La question posée par tout gestionnaire d'une ressource en eau pourrait être « quels constituants et quelles propriétés chimiques dois-je trouver dans une ressource donnée ? ».

La première phase de l'étude avait déjà montré la complexité des mécanismes d'acquisition des caractères chimiques d'un aquifère. Une relation générale entre la composition chimique des eaux et les minéraux en contact au sein de l'aquifère existe. Ainsi des pistes ont pu être proposées pour définir ce que devrait être la composition en éléments majeurs pour un type d'aquifère donné.

L'approche par élément mineur ou trace met en évidence également que leur occurrence naturelle au sein d'un aquifère n'est pas fortuite, qu'elle résulte de multiples processus physiques et chimiques, et que le contexte géologique joue un rôle non négligeable. Un tableau synthétique permet de donner une image à un instant donné des connaissances actuelles des occurrences en éléments toxiques et indésirables, susceptibles de dépasser les normes AEP, en fonction de la nature lithologique de chaque type d'aquifère. Parallèlement au guide de mise en évidence d'une origine naturelle, la matrice « activité- polluant » proposée permet d'identifier les causes anthropiques associées à la présence de tel élément dans une nappe (annexe 5).

La relation composition chimique de l'eau et géochimie des terrains traversés est simple dans le cas où l'aquifère reçoit une recharge directe par la pluie et dans lequel l'eau captée n'a pas été en contact avec un autre aquifère ou d'autres eaux au cours de son circuit souterrain. La dernière partie du rapport présentant les processus pouvant influencer le fonds géochimique d'un aquifère montre que cette relation se complexifie avec :

- l'influence d'aquifères interconnectés avec différentes compositions,
- un mélange avec d'autres eaux, exemple des intrusions marines, problèmes de drainance,
- l'influence associée au confinement d'une eau,
- l'influence des drainages miniers acides.

Pour chacun de ces processus, une approche méthodologique est proposée d'une part pour le mettre en évidence, et d'autre part pour essayer d'estimer son influence sur la signature originelle de l'aquifère.

Trois conditions principales sont requises pour que l'hydrochimie des eaux reflète celle des formations lessivées et traversées par celles-ci :

- les roches doivent présenter un éventail assez large de compositions géochimiques, c'est le cas sur le territoire national,

- les éléments constitutifs des roches doivent être disponibles à la mise en solution,
- les apports d'éléments extérieurs ne doivent pas venir perturber, voire masquer la minéralisation acquise au cours de l'interaction eau-roche.

Ces phénomènes qui se superposent rendent illusoire une méthode déterministe sans faille applicable à l'ensemble des aquifères, qui permette systématiquement de définir les caractéristiques propres à un aquifère donné. Les guides proposés sont des « recettes » basées sur des cas concrets et donc pas généralisables directement sans vérification préalable sur un nouveau cas d'étude.

Enfin, l'acquisition d'éléments chimiques par interaction eau-roche est fortement liée à la notion de temps de contact eau-roche, ou encore de temps de résidence de l'eau au sein de l'aquifère. Ce dernier aspect peut être approché d'un point de vue hydrogéologique (caractéristiques hydrodynamiques de l'aquifère, perméabilité, vitesse, transmissivité) mais aussi d'un point de vue hydrochimique en définissant l'origine de l'eau, l'origine de la minéralisation, la notion d' « âge de l'eau », notamment en appliquant les méthodes de la géochimie isotopique. Ces méthodes ont été largement expliquées notamment pour identifier les principaux processus influençant la qualité d'une eau souterraine.

De l'étude bibliographique réalisée sur les données en France, il apparaît que les concentrations en éléments majeurs sont relativement bien connues et décrites, pour les différentes catégories d'aquifères, mais très peu d'auteurs définissent les processus d'acquisition. Les occurrences des éléments traces ont été présentées avec une description sommaire des différents mécanismes à l'origine de leur présence au sein des aquifères (éléments ou métaux hérités de la dissolution de minéraux métalliques, de la dissolution de minéraux majeurs, liés à des phénomènes de surface, hérités de silico-aluminates). A la lecture de la littérature, l'ensemble des occurrences de ces éléments traces est encore mal connu, notamment en milieu sédimentaire.

Cette première ébauche de guide méthodologique, qui permettra de mettre en œuvre les analyses nécessaires à la caractérisation de l'état de référence des eaux naturelles dans les différentes entités hydrogéologiques, doit être suivie d'une phase de tests et de validation de ces premières conclusions. Ces phases de test pourraient être réalisées selon deux voies possibles :

- première voie : tester les pistes méthodologiques présentées dans ce rapport sur des aquifères sélectionnés pour leur pertinence technique, en accord avec le comité de pilotage du programme des travaux,
- seconde voie : affiner les connaissances sur des thématiques où quelques lacunes subsistent :
  - évolution entre nappe libre et partie captive dans les aquifères carbonatés et sableux,
  - origine de certains éléments comme le sélénium, l'arsenic en milieu sédimentaire,
  - caractérisation chimique en zone de socle et en milieu volcanique, en identifiant l'occurrence des éléments traces associés. Les connaissances

notamment sur ces éléments, principalement en contexte basaltique sont faibles.

- évolution des caractéristiques chimiques d'un aquifère en fonction de la profondeur.

Sur ces zones de test, des analyses chimiques (et/ou isotopiques) seront réalisées en complément des données existantes. Les résultats permettront d'affiner certains éléments du guide méthodologique.

## **Bibliographie**

AGENCE DE L'EAU SEINE-NORMANDIE (2000), Le Bore, Collection « Le point sur... », Septembre 2000.

ANDRE P., MAZENC B. (1986), Réseau de surveillance de la qualité des eaux souterraines dans le département de l'Essonne – Surveillance 1985. Rapport BRGM 86 SGN 665 IDF.

APAMBIRE W.B., BOYLE D.R., MICHEL F.A. (1997), Geochemistry, genesis, and health implications of fluoriferous groundwaters in the upper regions of Ghana, *Environmental Geology*, 33, pp 13-24.

APRONA (1999), Inventaire de la Qualité des Eaux Souterraines dans la Vallée du Rhin Supérieur.

ARTIGNAN D., CHERY L., HUSSON Y. (1995), Valorisation de l'inventaire géochimique du département de la Loire, Rapport BRGM R38397, 21 p.

ARTIGNAN D., CHERY L., HUSSON Y. (1995), Valorisation de l'inventaire géochimique du département de l'Ardèche, Rapport BRGM R 38398 , 22 p.

BAIZE D. (1997), Teneurs totales en éléments traces métalliques dans les sols (France). Références et stratégies d'interprétation, INRA Editions, Paris, 410 p.

BAIZE D., DESLAIS W., GAIFFE M. (1999), Anomalies naturelles en cadmium dans les sols en France. Etude et gestion des sols, 2, pp 85-104.

BANKS D., REIMANN C., ROYSET O., SKARPHAGEN H., SAETHER O.M. (1995), Natural concentrations of major and trace elements in some Norwegian bedrock groundwaters, *Applied geochemistry*, vol. 10, pp 1-16.

BARBIER J. (1997), Géochimie des eaux de l'Eocène dans le nord-est de l'Île-de-France. Une approche à partir des données de l'Observatoire National de la Qualité des Eaux Souterraines (ONQES), Rapport BRGM R 39500, 57 p.

BARBIER J. (1998), Impact naturel des carrières sur la qualité des eaux souterraines, Rapport BRGM R 40306, 131p.

BARBIER J., BAUDRY D., CHERY L., RUPPERT N., SEGUIN J.-J., VIGOUROUX P. (2001), Contribution à la caractérisation des états de référence géochimique des eaux souterraines. Rapport d'avancement n°1. Etude bibliographique, rapport BRGM/RP-50403-FR, 185 p.

BARBIER J., CHERY L. (1995), Valorisation des données de l'inventaire géochimique pour l'identification des risques de teneurs élevées en métaux lourds dans les eau.

vol. 1 : étude de faisabilité, 52 p ; vol. 2 : Inventaire géochimique du territoire français : commentaires et explication pour une meilleure exploitation des données, 25 p, rapport BRGM R38721.

BARBIER J., CHERY L. (1997), Relation entre fond géochimique naturel et teneurs élevées en métaux lourds dans les eaux (antimoine, arsenic, baryum, chrome, nickel, plomb, zinc). Application (Auvergne et Limousin) et validation, rapport BRGM R39544, 47 p.

BARBIER J., CHERY L. (1999), Origine des éléments indésirables ou toxiques dans les eaux souterraines. Réalisation d'un inventaire national et essai d'identification de l'origine des teneurs anormales, Rapport BRGM R 40448, 62 p.

BARBIER J., PIANTONE P. (2001), Résidus de procédés thermiques : élaboration d'un référentiel. Rapport BRGM RP-50888-FR, 70p.

BEUCAIRE C., GASSAMA N., TRESSONNE N., LOUVAT D. (1999), Saline groundwaters in the hercynian granites (Chardon Mine, France) : geochemical evidence for the salinity origin, Applied Geochemistry, 14, pp 67-84.

BLAVOUX B. (2000), L'utilisation des isotopes pour l'étude des relations nappe – rivière, 7<sup>ème</sup> journée technique du Comité français de l'AIH, Avignon 24 novembre 2000, pp 15-22.

BLIN F., BERNARD D., PAIN J.M., MAILLOT H., VALLEE K., OUDDANE B., WARTEL M. (1996), Aperçu des teneurs en bore et en nickel dans les eaux souterraines du bassin Artois-Picardie : conséquences sur les systèmes d'approvisionnement en eau potable, TSM Techniques sciences methodes, génie urbain génie rural, n°10, pp 680-685.

BONNERY H., MAUROUX B., SOURISSEAU B. (2000), Contrôle qualité et gestion des nappes d'eau souterraine en Gironde. Etat des connaissances à fin 1999, BRGM RP-50397-FR, 103p, 41fig.

BÖTTCHER J., STREBEL O., VOERKELIUS S., SCHMIDT H.L. (1990), Using isotope fractionation of nitrate-nitrogen and nitrate-oxygen for evaluation of microbial denitrification in a sandy aquifer, Journal of Hydrology, 114, pp 413-424.

BOURG A. (1987), Site de stockage de l'Aube. Etude hydrogéologique des modalités naturelles de contrôle du transfert d'éléments traces dans la nappe des sables aptiens. 1<sup>ère</sup> phase-année 1986, BRGM 87 SGN 262 STO.

BOURG A., DEFOIX D., ALAMY Z. (1986), Etude hydrogéochimique des modalités naturelles de contrôle du transfert d'éléments traces dans la nappe des sables aptiens. Site de stockage de l'Aube, BRGM n°87SGN262STO.

BREMOND R., PERRODON C. (1979), Paramètres de la qualité des eaux, Ministère de l'Environnement et du Cadre de Vie, 2<sup>ème</sup> édition, 259 p.

BRGM (1994), Etude du potentiel aquacole des nappes d'eaux souterraines salées de la pointe de la Grave en Gironde, Rapport BRGM R 38074 RS SP 94, 52 p + figures.

BRGM (1995), Pollution par les métaux lourds des eaux destinées à la consommation humaine. Etude de la zone à risque potentiel du Cap Corse (phase 1), Rapport BRGM R 38649, 14 p.

BRGM (1997a), Caractérisation des aquifères contaminés par l'arsenic dans le Haut-Rhin, Rapport BRGM R39799.

BRGM (1997b), Qualité des eaux du Massif Armoricaïn. Fréquence du phénomène de dénitrification naturelle en sous-sol. Equipement des forages et contamination de l'eau exploitée, Rapport BRGM R39357, 40p.

BRGM (1997c), Rejets d'eaux acides en carrières de roches massives. Synthèse et recommandations, Rapport BRGM R 39806, 47p.

BRGM (1997d), Gestion des sites (potentiellement) pollués, Editions du BRGM, 40 p., 10 ann.

BRGM (1998), Interprétation géologique des analyses de baryum et arsenic du Bas-Rhin, Rapport BRGM R 40388, 36 p.

BRGM (1999), Département du Puy-de-Dôme. Identification des zones à teneurs excessives en éléments toxiques dans les eaux souterraines en liaison avec les périmètres miniers et le fond géochimique naturel, Rapport BRGM R 40960, 24 p.

BRGM, Carte géologique d'Epinal, 1/80 000.

BRUNET J.F. (2000), Drainages Miniers Acides. Contraintes et remèdes – Etat des connaissances, Rapport BRGM R 50504, 299p.

BÛCHER A., DUBIEF J., AND LUCAS C. (1983), Retombées estivales de poussières sahariennes sur l'Europe. Rev. Géol. Dyn. Géogr. Phys., 24(2): 153-165.

BURGEAP (2000), Nappes de l'Albien et du Néocomien. Enquête sur les ouvrages de l'Ile-de-France et du pourtour, rapport R. 283 1a, 26 p.

CARRE J. (1975), Géochimie du strontium dans les eaux de nappes et de surface de la région parisienne, Thèse de 3<sup>ème</sup> cycle, Université Paris VI, 88p.

CARRICKER, BREZONIK (1978), Sources, level and reactions of boron in florida waters, Journal of Environmental Quality, vol. 7, n°4, pp 516-522.

CASTANY G., MARGAT J. (1977), Dictionnaire français d'hydrogéologie, Editions du BRGM, 249p.

CHABAULT C. (2001), Approche hydrogéochimique des modalités de recharge de l'aquifère Infra-Toarcien, Mémoire de DEA, Université Paris Sud – Orsay, 95 p.

CHAMP D.R., GULENS J., JACKSON R.E. (1979), Oxidation – reduction sequences in ground water flow systems, Canadian Journal of Earth Science, 16, pp 12-23.

CHASSIN P., BAIZE D., CAMBIER P., STERCKEMAN T. (1996), Les éléments traces métalliques et la qualité des sols : impact à moyen et à long terme, Etude et gestion des sols, 3, 4, pp 297-306.

CHERY L. (1988), Essai de caractérisation géochimique et isotopique d'émergences de circulations profondes dans deux types de massifs granitiques : Auriat (Creuse) et La Sposata (Corse), Thèse de 3<sup>ème</sup> cycle, Université Paris-Sud.

CHERY L. (1992), Interprétation des résultats des analyses isotopiques des eaux du multicouche du Roussillon, Rapport BRGM R 36094, 39p.

CHERY L. (1993a), Etude du potentiel aquacole des nappes de la pointe de la Grave (Gironde). Interprétation des résultats des analyses isotopiques, Rapport BRGM R 37127, 26p.

CHERY L. (1993b), Interprétation des résultats des analyses isotopiques. Etude de la salinité verticale de l'Eocène moyen dans la zone bordelaise (Gironde), Rapport BRGM R 37732, 40p.

CHERY L., BARBIER J. (2000), Le phosphore dans les eaux souterraines en France. Etat des connaissances. Année 1, Rapport BRGM/RP 40857-FR, 61 p.

CHERY L., DUSSEAU P., SOURISSEAU B. (1994), Diagnostic de l'accroissement de la salinité des nappes profondes de l'Eocène moyen en Gironde, Rapport BRGM R 37998 SGN SP 94, 56p.

CHERY L., GATEAU C. (1998), Mise à disposition de l'Inventaire Géochimique sur le territoire national (pour identifier les zones à risques de teneurs élevées en métaux lourds dans les eaux destinées à l'AEP), Rapport BRGM R40207, 27 p., 2 fig., 3 tabl., 111 cartes A3 hors texte, 1 CD-ROM.

CHERY L., GADALIA A., MAZURIER C., SOURISSEAU B. (1999), Ressources thermominérales du Bas-Adour. Grille d'observation de la qualité des eaux. Rapport de synthèse, Rapport BRGM R40675.

CHERY L., MOUVET C. (2000), Principaux processus physico-chimiques et biologiques intervenant dans l'infiltration des produits polluants et leur transfert vers les eaux souterraines, La Houille Blanche, n°7, pp 82-88.

CLAYPOOL G.E., HOLSER W.T., KAPLAN I.R., SAKAI H., ZAK I. (1980), The age curves of sulfur and oxygen isotopes in marine sulfate and their mutual interpretation, *Chemical Geology*, 28, pp 199-260.

DARMENDRAIL D., BAIZE D., BARBIER J., FREYSSINET P., MOUVET C., SALPETEUR I., WAVRER P. (2000), Fond géochimique naturel : état des connaissances à l'échelle nationale, BRGM RP-50518-FR, 93 p, 24 fig., 14 tabl.

DAUM J.R., BAKALOWICZ M., CHERY L., LONGIN G. (1996), Méthodes et moyens de contrôle des biseaux salés dans les aquifères littoraux, Rapport BRGM R 38847.

DAUM J.R., MARTELAT A. (1997), Guide sur la gestion et la protection des captages d'eau potable dans les nappes alluviales, Document Technique FNDAE n°19, Ed. BRGM.

DDASS du Haut-Rhin (1997), Présence d'arsenic dans les eaux destinées à la consommation humaine dans le canton de Ferrette (Haut-Rhin). Evaluation de l'exposition à l'arsenic des populations vivant à Ferrette. Colmar, France, étude mai 1997.

DE CARITAT P., DANILOVA S., JAEGER O., REIMANN C., STORRO G. (1998), Groundwater composition near the nickel-copper smelting industry on the Kola Peninsula, Central Barents region (NW Russia and NE Norway), *Journal of Hydrology*, vol. 208, pp 92-107.

DENIS M., BERNARD D., VALLEE K., MAILLOT H. (2000), Le nickel d'origine géologique dans les eaux alimentaires belges et françaises, *TSM Techniques sciences methodes, génie urbain génie rural*, n°6, pp 122-135.

DESLAIS W., BAIZE D. (1997), Etudes des éléments traces dans les sols agricoles français. Un programme ADEME/INRA, Actes des journées techniques : épandage des boues résiduaires – aspects sanitaires et environnementaux. ADEME, 241-243.

DESPIAU S. COUGNENC S. (1994) Physico-chemical characteristics of Aerosols transported over the French Mediterranean coast. EUROTRAC.1-7.

DUBOIS J.D., PARRIAUX A. (1990), Hydrogeological characteristics of crystalline aquifers. Exemple of the Mont-Blanc and Aiguilles Rouges massifs (France, Italy and Switzerland) : first results, *Memoires of the 22<sup>nd</sup> congress of IAH*, vol. XXII, Lausanne.

DUERMAEL G. (1997), Ressource en eau profonde de qualité et dénitrification naturelle en Mayenne, Rapport BRGM R39643.

EDMUNDS W.M. (1973), Trace elements variations across an oxidation – reduction barrier in a limestone aquifer. Dans : E. Ingerson (éditeur), *Proceedings Symposium on*

Hydrogeochemistry and Biogeochemistry, Tokyo, 1970. Clarke, Washington D.C., 1 : pp 500-520.

EDMUNDS W.M. (1976), Groundwater geochemistry – controls and processes. In : Groundwater Quality, Measurement, Prediction, and Protection. Water Ressouce Center, Medmenham, pp 115-147.

EDMUNDS W.M., BATH A.H., MILES D.L. (1982), Hydrochemical evolution of the East Midlands Triassic sandstone aquifer, England, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 46, pp 2069-2081.

EDMUNDS W.M., WALTON N.R.G. (1983), The Lincolnshire limestone – Hydrogeological evolution over a ten year period, *Journal of Hydrology*, 61, pp 201-211.

EQUILBEY E., DEROIN J.P., MARTIN J.C. (2000), Etude des relations entre les niveaux piézométriques et la qualité chimique des eaux des aquifères de Basse-Normandie, rapport BRGM RP-50382-FR, 105p.

ERIKSSON E. (1955), Air borne salts and the chemical composition of river waters. *Tellus*, 7: 243-250.

FONTES J.C., MATRAY J.M. (1993), Geochemistry and origin of formation brines from the Paris Basin, France. 2. Saline solutions associated with oil fields, *Chemical Geology*, 109, pp 177-200.

FRITZ P., CLARK I. (1997), *Environmental isotopes in hydrogeology*, Lewis Publishers, NY, 328p. Consultable sur internet : [www.science.uottawa.ca/~eih](http://www.science.uottawa.ca/~eih)

GADALIA A., LAURENDON P. (1994), Gestion de la ressource en eau de l'aquifère captif du Bajocien, phase 2 : origine et possibilités de traitement du fluor, BRGM R37917.

GAILLARDET J., DUPRÉ B., ALLÈGRE C.J., NÉGREL P. (1997), Chemical and physical denudation in the Amazon River Basin. *Chem. Geol.*, 142: 141-173.

GARCIA B., BERTIN C., RICARD J., BOURG A., LAVANDIER P., LABROUE L. (1994), Effet de berge , effet de vase, deux facteurs différents de mobilisation du manganèse : un exemple dans le champ captant de la vallée du Lot (France), *Annales de Limnologie*, 30, pp 67-85.

GAT J.R. (1981), Groundwater in stable isotope hydrology. Deuterium and Oxygen 18 in the water cyle, Technical report series n°210, pp 223-240.

GIAMMANCO S., OTTAVIANI M., VALENZA M., VESCHETTI E., PRINCIPIO E., GIAMMANCO G., PIGNATO S. (1998), Major and trace elements geochemistry in the

ground waters of a volcanic area : Mount Etna (Sicily, Italy), *Water Resource*, vol. 32, n°1, pp19-30.

GRANDAROWSKI (1979), *Qualité des eaux souterraines en Alsace. Etude concernant les éléments traces dans les alluvions plio-quadernaires hors du domaine rhénan en Alsace*, BRGM 79SGN 133ALS.

GREW E.S., ANOVITZ L.M. (1996), *Boron. Mineralogy, Petrology, and Geochemistry, Reviews in Mineralogy*, vol. 33, Mineralogical Society of America, 862p.

GUGLIELMI Y., PRIEUR L. (1997), *Essai de localisation et de quantification des résurgences sous-marines d'un aquifère captif à porosité d'interstices : exemple de la nappe alluviale de la basse vallée du Var (Méditerranée, France)*, *Journal of Hydrology*, 190, pp 111-122.

GUIOLLOT B. (1978), *Contribution à l'étude du bore dans les eaux du Bassin Parisien*, Thèse de 3<sup>ème</sup> cycle, Université Paris 6, 85p.

HARD B. C., WALTHER C., BABEL W. (1999), *Sorption of Aluminium by Sulfate-Reducing Bacteria Isolated from Uranium Mine Tailings*, *Geomicrobiology Journal*. (1999) Vol. 16, pp 267-275.

HEATON T.H.E., VOGEL J.C. (1981), « Excess air » in groundwater, *Journal of Hydrology*, 50, pp 201-216.

HEM (1970), *Chemical behaviour of mercury in aqueous media*, in *Mercury in the Environment*, US Geological Survey, Professional Paper, 713, pp 19-24.

HEM J.D. (1965), *Equilibrium chemistry of iron in groundwater*, in FAUST S.D. & HUNTER J.V., *Principles and applications of water chemistry*, pp 625-643.

HEM J.D. (1977), *Reactions of metal ions surfaces of hydrous iron oxides*, *Geochimica & Cosmochimica Acta*, vol. 41, pp 527-538.

HEM J.D. (1985), *Study and interpretation of the chemical characteristics of natural water*, U.S. Geological Survey Water Supply, paper 2254, 264p.

HERCZEG A.L., LOVE A.J., ALLAN G., FIFIELD L.K. (1996), *Uranium-234/238 and chlorine-36 as tracers of inter-aquifer mixing : Otway Basin, South Australia*, IAEA Proceedings Series vol.2, *International Symposium on Isotopes in Water Resources*, pp 123-133.

HESSKE S., PARRIAUX A., BENSIMON M. (1997), *Geochemistry of springwaters in Molasse aquifers : typical mineral trace elements*, *Eclogae Geologicae Helvetiae*, 90, pp151-171.

HORN M.K., ADAMS J.A.S. (1966), Computer derived geochemical balance elements abundances, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 30, pp279-297.

HORNER S., WEAVER T.R. (1998), Tidal influence on metal concentrations in groundwater, Geelong, Australia, International symposium on water-rocks interaction, Balkema, Rotterdam, 1998, Arehart & Hulston eds, pp 235-238.

HOWARD K.W.F. (1985), Denitrification in a major limestone aquifer, *Journal of Hydrology*, 76, pp 265-280.

HUDSON-EDWARDS K.A., SHELL C., MACKLIN M.G. (1999), Mineralogy and Geochemistry of alluvium contaminated by metal mining in the Rio Tinto area, southwest Spain, *Applied Geochemistry* 14 (1999), pp 1015-1030.

INRS (1988), Nickel et composés minéraux, fiche toxicologique n°68, cahiers de notes documentaires n°133, INRS, 4<sup>ème</sup> trimestre 1988.

ISENSCHMID C., SCHÄRER M. (1990), Eléments indicatifs d'un dépôt de déchets et leur identification dans les eaux souterraines, *Memoires of the 22<sup>nd</sup> Congress of IAH*, vol. XXII, Lausanne, pp 1408-1415.

JÜNGE (1963), *Air chemistry and radioactivity*. Academic Press, New York.

KAFRI U., ARAD A., HALICZ L. (1989), Fluorine occurrence in groundwater in Israel and its significance, *Journal of hydrology*, 106, pp 109-129.

KARNAY G. (1999), Delimitation des aquifères susceptibles de renfermer du sélénium en Poitou-Charentes (France), BRGM R40460.

KLOPPMANN W. (2000), Inventaire de la qualité des eaux souterraines dans la vallée du Rhin Supérieur. Résultats des études sur les couches profondes de l'aquifère : analyses isotopiques, rapport BRGM RP-50297-FR, 21 p.

KNOCK K. (1974), Boron geochemistry and environmental chemistry, Arizona State University, Ph.D. - Geochemistry.

LALLY Ch. (1996), Toxicité du bore. L'évaluation du risque chez l'homme, *TSM Techniques sciences methodes, génie urbain génie rural*, n°10, pp 707-711.

LANDREAU A., MARIOTTI A. (1989), Mise en évidence in situ de la dénitrification naturelle dans les eaux souterraines, Rapport BRGM 89 SGN 398.

LARSEN F., POSTMA D. (1997), Nickel mobilization in a groundwater well field : release by pyrite oxidation and desorption from manganese oxides, *Environmental Science Technology*, n°31, pp 2589-2595.

LE BIDEAU L., DUDOIGNON P., MAS A., PAY T. (2000), Mécanisme de dénitrification dans la région de Saint-Pierre/Dive (Calvados – France) : rôle de la structure oolithique de l'aquifère calcaire, ESRA'2000, Poitiers 13-15 septembre, S2, 31-34.

LEDOUX E. (1996), Données et concepts utiles pour la gestion optimale de l'environnement hydrogéologique, aspect méthodologique, Les Techniques, Vol 96, Numéro spécial "Mines et carrières", décembre 1996, pp. 11-13.

LEMOINE B. (1975), Essai de cartographie de la qualité chimique des eaux souterraines de la France à l'échelle du 1/1 000 000<sup>e</sup>, Rapport BRGM 75 SGN 050 AME, 124 p.

LEMORDANT Y. (1995), Synthèse hydrogéologique de l'aquifère infra-Toarcien en région Poitou-Charentes, BRGM R38893.

LIKENS E.G., BORMANN F.H., PIERCE R.S., EATON J.S., JOHNSON N.M. (1977), Biogeochemistry of a forested ecosystem. Springer-Verlag, Berlin.

LOYE-PILOT M.D., MARTIN J.M., MORELLI J. (1986), Influence of Saharan dust on the rain acidity and atmospheric input to the Mediterranean. Nature, 321: 427-428.

MANDIA Y., PARRIAUX A. (1990), Hydrochemical study of evaporitic aquifers of the Rhone Basin Trias (Western Swiss Alps). First results, Memoires of the 22<sup>nd</sup> Congress of IAH, vol. XXII, Lausanne, 1990, pp 304-313.

MARCHAL J.P., CHERY L. (1995), Contamination marine de l'aquifère plio-quadernaire du Roussillon (Pyrénées Orientales), Rapport BRGM R38604, 83 p.

MARINI L., CANEPA M., CIPOLLI F., OTTONELLO G., ZUCCOLINI M.V. (2001), Use of stream sediment chemistry to predict trace element chemistry of groundwater. A case study from the Bisagno valley (Genoa, Italy), Journal of hydrology 241, pp 194-220.

MARIOTTI A. (1986), La dénitrification dans les eaux souterraines, principes et méthodes de son identification : une revue, Journal of Hydrology, 88, pp 1-23.

MARSAUD B. (1996), Structure et fonctionnement de la zone noyée des karsts à partir des résultats expérimentaux, Thèse de 3<sup>ème</sup> cycle, Université Paris XI, Orsay.

MARSAULT B. (2001), Le sélénium dans les eaux souterraines, Mémoire bibliographique, Université d'Avignon, 34 p.

MARTIN G. (1990), Dénitrification chimique et/ou biologique : recherche sur les mécanismes, Rapport pour le Ministère de l'Environnement, ENV/87078.

- MATRAY J.M. (1988), Hydrochimie et géochimie isotopique des eaux du réservoir pétrolier du Trias et du Dogger dans le bassin de Paris, Thèse de 3<sup>ème</sup> cycle, Université Paris XI, Orsay, 120p.
- MATRAY J.M., CHERY L. (1995), Origine de la salinité des eaux. Baie de Bourgneuf-Noirmoutier, BRGM Note technique n°HYDR/NT/95/204, 14p.
- MAUROUX B., PLATEL J.P., BONNERY H. (2000), Gestion des ressources en Aquitaine-Année 4-Contribution à la mise en place des réseaux de surveillance des niveaux, de la qualité et des prélèvements, BRGM RP-50464-FR, 59p, 15 fig., 5 ann.
- MEDIC'EAU, n°1, Plomb et Santé, L'Aluminium et la maladie d'Alzheimer, mars 2001.
- MERLIVAT L., VUILLAUME Y. (1970), Caractérisation de l'intrusion marine dans la nappe de la Crau à l'aide du deutérium, Rapport BRGM 70 SGN 142 HYD, 5p.
- MEYBECK M. (1979), Concentration des eaux fluviales en éléments majeurs et apports en solution aux océans. Rev. Géol. Dyn. Géogr. Phys., 21(3): 215-246.
- MEYBECK M. (1983), Atmospheric inputs and river transport of dissolved substances. Hamburg Symposium. Hamburg. IAHS publ. 141, 173-192.
- MEYBECK M. (1984), Les fleuves et le cycle géochimique des éléments, Thèse d'état, Université Pierre et Marie Curie, 456p.
- MICHARD G. (1989), Equilibres chimiques dans les eaux naturelles, Publisud, 357 p.
- MILLS C., ENG P., ROBERTSON A., Acide rock drainage, site internet « Enviromine » : [www.infomine.com/technology/enviromine/ard/home.htm](http://www.infomine.com/technology/enviromine/ard/home.htm)
- MOREAU C. (1993), Caractéristiques et gestion des eaux souterraines salées de la baie de Bourgneuf : synthèse des connaissances et standardisation de protocoles communs d'analyse des paramètres de qualité, 45p.
- MOREAU C.F, BOURG A, SIMON C., RUHARD J.P. (1990), Identification de la contamination par l'arsenic de points d'eau de la région de captieux (Sud-Gironde et Nord-Landes), BGRM R 31 173 AQI 4S 90, 21 p, 3 ann.
- NEGREL P., BARBIER J., PETELET-GIRAUD E. (2001), Caractérisation géochimique et isotopique des relations eaux de surface – eaux souterraines de la zone humide de la Loire au niveau du Bec d'Allier, rapport BRGM RP-50668-FR, 71 p.
- NÉGREL PH. (1992), Utilisation des isotopes du strontium, des alcalins et alcalino-terreux pour la détermination des bilans des éléments chimiques dans les fleuves: apports atmosphériques, altération des roches. Exemple du bassin du Congo. Thèse de Doctorat, Université Paris VII, France. 249 pp.

NÉGREL PH., ALLÈGRE C.J., DUPRÉ B., LEWIN E. (1993), Erosion sources determined by inversion of major and trace element ratios and strontium isotopic ratios in river water: The Congo Basin case. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 120: 59-76.

NORDSTROM D.K., ALPERS C.N., PTACEK C.J., BLOWES D.W. (2000), Negative pH and extremely acidic mine waters from Iron Mountain, California, *Environmental Science and Technology*, 34, pp 254-258.

OMS (1994), Directives de qualité pour l'eau de boisson, vol. 1, Recommandations, 2<sup>ème</sup> édition, Genève, 202 p.

PAIN J.M. (1996), Traceurs chimiques naturels, marqueurs de la pollution urbaine : exemple du bore, DEA Instrumentation et Analyses Avancées, Ecole Universitaire d'Ingénieurs de Lille, 35 p.

PAIN J.M., MAILLOT H., BERNARD D., BLIN F., WARTEL M., OUDDANE B. (1996), Le bore marqueur de pollution urbaine, le bore naturel : état des connaissances et illustrations régionales dans le bassin Artois-Picardie, TSM Techniques sciences methodes, génie urbain génie rural, n°10, pp 673-679.

PAUWELS H. (1998), Comportement de l'azote dans l'aquifère du bassin du Coët-Dan, in : Agriculture intensive et qualité des eaux, CHEVERRY C. (Editeur), INRA editions, 297p.

PAUWELS H. (2000), Synthèse des cas de dénitrification naturelle dans les eaux souterraines en France : intérêt du processus pour restaurer la qualité des eaux, Rapport BRGM R50304, 39p.

PAUWELS H., EBERSCHWEILER Ch., FOUCHER J.C., BRACH M. (1995), Etude sur le Bassin Versant Experimental du Coët Dan (Naizin, Morbihan), Rapport BRGM R 38388, 49p.

PAUWELS H., LASSIN A., FOUCHER J.C., DESCHAMPS Y., TERCIER M.L., GRAZIOTTIN F., CASTROVIEJO R., SAMPER J., LOPEZ A. (2001), Metal concentrations in groundwater around disturbed and undisturbed massive sulfide deposits, *Water-Rock Interaction 2001*, Cidu (Ed.), pp 1257-1260.

PAUWELS H., MARTELAT A., FOUCHER J.C., LACHASSAGNE P. (1996), Dénitrification dans les eaux du bassin versant du Coët Dan : suivi géochimique et hydrogéologique du processus, Rapport BRGM R 39055, 66p.

PAUWELS H., TERCIER-WAEBER M.L., ARENAS M., CASTROVIEJO R., DESCHAMPS Y., LASSIN A., GRAZIOTTIN F., Chemical characteristics of groundwaters at two massive sulphide deposits in an area of previous mining contamination, South Iberian Pyrite Belt, Spain, *Journal of Geochemical Exploration*, à paraître.

PETELET E. (1998), Application de la géochimie à l'étude des mouvements d'eaux à moyenne et petite échelle : les bassins versant de l'Hérault et de la Peyne (S. France). Utilisation des éléments majeurs, traces et des isotopes du Sr et du Pb. Thèse de Doctorat, Université Montpellier II, France. 512 pp.

PETELET E., LUCK J.-M., BEN OTHMAN D., NÉGREL P., AQUILINA L., (1998), Geochemistry and water dynamics of a medium-sized watershed: I. Organisation of the different water reservoirs as constrained by Sr isotopes, major and trace elements. *Chem. Geol.*, 150(1-2): 63-83.

PINSON S., CAOUS J.Y. (2001), Réseau patrimonial de surveillance de la qualité des eaux souterraines du Bassin Artois-Picardie. Expertise des anomalies, Rapport BRGM RP-51021-FR, 76 p.

PINTE F. (2000), Les exhaures acides. Note BRGM, 12 p.

PLAGNES V. (1997), Structure et fonctionnement des aquifères karstiques. Caractérisation par la géochimie des eaux, Thèse, Univ. Montpellier II, 372p.

PLAISANCE H., CODDEVILLE P., GUILLERMO R., ROUSSEL I. (1996), Spatial variability and source identification of rural precipitation chemistry in France, *Sci. Total Environ.*, 180, pp 257-270.

PLATEL J.P., BONNERY H., CHERY L., MAUROUX B., SEGUIN J.J., SOURISSEAU B., BENHAMMOUDA S., DUFOUR P. (1999), Gestion des eaux souterraines en Aquitaine. Année 3 Etude sectorielle. Relations entre l'estuaire de la Gironde et la nappe de l'Eocène moyen. Réalisation d'un piézomètre complémentaire. Mise en place du réseau de surveillance et protocole d'actions. Synthèse des connaissances, Rapport BRGM R40729, 88p

PROBST A., MASSABUAU J.-C., PROBST J.-L., FRITZ B. (1990), Acidification des eaux de surface sous l'influence des précipitations acides : rôle de la végétation et du substratum, conséquence pour les populations de truites. Le cas des ruisseaux des Vosges, *Compte Rendu de l'Académie des Sciences, Paris* 311, Série II, 405.

RAOULT Y. (1999), La nappe de l'Albien dans le Bassin de Paris : de nouvelles idées pour de vieilles eaux, Thèse de 3<sup>ème</sup> cycle, Université Paris VI.

REIJNDERS H.F.R., VAN DRECHT G., PRINS H.F., BOUMANS L.J.M. (1998), The quality of groundwaters in the Netherlands, *Journal of hydrology* 207, pp 179-188.

ROBERTSON F.N. (1991), Geochemistry of ground water in alluvial basins of Arizona and adjacent parts of Nevada, New Mexico, and California, U.S. geological survey professional paper 1406-C, 90pp.

- RODIER J. (1984), L'analyse de l'eau : eaux naturelles, eaux résiduaires, eau de mer : chimie, physicochimie, bacteriologie, biologie, Dunod, 1365p.
- ROSE S., ELLIOTT W.C. (2000), The effects of pH regulation upon the release of sulfate from ferric precipitates formed in acid mine drainage, *Applied Geochemistry*, Vol. 15, pp 27-34.
- RUHARD J.P., BERTRAND L. (1993), Contamination par l'arsenic de la nappe du Miocène Aquitaine (2<sup>ème</sup> phase), BRGM R 37338 BOR 4S 93, 20 p, 4 ann.
- SCHMITT J.M., COMBES P. (1996), Impact hydrogéologique et hydrochimique de l'abandon d'une mine métallique. Cas de Largentière (Ardèche, France), *Les Techniques*, Vol 96, Numéro spécial "Mines et Carrières ", décembre 1996, pp. 38-47.
- SIDLE W.C. (1993), Naturally occurring mercury contamination in a pristine environment, *Environmental Geology*, 21, pp 42-50.
- SIGG L., STUMM W., BEHRA P. (1994), Chimie des milieux aquatiques. Chimie des eaux naturelles et des interfaces dans l'environnement, Masson, 391p.
- SIMON B. (1986), Apports de la biogéochimie isotopique à la connaissance de la dénitrification des eaux souterraines, Thèse de 3<sup>ème</sup> cycle, Université Paris VI, 163 p.
- SMALL T.D., WARREN L.A., RODEN E.E., FERRIS F.G. (1999), Sorption of strontium by bacteria, Fe(III) oxide, and bacteria - Fe(III) oxide composites, *Environmental Science Technology*, 33, pp 4465-4470.
- STALLARD R.F. EDMOND J.M. (1981), Geochemistry of the Amazon. 1. Precipitation chemistry and marine contribution to the dissolved load at the time of peak discharge. *J. Geophys. Res.*, 86(C10): 9844-9858.
- STANGER G., NEAL C. (1994), The occurrence and chemistry of huntite from Oman, *Chemical Geology*, 112, pp 247-254.
- STUMM W., MORGAN J.J. (1981), *Aquatic chemistry : an introduction emphasizing chemical equilibria in natural waters*, a Wiley-interscience publication, 780p.
- TALBO H., PAUWELS H. (2001), Capacités épuratrices des zones humides. Etude Hydrogéologique et géochimique de zones humides. Relations avec les nappes d'eau souterraine, Rapport de synthèse BRGM RP-50547-FR, 46p.
- TALBOT A., KIEFFER C. (1988), Projet d'une aire de stockage à Wittelsheim (Haut-Rhin). Recherche d'éléments traces dans l'aquifère, Rapport BRGM 88 SGN 338 ALS, 16 p.
- TOULHOAT P. (1996), Evolution chimique des eaux profondes et de surface, *Les Techniques*, Vol 96, Numéro spécial "Mines et Carrières ", décembre 1996, pp. 26-29.

TRAVI Y. (1993), Hydrogéologie et hydrochimie des aquifères du Sénégal. Hydrochimie du fluor dans les eaux souterraines, Sciences Géologiques, mémoire n°95, 155 p.,

VALLEE K. (1999), Le nickel dans les eaux alimentaires. Application à des champs captants du bassin Artois-Picardie, Thèse de doctorat, EUDIL, Université Lille I, 268p.

VALLEE K., BERNARD D., BOULLENGER C., BRIAND G., CACHEUX P., CONTE B., MAILLOT H. (1999), Le nickel dans les aquifères alimentant le bassin Artois-Picardie : cas du champ captant des Ansereuilles, TSM Techniques sciences methodes, génie urbain génie rural, n°11, pp 75-85.

VANNIER C. (1996). Impact hydrochimique de l'exploitation de carrières de roches massives en Bretagne. Les Techniques, Vol 96, Numéro spécial "Mines et Carrières ", décembre 1996, pp. 30-37.

VERNOUX J.F., BARBIER J., CHERY L. (1998), Les anomalies en sélénium dans les captages d'Ile-de-France (Essone, Seine-et-Marne), rapport BRGM R40114, 46p, 19 fig., 6 tabl., 4 ann.

VOGEL J.C., TALMA A.S., HEATON T.H.E. (1981), Gaseous nitrogen as evidence for denitrification in groundwater, Journal of Hydrology, 50, pp 191-200.

VUILLAUME Y. (1970), Caractérisation géochimique de l'intrusion marine dans la nappe de la Crau, Rapport BRGM 70 SGN 133 HYD, 46 p.

ZAHN M.T., SEILER K.P. (1992), Field studies on the migration of arsenic and cadmium in a carbonate gravel aquifer near Munich (Germany), Journal of Hydrology, 133, pp 201-214.

## **ANNEXE 1**

### **Bibliographie classée**

#### **Références classées par élément toxique**

##### **Arsenic**

BRGM (1997), Caractérisation des aquifères contaminés par l'arsenic dans le Haut-Rhin, BRGM R39799.

BRGM (1998), Interprétation géologique des analyses de baryum et arsenic du Bas-Rhin, Rapport BRGM R 40388, 36 p.

DDASS du Haut-Rhin (1997), Présence d'arsenic dans les eaux destinées à la consommation humaine dans le canton de Ferrette (Haut-Rhin). Evaluation de l'exposition à l'arsenic des populations vivan à Ferrette. Colmar, France, étude mai 1997.

DUBOIS J.D., PARRIAUX A. (1990), Hydrogeological characteristics of crystalline aquifers. Exemple of the Mont-Blanc and Aiguilles Rouges massifs (France, Italy and Switzerland) : first results, Memoires of the 22<sup>nd</sup> congress of IAH, vol. XXII, Lausanne.

MOREAU C.F, BOURG A, SIMON C., RUHARD J.P. (1990), Identification de la contamination par l'arsenic de points d'eau de la région de captieux (Sud-Gironde et Nord-Landes), BGRM R 31 173 AQI 4S 90, 21 p, 3 ann.

RUHARD J.P., BERTRAND L. (1993), Contamination par l'arsenic de la nappe du Miocène Aquitaine (2<sup>ème</sup> phase), BRGM R 37338 BOR 4S 93, 20 p, 4 ann.

ZAHN M.T., SEILER K.P. (1992), Field studies on the migration of arsenic and cadmium in a carbonate gravel aquifer near Munich (Germany), Journal of Hydrology, 133, pp 201-214.

##### **Cadmium**

ZAHN M.T., SEILER K.P. (1992), Field studies on the migration of arsenic and cadmium in a carbonate gravel aquifer near Munich (Germany), Journal of Hydrology, 133, pp 201-214.

##### **Chrome**

HESSKE S., PARRIAUX A., BENSIMO N M. (1997), Geochemistry of springwaters in Molasse aquifers : typical mineral trace elements, Eclogae Geologicae Helvaticae, 90, pp151-171.

ROBERTSON F.N. (1991), Geochemistry of ground water in alluvial basins of Arizona and adjacent parts of Nevada, New Mexico, and California, U.S. geological survey professional paper 1406-C, 90pp.

### **Mercure**

HEM (1970), Chemical behaviour of mercury in aqueous media, in Mercury in the Environment, US Geological Survey, Professional Paper, 713, pp 19-24.

SIDLE W.C. (1993), Naturally occurring mercury contamination in a pristine environment, Environmental Geology, 21, pp 42-50.

### **Nickel**

BLIN F., BERNARD D., PAIN J.M., MAILLOT H., VALLEE K., OUDDANE B., WARTEL M. (1996), Aperçu des teneurs en bore et en nickel dans les eaux souterraines du bassin Artois-Picardie : conséquences sur les systèmes d'approvisionnement en eau potable, TSM Techniques sciences methodes, génie urbain génie rural, n°10, pp 680-685.

DE CARITAT P., DANILOVA S., JAEGER O., REIMANN C., STORRO G. (1998), Groundwater composition near the nickel-copper smelting industry on the Kola Peninsula, Central Barents region (NW Russia and NE Norway), Journal of Hydrology, vol. 208, pp 92-107.

DENIS M., BERNARD D., VALLEE K., MAILLOT H. (2000), Le nickel d'origine géologique dans les eaux alimentaires belges et françaises, TSM Techniques sciences methodes, génie urbain génie rural, n°6, pp 122-135.

LARSEN F., POSTMA D. (1997), Nickel mobilization in a groundwater well field : release by pyrite oxidation and desorption from manganese oxides, Environmental Science Technology, n°31, pp 2589-2595.

VALLEE K. (1999), Le nickel dans les eaux alimentaires. Application à des champs captants du bassin Artois-Picardie, Thèse de doctorat, EUDIL, Université Lille I, 268p.

VALLEE K., BERNARD D., BOULLENGER C., BRIAND G., CACHEUX P., CONTE B., MAILLOT H. (1999), Le nickel dans les aquifères alimentant le bassin Artois-Picardie : cas du champ captant des Ansereuilles, TSM Techniques sciences methodes, génie urbain génie rural, n°11, pp 75-85.

### **Sélénium**

KARNAY G. (1999), Delimitation des aquifères susceptibles de renfermer du sélénium en Poitou-Charentes (France), BRGM R40460.

MARSAULT B. (2001), Le sélénium dans les eaux souterraines, Mémoire bibliographique, Université D'Avignon, 34 p.

VERNOUX J.F., BARBIER J., CHERY L. (1998), Les anomalies en sélénium dans les captages d'Ile-de-France (Essone, Seine-et-Marne), rapport BRGM R40114, 46p, 19 fig., 6 tabl., 4 ann.

## **Références classées par élément indésirable**

### **Aluminium**

PROBST A., MASSABUAU J.-C., PROBST J.-L., FRITZ B. (1990), Acidification des eaux de surface sous l'influence des précipitations acides : rôle de la végétation et du substratum, conséquence pour les populations de truites. Le cas des ruisseaux des Vosges, *Compte Rendu de l'Académie des Sciences, Paris* 311, Série II, 405.

### **Baryum**

BRGM (1998), Interprétation géologique des analyses de baryum et arsenic du Bas-Rhin, Rapport BRGM R 40388, 36 p.

### **Bore**

AGENCE DE L'EAU SEINE-NORMANDIE (2000), Le Bore, Collection « Le point sur... », Septembre 2000.

BLIN F., BERNARD D., PAIN J.M., MAILLOT H., VALLEE K., OUDDANE B., WARTEL M. (1996), Aperçu des teneurs en bore et en nickel dans les eaux souterraines du bassin Artois-Picardie : conséquences sur les systèmes d'approvisionnement en eau potable, *TSM Techniques sciences methodes, génie urbain génie rural*, n°10, pp 680-685.

CARRICKER, BREZONIK (1978), Sources, level and reactions of boron in florida waters, *Journal of Environmental Quality*, vol. 7, n°4, pp 516-522.

GUIOLLOT B. (1978), Contribution à l'étude du bore dans les eaux du Bassin Parisien, Thèse de 3<sup>ème</sup> cycle, Université Paris 6, 85p.

GREW E.S., ANOVITZ L.M. (1996), Boron. Mineralogy, Petrology, and Geochemistry, *Reviews in Mineralogy*, vol. 33, Mineralogical Society of America, 862p.

KNOCK K. (1974), Boron geochemistry and environmental chemistry, Arizona State University, Ph.D.- Geochemistry.

PAIN J.M. (1996), Traceurs chimiques naturels, marqueurs de la pollution urbaine : exemple du bore, DEA Instrumentation et Analyses Avancées, Ecole Universitaire d'Ingénieurs de Lille, 35 p.

PAIN J.M., MAILLOT H., BERNARD D., BLIN F., WARTEL M., OUDDANE B. (1996), Le bore marqueur de pollution urbaine, le bore naturel : état des connaissances et illustrations

régionales dans le bassin Artois-Picardie, TSM Techniques sciences methodes, génie urbain génie rural, n°10, pp 673-679.

### **Fluor**

APAMBIRE W.B., BOYLE D.R., MICHEL F.A. (1997), Geochemistry, genesis, and health implications of fluoriferous groundwaters in the upper regions of Ghana, *Environmental Geology*, 33, pp 13-24.

CHABAULT C. (2001), Approche hydrogéochimique des modalités de recharge de l'aquifère Infra-Toarcien, Mémoire de DEA, Université Paris Sud – Orsay, 95 p.

DUBOIS J.D., PARRIAUX A. (1990), Hydrogeological characteristics of crystalline aquifers. Exemple of the Mont-Blanc and Aiguilles Rouges massifs (France, Italy and Switzerland) : first results, *Memoires of the 22<sup>nd</sup> congress of IAH*, vol. XXII, Lausanne.

GADALIA A., LAURENDON P. (1994), Gestion de la ressource en eau de l'aquifère captif du Bajocien, phase 2 : origine et possibilités de traitement du fluor, BRGM R37917.

HORN M.K., ADAMS J.A.S. (1966), Computer derived geochemical balance elements abundances, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 30, pp279-297.

KAFRI U., ARAD A., HALICZ L. (1989), Fluorine occurrence in groundwater in Israel and its significance, *Journal of hydrology*, 106, pp 109-129.

LEMORDANT Y. (1995), Synthèse hydrogéologique de l'aquifère infra-Toarcien en région Poitou-Charentes, BRGM R38893.

TRAVI Y. (1993), Hydrogéologie et hydrochimie des aquifères du Sénégal. Hydrochimie du fluor dans les eaux souterraines, *Sciences Géologiques*, mémoire n°95, 155 p.,

### **Fer**

HEM J.D. (1965), Equilibrium chemistry of iron in groundwater, in FAUST S.D. & HUNTER J.V., *Principles and applications of water chemistry*, pp 625-643.

### **Phosphore**

CHERY L., BARBIER J. (2000), Le phosphore dans les eaux souterraines en France. Etat des connaissances. Année 1, Rapport BRGM/RP 40857-FR, 61 p.

### **Strontium**

CARRE J. (1975), Géochimie du strontium dans les eaux de nappes et de surface de la région parisienne, Thèse de 3<sup>ème</sup> cycle, Université Paris VI, 88p.

MANDIA Y., PARRIAUX A. (1990), Hydrochemical study of evaporitic aquifers of the Rhone Basin Trias (Western Swiss Alps). First results, Memoires of the 22<sup>nd</sup> Congress of IAH, vol. XXII, Lausanne, 1990, pp 304-313.

SMALL T.D., WARREN L.A., RODEN E.E., FERRIS F.G. (1999), Sorption of strontium by bacteria, Fe(III) oxide, and bacteria - Fe(III) oxide composites, Environmental Science Technology, 33, pp 4465-4470.

STANGER G., NEAL C. (1994), The occurrence and chemistry of huntite from Oman, Chemical Geology, 112, pp 247-254.

### **Références relatives aux processus influençant le fonds géochimique d'un aquifère**

#### **Origine de la salinité**

BEUCAIRE C., GASSAMA N., TRESSONNE N., LOUVAT D. (1999), Saline groundwaters in the hercynian granites (Chardon Mine, France) : geochemical evidence for the salinity origin, Applied Geochemistry, 14, pp 67-84.

BRGM (1994), Etude du potentiel aquacole des nappes d'eaux souterraines salées de la pointe de la Grave en Gironde, Rapport BRGM R 38074 RS SP 94, 52 p + figures.

CHERY L. (1992), Interprétation des résultats des analyses isotopiques des eaux du multicouche du Roussillon, Rapport BRGM R 36094, 39p.

CHERY L. (1993a), Etude du potentiel aquacole des nappes de la pointe de la Grave (Gironde). Interprétation des résultats des analyses isotopiques, Rapport BRGM R 37127, 26p.

CHERY L. (1993b), Interprétation des résultats des analyses isotopiques. Etude de la salinité verticale de l'Eocène moyen dans la zone bordelaise (Gironde), Rapport BRGM R 37732, 40p.

CHERY L., DUSSEAU P., SOURISSEAU B. (1994), Diagnostic de l'accroissement de la salinité des nappes profondes de l'Eocène moyen en Gironde, Rapport BRGM R 37998 SGN SP 94, 56p.

CLAYPOOL G.E., HOLSER W.T., KAPLAN I.R., SAKAI H., ZAK I. (1980), The age curves of sulfur and oxygen isotopes in marine sulfate and their mutual interpretation, Chemical Geology, 28, pp 199-260.

DAUM J.R., BAKALOWICZ M., CHERY L., LONGIN G. (1996), Méthodes et moyens de contrôle des biseaux salés dans les aquifères littoraux, Rapport BRGM R 38847.

GAT J.R. (1981), Groundwater in stable isotope hydrology. Deuterium and Oxygen 18 in the water cycle, Technical report series n°210, pp 223-240.

GUGLIELMI Y., PRIEUR L. (1997), Essai de localisation et de quantification des résurgences sous-marines d'un aquifère captif à porosité d'interstices : exemple de la nappe alluviale de la basse vallée du Var (Méditerranée, France), *Journal of Hydrology*, 190, pp 111-122.

MATRAY J.M. (1988), Hydrochimie et géochimie isotopique des eaux du réservoir pétrolier du Trias et du Dogger dans le bassin de Paris, Thèse de 3<sup>ème</sup> cycle, Université Paris XI, Orsay, 120p.

MARCHAL J.P., CHERY L. (1995), Contamination marine de l'aquifère plio-quadernaire du Roussillon (Pyrénées Orientales), Rapport BRGM, 83 p.

MATRAY J.M., CHERY L. (1995), Origine de la salinité des eaux. Baie de Bourgneuf-Noirmoutier, BRGM Note technique n°HYDR/NT/95/204, 14p.

MERLIVAT L., VUILLAUME Y. (1970), Caractérisation de l'intrusion marine dans la nappe de la Crau à l'aide du deutérium, Rapport BRGM 70 SGN 142 HYD, 5p.

MOREAU C. (1993), Caractéristiques et gestion des eaux souterraines salées de la baie de Bourgneuf : synthèse des connaissances et standardisation de protocoles communs d'analyse des paramètres de qualité, 45p.

PLATEL J.P., BONNERY H., CHERY L., MAUROUX B., SEGUIN J.J., SOURISSEAU B., BENHAMMOUDA S., DUFOUR P. (1999), Gestion des eaux souterraines en Aquitaine. Année 3 Etude sectorielle. Relations entre l'estuaire de la Gironde et la nappe de l'Eocène moyen. Réalisation d'un piézomètre complémentaire. Mise en place du réseau de surveillance et protocole d'actions. Synthèse des connaissances, Rapport BRGM R40729, 88p

VUILLAUME Y. (1970), Caractérisation géochimique de l'intrusion marine dans la nappe de la Crau, Rapport BRGM 70 SGN 133 HYD, 46 p.

### **Dénitrification**

BÖTTCHER J., STREBEL O., VOERKELIUS S., SCHMIDT H.L. (1990), Using isotope fractionation of nitrate-nitrogen and nitrate-oxygen for evaluation of microbial denitrification in a sandy aquifer, *Journal of Hydrology*, 114, pp 413-424.

BRGM (1997), Qualité des eaux du Massif Armoricaïn. Fréquence du phénomène de dénitrification naturelle en sous-sol. Equipement des forages et contamination de l'eau exploitée, Rapport BRGM R39357, 40p.

CHAMP D.R., GULENS J., JACKSON R.E. (1979), Oxidation – reduction sequences in ground water flow systems, *Canadian Journal of Earth Science*, 16, pp 12-23.

CHERY L., MOUVET C. (2000), Principaux processus physico-chimiques et biologiques intervenant dans l'infiltration des produits polluants et leur transfert vers les eaux souterraines, *La Houille Blanche*, n°7, pp 82-88.

DUERMAEL G. (1997), Ressource en eau profonde de qualité et dénitrification naturelle en Mayenne, Rapport BRGM R39643.

EDMUNDS W.M. (1973), Trace elements variations across an oxidation – reduction barrier in a limestone aquifer. Dans : E. Ingerson (éditeur), Proceedings Symposium on Hydrogeochemistry and Biogeochemistry, Tokyo, 1970. Clarke, Washington D.C., 1 : pp 500-520.

EDMUNDS W.M. (1976), Groundwater geochemistry – controls and processes. In : Groundwater Quality, Measurement, Prediction, and Protection. Water Ressouce Center, Medmenham, pp 115-147.

EDMUNDS W.M., WALTON N.R.G. (1983), The Lincolnshire limestone – Hydrogeological evolution over a ten year period, Journal of Hydrology, 61, pp 201-211.

EDMUNDS W.M., BATH A.H., MILES D.L. (1982), Hydrochemical evolution of the East Midlands Triassic sandstone aquifer, England, Geochimica et Cosmochimica Acta, 46, pp 2069-2081.

GARCIA B., BERTIN C., RICARD J., BOURG A., LAVANDIER P., LABROUE L. (1994), Effet de berge , effet de vase, deux facteurs différents de mobilisation du manganèse : un exemple dans le champ captant de la vallée du Lot (France), Annales de Limnologie, 30, pp 67-85.

HEATON T.H.E., VOGEL J.C. (1981), « Excess air » in groundwater, Journal of Hydrology, 50, pp 201-216.

HOWARD K.W.F. (1985), Denitrification in a major limestone aquifer, Journal of Hydrology, 76, pp 265-280.

LANDREAU A., MARIOTTI A. (1989), Mise en évidence in situ de la dénitrification naturelle dans les eaux souterraines, Rapport BRGM 89 SGN 398.

LE BIDEAU L., DUDOIGNON P., MAS A., PAY T. (2000), Mécanisme de dénitrification dans la région de Saint-Pierre/Dive (Calvados – France) : rôle de la structure oolithique de l'aquifère calcaire, ESRA'2000, Poitiers 13-15 septembre, S2, 31-34.

MARIOTTI A. (1986), La dénitrification dans les eaux souterraines, principes et méthodes de son identification : une revue, Journal of Hydrology, 88, pp 1-23.

MARTIN G. (1990), Dénitrification chimique et/ou biologique : recherche sur les mécanismes, Rapport pour le Ministère de l'Environnement, ENV/87078.

PAUWELS H., EBERSCHWEILER Ch., FOUCHER J.C., BRACH M. (1995), Etude sur le Bassin Versant Experimental du Coët Dan (Naizin, Morbihan), Rapport BRGM R 38388, 49p.

PAUWELS H., MARTELAT A., FOUCHER J.C., LACHASSAGNE P. (1996), Dénitrification dans les eaux du bassin versant du Coët Dan : suivi géochimique et hydrogéologique du processus, Rapport BRGM R 39055, 66p.

PAUWELS H. (1998), Comportement de l'azote dans l'aquifère du bassin du Coët-Dan, in : Agriculture intensive et qualité des eaux, CHEVERRY C. (Editeur), INRA éditions, 297p.

PAUWELS H. (2000), Synthèse des cas de dénitrification naturelle dans les eaux souterraines en France : intérêt du processus pour restaurer la qualité des eaux, Rapport BRGM R50304, 39p.

SIMON B. (1986), Apports de la biogéochimie isotopique à la connaissance de la dénitrification des eaux souterraines, Thèse de 3<sup>ème</sup> cycle, Université Paris VI, 163 p.

TALBO H., PAUWELS H. (2001), Capacités épuratrices des zones humides. Étude Hydrogéologique et géochimique de zones humides. Relations avec les nappes d'eau souterraine, Rapport de synthèse BRGM RP-50547-FR, 46p.

VOGEL J.C., TALMA A.S., HEATON T.H.E. (1981), Gaseous nitrogen as evidence for denitrification in groundwater, *Journal of Hydrology*, 50, pp 191-200.

### **Drainance**

HERCZEG A.L., LOVE A.J., ALLAN G., FIFIELD L.K. (1996), Uranium-234/238 and chlorine-36 as tracers of inter-aquifer mixing : Otway Basin, South Australia, IAEA Proceedings Series vol.2, International Symposium on Isotopes in Water Resources, pp 123-133.

### **Drainage acide**

BARBIER J. (1998), Impact naturel des carrières sur la qualité des eaux souterraines, Rapport BRGM R 40306, 131p.

BRGM (1997), Rejets d'eaux acides en carrières de roches massives. Synthèse et recommandations, Rapport BRGM R 39806, 47p.

BRUNET J.F. (2000), Drainages Miniers Acides. Contraintes et remèdes – Etat des connaissances, Rapport BRGM R 50504, 299p.

HARD B. C., WALTHER C., BABEL W. (1999), Sorption of Aluminium by Sulfate-Reducing Bacteria Isolated from Uranium Mine Tailings, *Geomicrobiology Journal*. (1999) Vol. 16, pp 267-275.

HUDSON-EDWARDS K.A., SHELL C., MACKLIN M.G. (1999), Mineralogy and Geochemistry of alluvium contaminated by metal mining in the Rio Tinto area, southwest Spain, *Applied Geochemistry* 14 (1999), pp 1015-1030.

LEDOUX E. (1996), Données et concepts utiles pour la gestion optimale de l'environnement hydrogéologique, aspect méthodologique, Les Techniques, Vol 96, Numéro spécial "Mines et Carrières ", décembre 1996, pp. 11-13.

MILLS C., ENG P., ROBERTSON A., Acide rock drainage, site internet « Enviromine » : [www.infomine.com/technology/enviromine/ard/home.htm](http://www.infomine.com/technology/enviromine/ard/home.htm)

NORDSTROM D.K., ALPERS C.N., PTACEK C.J., BLOWES D.W. (2000), Negative pH and extremely acidic mine waters from Iron Mountain, California, Environmental Science and Technology, 34, pp 254-258.

PAUWELS H., LASSIN A., FOUCHER J.C., DESCHAMPS Y., TERCIER M.L., GRAZIOTTIN F., CASTROVIEJO R., SAMPER J., LOPEZ A. (2001), Metal concentrations in groundwater around disturbed and undisturbed massive sulfide deposits, Water-Rock Interaction 2001, Cidu (Ed.), pp 1257-1260.

PAUWELS H., TERCIER-WAEBER M.L., ARENAS M., CASTROVIEJO R., DESCHAMPS Y., LASSIN A., GRAZIOTTIN F., Chemical characteristics of groundwaters at two massive sulphide deposits in an area of previous mining contamination, South Iberian Pyrite Belt, Spain, Journal of Geochemical Exploration, à paraître.

PINTE F. (2000), Les exhaures acides. Note BRGM, 12 p.

ROSE S., ELLIOTT W.C. (2000), The effects of pH regulation upon the release of sulfate from ferric precipitates formed in acid mine drainage, Applied Geochemistry, Vol. 15, pp 27-34.

TOULHOAT P. (1996), Evolution chimique des eaux profondes et de surface, Les Techniques, Vol 96, Numéro spécial "Mines et Carrières ", décembre 1996, pp. 26-29.

SCHMITT J.M., COMBES P. (1996), Impact hydrogéologique et hydrochimique de l'abandon d'une mine métallique. Cas de Largentière (Ardèche, France), Les Techniques, Vol 96, Numéro spécial "Mines et Carrières ", décembre 1996, pp. 38-47.

VANNIER C. (1996). Impact hydrochimique de l'exploitation de carrières de roches massives en Bretagne. Les Techniques, Vol 96, Numéro spécial "Mines et Carrières ", décembre 1996, pp. 30-37.

## **Références classées par bassin hydrographique**

### **Bassin Adour – Garonne**

BONNERY H., MAUROUX B., SOURISSEAU B. (2000), Contrôle qualité et gestion des nappes d'eau souterraine en Gironde. Etat des connaissances à fin 1999, BRGM RP-50397-FR, 103p, 41fig.

BRGM (1994), Etude du potentiel aquacole des nappes d'eaux souterraines salées de la pointe de la Grave en Gironde, Rapport BRGM R 38074 RS SP 94, 52 p + figures.

CHERY L. (1993a), Etude du potentiel aquacole des nappes de la pointe de la Grave (Gironde). Interprétation des résultats des analyses isotopiques, Rapport BRGM R 37127, 26p.

CHERY L. (1993b), Interprétation des résultats des analyses isotopiques. Etude de la salinité verticale de l'Eocène moyen dans la zone bordelaise (Gironde), Rapport BRGM R 37732, 40p.

CHERY L., DUSSEAU P., SOURISSEAU B. (1994), Diagnostic de l'accroissement de la salinité des nappes profondes de l'Eocène moyen en Gironde, Rapport BRGM R 7998 SGN SP 94, 56p.

GARCIA B., BERTIN C., RICARD J., BOURG A., LAVANDIER P., LABROUE L. (1994), Effet de berge, effet de vase, deux facteurs différents de mobilisation du manganèse : un exemple dans le champ captant de la vallée du Lot (France), Annales de Limnologie, 30, pp 67-85.

CHERY L., GADALIA A., MAZURIER C., SOURISSEAU B. (1999), Ressources thermominérales du Bas-Adour. Grille d'observation de la qualité des eaux. Rapport de synthèse, Rapport BRGM R40675.

MARCHAL J.P., CHERY L. (1995), Contamination marine de l'aquifère plio-quadernaire du Roussillon (Pyrénées Orientales), Rapport BRGM, 83 p.

MAUROUX B., PLATEL J.P., BONNERY H. (2000), Gestion des ressources en Aquitaine- Année 4-Contribution à la mise en place des réseaux de surveillance des niveaux, de la qualité et des prélèvements, BRGM RP-50464-FR, 59p, 15 fig., 5 ann.

MOREAU C.F, BOURG A, SIMON C., RUHARD J.P. (1990), Identification de la contamination par l'arsenic de points d'eau de la région de captieux (Sud-Gironde et Nord-Landes), BGRM R 31 173 AQI 4S 90, 21 p, 3 ann.

PLATEL J.P., BONNERY H., CHERY L., MAUROUX B., SEGUIN J.J., SOURISSEAU B., BENHAMMOUDA S., DUFOUR P. (1999), Gestion des eaux souterraines en Aquitaine. Année 3 Etude sectorielle. Relations entre l'estuaire de la Gironde et la nappe de l'Eocène moyen. Réalisation d'un piézomètre complémentaire. Mise en place du réseau de surveillance et protocole d'actions. Synthèse des connaissances, Rapport BRGM R40729, 88p

RUHARD J.P., BERTRAND L. (1993), Contamination par l'arsenic de la nappe du Miocène Aquitaine (2<sup>ème</sup> phase), BRGM R 37338 BOR 4S 93, 20 p, 4 ann.

### **Bassin Artois - Picardie**

BLIN F., BERNARD D., PAIN J.M., MAILLOT H., VALLEE K., OUDDANE B., WARTEL M. (1996), Aperçu des teneurs en bore et en nickel dans les eaux souterraines du bassin Artois-

*Contribution à la caractérisation des états de référence géochimique des eaux souterraines*

Picardie : conséquences sur les systèmes d'approvisionnement en eau potable, TSM Techniques sciences methodes, génie urbain génie rural, n°10, pp 680-685.

DENIS M., BERNARD D., VALLEE K., MAILLOT H. (2000), Le nickel d'origine géologique dans les eaux alimentaires belges et françaises, TSM Techniques sciences methodes, génie urbain génie rural, n°6, pp 122-135.

PAIN J.M., MAILLOT H., BERNARD D., BLIN F., WARTEL M., OUDDANE B. (1996), Le bore marqueur de pollution urbaine, le bore naturel : état des connaissances et illustrations régionales dans le bassin Artois-Picardie, TSM Techniques sciences methodes, génie urbain génie rural, n°10, pp 673-679.

VALLEE K. (1999), Le nickel dans les eaux alimentaires. Application à des champs captants du bassin Artois-Picardie, Thèse de doctorat, EUDIL, Université Lille I, 268p.

VALLEE K., BERNARD D., BOULLENGER C., BRIAND G., CACHEUX P., CONTE B., MAILLOT H. (1999), Le nickel dans les aquifères alimentant le bassin Artois-Picardie : cas du champ captant des Ansereuilles, TSM Techniques sciences methodes, génie urbain génie rural, n°11, pp 75-85.

### **Bassin Loire-Bretagne**

BARBIER J., CHERY L. (1997), Relation entre fond géochimique naturel et teneurs élevées en métaux lourds dans les eaux (antimoine, arsenic, baryum, chrome, nickel, plomb, zinc). Application (Auvergne et Limousin) et validation, rapport BRGM R39544, 47 p.

BEUCAIRE C., GASSAMA N., TRESSONNE N., LOUVAT D. (1999), Saline groundwaters in the hercynian granites (Chardon Mine, France) : geochemical evidence for the salinity origin, Applied Geochemistry, 14, pp 67-84.

BRGM (1997), Qualité des eaux du Massif Armoricaïn. Fréquence du phénomène de dénitrification naturelle en sous-sol. Equipement des forages et contamination de l'eau exploitée, Rapport BRGM R39357, 40p.

BRGM (1999), Département du Puy-de-Dôme. Identification des zones à teneurs excessives en éléments toxiques dans les eaux souterraines en liaison avec les périmètres miniers et le fond géochimique naturel, Rapport BRGM R 40960, 24 p.

CHABAULT C. (2001), Approche hydrogéochimique des modalités de recharge de l'aquifère Infra-Toarcien, Mémoire de DEA, Université Paris Sud – Orsay, 95 p.

CHERY L. (1988), Essai de caractérisation géochimique et isotopique d'émergences de circulations profondes dans deux types de massifs granitiques : Auriat (Creuse) et La Sposata (Corse), Thèse de 3<sup>ème</sup> cycle, Université Paris-Sud.

KARNAY G. (1999), Delimitation des aquifères susceptibles de renfermer du sélénium en Poitou-Charentes (France), BRGM R40460.

LEMORDANT Y. (1995), Synthèse hydrogéologique de l'aquifère infra-Toarcien en région Poitou-Charentes, BRGM R38893.

MATRAY J.M., CHERY L. (1995), Origine de la salinité des eaux. Baie de Bourgneuf-Noirmoutier, BRGM Note technique n°HYDR/NT/95/204, 14p.

MOREAU C. (1993), Caractéristiques et gestion des eaux souterraines salées de la baie de Bourgneuf : synthèse des connaissances et standardisation de protocoles communs d'analyse des paramètres de qualité, 45p.

NEGREL P., BARBIER J., PETELET-GIRAUD E. (2001), Caractérisation géochimique et isotopique des relations eaux de surface – eaux souterraines de la zone humide de la Loire au niveau du Bec d'Allier, rapport BRGM RP-50668-FR, 71 p.

PAUWELS H., EBERSCHWEILER Ch., FOUCHER J.C., BRACH M. (1995), Etude sur le Bassin Versant Experimental du Coët Dan (Naizin, Morbihan), Rapport BRGM R 38388, 49p.

PAUWELS H., MARTELAT A., FOUCHER J.C., LACHASSAGNE P. (1996), Dénitrification dans les eaux du bassin versant du Coët Dan : suivi géochimique et hydrogéologique du processus, Rapport BRGM R 39055, 66p.

PAUWELS H. (1998), Comportement de l'azote dans l'aquifère du bassin du Coët-Dan, in : Agriculture intensive et qualité des eaux, CHEVERRY C. (Editeur), INRA éditions, 297p.

VANNIER C. (1996). Impact hydrochimique de l'exploitation de carrières de roches massives en Bretagne. Les Techniques, Vol 96, Numéro spécial "Mines et Carrières ", décembre 1996, pp. 30-37.

### **Bassin Rhin-Meuse**

APRONA (1999), Inventaire de la Qualité des Eaux Souterraines dans la Vallée du Rhin Supérieur.

BRGM (1997), Caractérisation des aquifères contaminés par l'arsenic dans le Haut-Rhin, BRGM R39799.

BRGM (1998), Interprétation géologique des analyses de baryum et arsenic du Bas-Rhin, Rapport BRGM R 40388, 36 p.

DDASS du Haut-Rhin (1997), Présence d'arsenic dans les eaux destinées à la consommation humaine dans le canton de Ferrette (Haut-Rhin). Evaluation de l'exposition à l'arsenic des populations vivant à Ferrette. Colmar, France, étude mai 1997.

GRANDAROWSKI (1979), Qualité des eaux souterraines en Alsace. Etude concernant les éléments traces dans les alluvions plio-quadernaires hors du domaine rhénan en Alsace, BRGM 79SGN 133ALS.

PROBST A., MASSABUAU J.-C., PROBST J.-L., FRITZ B. (1990), Acidification des eaux de surface sous l'influence des précipitations acides : rôle de la végétation et du substratum, conséquence pour les populations de truites. Le cas des ruisseaux des Vosges, *Compte Rendu de l'Académie des Sciences*, Paris 311, Série II, 405.

TALBOT A., KIEFFER C. (1988), Projet d'une aire de stockage à Wittelsheim (Haut-Rhin). Recherche d'éléments traces dans l'aquifère, *Rapport BRGM 88 SGN 338 ALS*, 16p.

### **Bassin Rhône-Méditerranée-Corse**

ARTIGNAN D., CHERY L., HUSSON Y. (1995), Valorisation de l'inventaire géochimique du département de la Loire, *Rapport BRGM R38397*, 21 p.

ARTIGNAN D., CHERY L., HUSSON Y. (1995), Valorisation de l'inventaire géochimique du département de l'Ardèche, *Rapport BRGM R 38398*, 22 p.

BRGM (1995), Pollution par les métaux lourds des eaux destinées à la consommation humaine. Etude de la zone à risque potentiel du Cap Corse (phase 1), *Rapport BRGM R 38649*, 14 p.

CHERY L. (1992), Interprétation des résultats des analyses isotopiques des eaux du multicouche du Roussillon, *Rapport BRGM R 36094*, 39p.

DUBOIS J.D., PARRIAUX A. (1990), Hydrogeological characteristics of crystalline aquifers. Exemple of the Mont-Blanc and Aiguilles Rouges massifs (France, Italy and Switzerland) : first results, *Memoires of the 22<sup>nd</sup> congress of IAH*, vol. XXII, Lausanne.

GUGLIELMI Y., PRIEUR L. (1997), Essai de localisation et de quantification des résurgences sous-marines d'un aquifère captif à porosité d'interstices : exemple de la nappe alluviale de la basse vallée du Var (Méditerranée, France), *Journal of Hydrology*, 190, pp 111-122.

HESSKE S., PARRIAUX A., BENSIMON M. (1997), Geochemistry of springwaters in Molasse aquifers : typical mineral trace elements, *Eclogae Geologicae Helvetiae*, 90, pp151-171.

MARCHAL J.P., CHERY L. (1995), Contamination marine de l'aquifère plio-quadernaire du Roussillon (Pyrénées Orientales), *Rapport BRGM*, 83 p.

MERLIVAT L., VUILLAUME Y. (1970), Caractérisation de l'intrusion marine dans la nappe de la Crau à l'aide du deutérium, *Rapport BRGM 70 SGN 142 HYD*, 5p.

PETELET E. (1998), Application de la géochimie à l'étude des mouvements d'eaux à moyenne et petite échelle : les bassins versant de l'Hérault et de la Peyne (S. France). Utilisation des éléments majeurs, traces et des isotopes du Sr et du Pb. Thèse de Doctorat, Université Montpellier II, France. 512 pp.

*Contribution à la caractérisation des états de référence géochimique des eaux souterraines*

SCHMITT J.M., COMBES P. (1996), Impact hydrogéologique et hydrochimique de l'abandon d'une mine métallique. Cas de Largentière (Ardèche, France), Les Techniques, Vol 96, Numéro spécial "Mines et Carrières ", décembre 1996, pp. 38-47.

VUILLAUME Y. (1970), Caractérisation géochimique de l'intrusion marine dans la nappe de la Crau, Rapport BRGM 70 SGN 133 HYD, 46 p.

**Bassin Seine-Normandie**

AGENCE DE L'EAU SEINE-NORMANDIE (2000), Le Bore, Collection « Le point sur... », Septembre 2000.

ANDRE P., MAZENC B. (1986), Réseau de surveillance de la qualité des eaux souterraines dans le département de l'Essonne – Surveillance 1985. Rapport BRGM 86 SGN 665 IDF.

BARBIER J. (1997), Géochimie des eaux de l'Eocène dans le nord-est de l'Ile-de-France. Une approche à partir des données de l'Observatoire National de la Qualité des Eaux Souterraines (ONQES), Rapport BRGM R 39500, 57 p.

BOURG A. (1987), Site de stockage de l'Aube. Etude hydrogéologique des modalités naturelles de contrôle du transfert d'éléments traces dans la nappe des sables aptiens. 1<sup>ère</sup> phase-année 1986, BRGM 87 SGN 262 STO.

BURGEAP (2000), Nappes de l'Albien et du Néocomien. Enquête sur les ouvrages de l'Ile-de-France et du pourtour, rapport R. 2831a, 26 p.

CARRE J. (1975), Géochimie du strontium dans les eaux de nappes et de surface de la région parisienne, Thèse de 3<sup>ème</sup> cycle, Université Paris VI, 88p.

EQUILBEY E., DEROIN J.P., MARTIN J.C. (2000), Etude des relations entre les niveaux piézométriques et la qualité chimique des eaux des aquifères de Basse-Normandie, rapport BRGM RP-50382-FR, 105p.

FONTES J.C., MATRAY J.M. (1993), Geochemistry and origin of formation brines from the Paris Basin, France. 2. Saline solutions associated with oil fields, Chemical Geology, 109, pp 177-200.

GADALIA A., LAURENDON P. (1994), Gestion de la ressource en eau de l'aquifère captif du Bajocien, phase 2 : origine et possibilités de traitement du fluor, BRGM R37917.

GUIOLLOT B. (1978), Contribution à l'étude du bore dans les eaux du Bassin Parisien, Thèse de 3<sup>ème</sup> cycle, Université Paris 6, 85p.

LE BIDEAU L., DUDOIGNON P., MAS A., PAY T. (2000), Mécanisme de dénitrification dans la région de Saint-Pierre/Dive (Calvados – France) : rôle de la structure oolithique de l'aquifère calcaire, ESRA'2000, Poitiers 13-15 septembre, S2, 31-34.

*Contribution à la caractérisation des états de référence géochimique des eaux souterraines*

MATRAY J.M. (1988), Hydrochimie et géochimie isotopique des eaux du réservoir pétrolier du Trias et du Dogger dans le bassin de Paris, Thèse de 3<sup>ème</sup> cycle, Université Paris XI, Orsay, 120p.

RAOULT Y. (1999), La nappe de l'Albien dans le Bassin de Paris : de nouvelles idées pour de vieilles eaux, Thèse de 3<sup>ème</sup> cycle, Université Paris VI.

VERNOUX J.F., BARBIER J., CHERY L. (1998), Les anomalies en sélénium dans les captages d'Ile-de-France (Essone, Seine-et-Marne), rapport BRGM R40114, 46p, 19 fig., 6 tabl., 4 ann.

## ANNEXE 2

### Rappels de calculs de base pour accéder au fonds géochimique naturel d'un aquifère

#### 1. CALCULS DE MELANGE

Ce type de calcul sera utile dans les contextes de systèmes influencés en particulier, où les pompages peuvent induire des ré-alimentations de la nappe par une nappe annexe contenue dans un autre type d'aquifère ayant donc une signature chimique différentes.

##### 1.1. Mélanges binaires

Connaissant la signature chimique des eaux des deux aquifères et les proportions de mélange, il est possible de calculer la signature des eaux résultant du mélange. A l'inverse, il est donc possible de calculer des taux de mélange connaissant les signatures des deux termes du mélange et de la résultante.

Ces calculs sont possibles à partir des teneurs seules ou avec des signatures isotopiques.

Ainsi, un mélange dont on connaît les concentrations des deux termes et la proportion de mélange s'exprimera :

$$[X]_{mél} = f[X]_1 + (1-f)[X]_2$$

avec  $[X]_{mél, 1 \text{ et } 2}$  : concentration de l'élément X dans le mélange et les deux termes initiaux,  
f : proportion du terme 1 dans le mélange

Pour un mélange impliquant des rapports isotopiques (le strontium par exemple), le mélange binaire s'exprimera :

$$\left( {}^{87}\text{Sr}/{}^{86}\text{Sr} \right)_{mél} = \frac{f * \left( {}^{87}\text{Sr}/{}^{86}\text{Sr} \right)_1 * [Sr]_1 + ((1-f) * \left( {}^{87}\text{Sr}/{}^{86}\text{Sr} \right)_2 * [Sr]_2)}{[Sr]_{mél}}$$

avec  $\left( {}^{87}\text{Sr}/{}^{86}\text{Sr} \right)_{mél, 1 \text{ et } 2}$  : composition isotopique du Sr du mélange et des deux termes initiaux,  
 $[X]_{mél, 1 \text{ et } 2}$  : concentration de l'élément X dans le mélange et les deux termes initiaux,  
f : proportion du terme 1 dans le mélange.

**Exemple :** Considérons le mélange de deux masses d'eaux à la confluence d'une rivière :

$$\begin{aligned} 1 : \left( {}^{87}\text{Sr}/{}^{86}\text{Sr} \right)_1 &= 0.71053 & [Sr]_1 &= 58 \mu\text{g/l} \\ 2 : \left( {}^{87}\text{Sr}/{}^{86}\text{Sr} \right)_2 &= 0.70821 & [Sr]_2 &= 210 \mu\text{g/l} \end{aligned}$$

le mélange est composé de 74 % de 1 et 26% de 2. Quelles seront la signature isotopique et la concentration en Sr des eaux résultant de ce mélange ?

**Solution :**  $\left( {}^{87}\text{Sr}/{}^{86}\text{Sr} \right)_{mél} = 0.70923$      $[Sr]_{mél} = 97.52 \mu\text{g/l}$  (Cf représentation graphique figure 67)

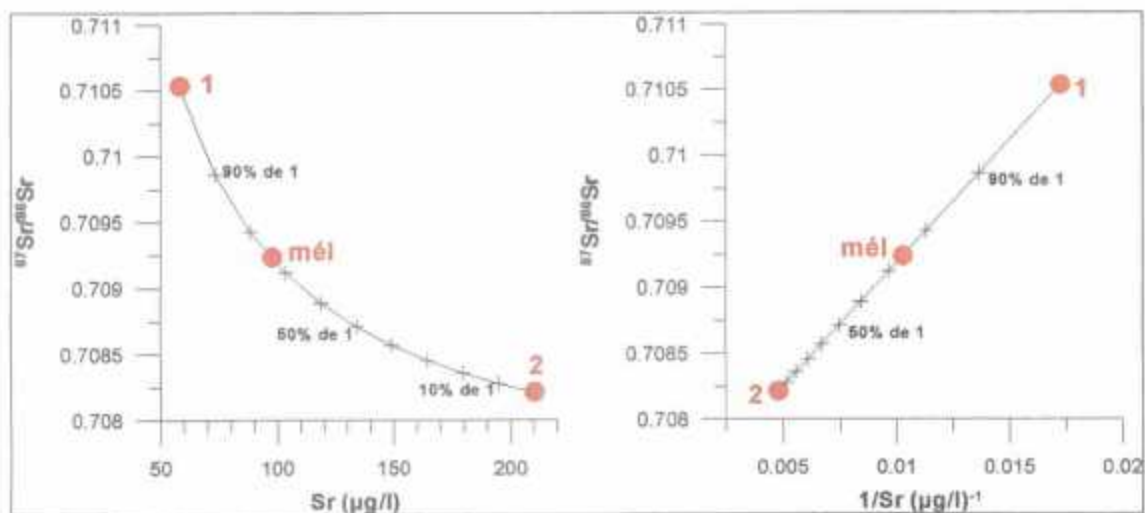


Figure 67 : Représentations graphiques d'un mélange binaire avec des isotopes du Sr

## 1.2. Mélanges ternaires

Dans le cas des mélanges à trois composants, si l'on connaît les caractéristiques et les proportions de chacun des 3 termes du mélange, on peut calculer les caractéristiques de la résultant de ce mélange en ajoutant un terme aux équations du paragraphe précédent.

Cependant, dans la plupart des cas, on ne connaît pas les proportions de chacun des termes du mélange, il est cependant possible, d'une part de mettre en évidence graphiquement un mélange à 3 composants et d'autre part d'approximer les proportions de chacune des composantes.

Exemple : Origine de la salinité dans le secteur de l'estuaire de la Gironde (Platel *et al.*, 1999). Plusieurs piézomètres ont été échantillonnés ainsi que les eaux de l'estuaire, la mer et la nappe captive de l'éocène.

Eau de mer :	$(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_{\text{SW}} = 0.7918$	$[\text{Sr}] = 8 \text{ mg/l}$
Estuaire :	$(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_{\text{Est}} = 0.709828$	$[\text{Sr}]_{\text{Est}} = 0.082$
Eocène :	$(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_{\text{Eoc}} = 0.708323$	$[\text{Sr}]_{\text{Eoc}} = 0.453$

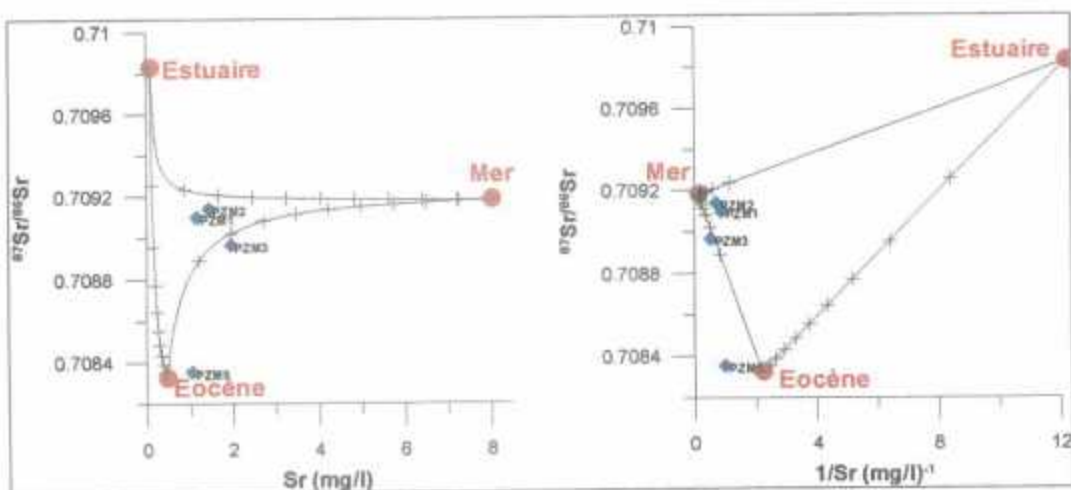


Figure 68 : Représentations graphiques d'un mélange ternaire avec des isotopes du Sr

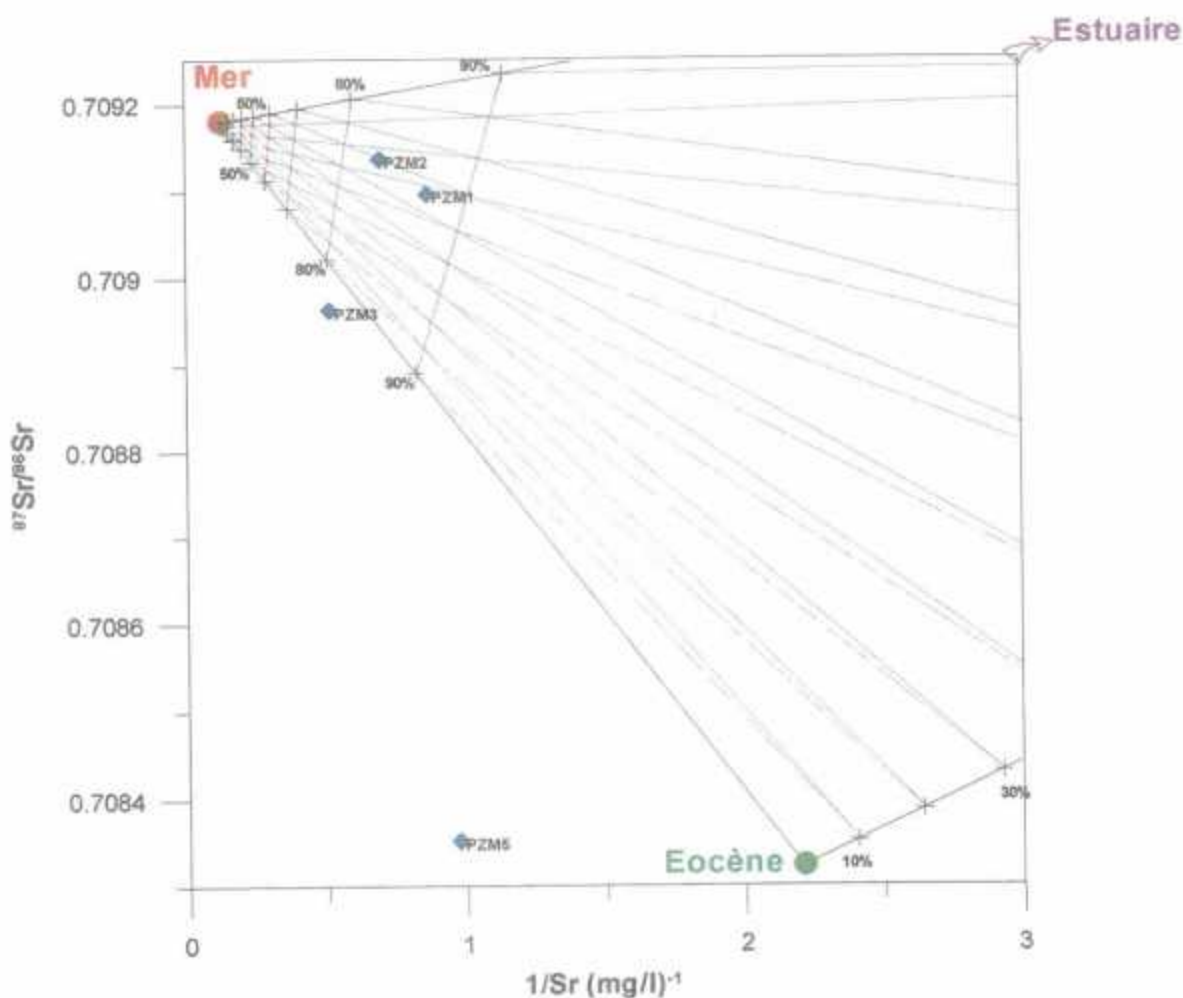


Figure 69 : Agrandissement de la Figure 68 droite. Proportion de mélange dans un diagramme de mélange à trois composants

Graphiquement sur la Figure 69, il est possible d'estimer les proportions de chacun des trois termes du mélange (Tableau 54). Ces résultats sont basés sur les teneurs en Sr et les rapports isotopiques du Sr, à l'exclusion de tout autre paramètre mesuré par ailleurs.

	% Mer	% Eocène	% Estuaire
<b>PZM1</b>	11	34	55
<b>PZM2</b>	15	25	60
<b>PZM3</b>	15	85	0

Tableau 54 : Estimation graphique des proportions de chacun des trois termes de mélange.

## 2. METHODES DE SOUSTRACTION DES APPORTS ATMOSPHERIQUES ET ANTHROPIQUES

### 2.1. Les apports atmosphériques

Il est reconnu depuis les travaux d'Eriksson (1955) et de Jünge (1963), ou plus récemment de Likens et al. (1977), Meybeck (1979, 1983) ou encore Stallard et Edmond (1981) que la pluie est loin d'être chimiquement pure.

La pluie acquiert sa composition chimique par dissolution des aérosols atmosphériques. Ainsi, l'atmosphère via les dépôts secs et humides (aérosols et pluie), est une source parfois importante d'éléments dissous dans les eaux de rivière. Ces aérosols (secs ou "humides" quand ils sont dissous par la pluie) ont trois origines possibles :

- Aérosols marins,
- Aérosols terrestres (poussières, émissions biologiques, ...),
- Aérosols anthropiques (activité industrielle, agriculture, fertilisants, combustion de la végétation ou des carburants fossiles, ...).

Les aérosols terrestres peuvent provenir de l'érosion de sols à proximité du point d'échantillonnage de la pluie ou bien de plus loin, voire même d'autres continents. Un exemple bien étudié concerne les retombées de poussières sahariennes en Europe (Bücher et al., 1983; Loyle-Pilot et al., 1986; Despiau et Cougnenc, 1994).

La composition chimique des pluies est extrêmement variable dans l'espace (Plaisance et al., 1996), mais aussi entre chaque épisode pluvieux au même endroit, ainsi qu'au sein d'un même épisode pluvieux.

### Composition des eaux de pluie

Il a été montré par de nombreux auteurs que les teneurs en éléments chimiques dans la pluie diminuent en fonction de la distance à la mer (Figure 70) (Stallard et Edmond, 1981 ; Meybeck, 1983 ; Negrel, 1992). La décroissance plus ou moins rapide des concentrations est liée à la configuration géographique du terrain, la présence d'une montagne provoquant une chute rapide des teneurs (cas du Congo; Negrel, 1992).

Sur la Figure 70, on remarque que les maximums d'apports océaniques se font sur les dix premiers kilomètres depuis la côte. Le sodium (Na) suit la même décroissance que celle du Cl à +/- 20%.

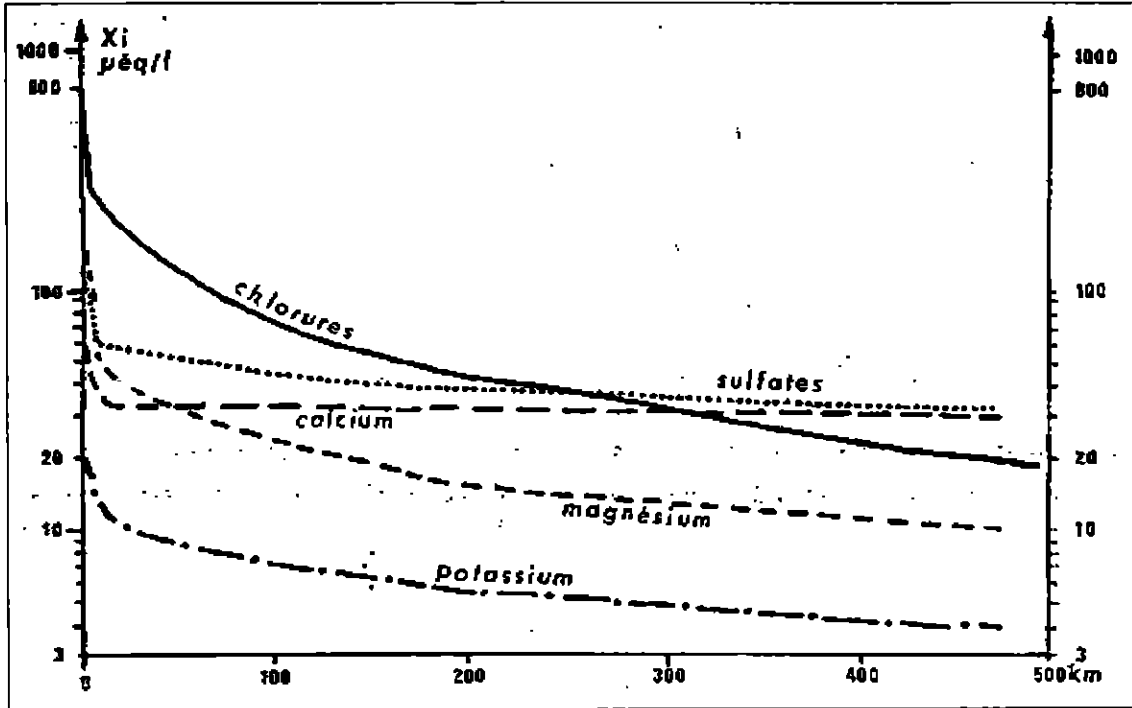


Figure 70 : Evolution schématique des concentrations ioniques (Xi en µeq/l) dans les pluies françaises en fonction de la distance à la côte (stations situées sur une ligne Cherbourg-Bâle). (Meybeck, 1986).

D'une manière générale, on peut estimer de façon correcte la composition chimique d'une eau de pluie en fonction de la distance à la mer (Figure 2) et de l'altitude. En effet, on constate une diminution de la chlorinité des pluies, ainsi que des eaux de surface, lorsque celle-ci augmente. Cette pauvreté n'est pas spécifique aux chlorures, mais caractérise aussi d'autres halogènes comme l'iode : (exemple des désordres thyroïdiens créés dans certaines régions de montagnes, par une carence en iode, crétinisme). Cette diminution des concentrations en chlorures, lorsque l'altitude augmente, a été mise clairement en évidence par Meybeck (1984).

Si des analyses de pluies ont été réalisées localement, il est nécessaire de pondérer les teneurs obtenue par la hauteur de pluie de l'épisode pluvieux.

$$[X] = \sum_{i=1}^{i=n} \left( \frac{H_i [X]_i}{\sum_{i=1}^{i=n} H_i} \right)$$

avec  $H_i$  : hauteur de pluie de l'épisode  
 $[X]_i$  : concentration de l'élément X dans la pluie de ce même épisode

### Correction des entrées atmosphériques

La correction des entrées atmosphériques est fondée sur l'hypothèse du comportement conservatif du Cl : tout le Cl présent dans les eaux de rivière est d'origine marine via les pluies. Ceci n'est bien sûr valable que dans le cas où le bassin versant ne contient pas de roches évaporitiques susceptibles d'apporter du Cl en quantité non négligeable. On considère alors que le rapport  $[X]_{pluie}/[Cl]_{pluie}$  est fixe. La correction se fait de la façon suivante :

$$[X]_{cor} = [X]_{riv} - \left( \frac{[X]_{pluie}}{[Cl]_{pluie}} \times [Cl]_{riv} \right)$$

avec  $[X]_{cor}$  : Élément X corrigé des entrées atmosphériques  
 $[X]_{riv}$  : Élément X contenu dans l'eau de rivière  
 $[X]_{pluie}$  : Élément X contenu dans l'eau de pluie  
 $[Cl]_{pluie}$  : Chlore contenu dans l'eau de pluie  
 $[Cl]_{riv}$  : Chlore contenu dans l'eau de rivière

Dans le cas où le bassin versant contient des roches évaporitiques, la correction n'est plus aussi simple puisqu'une partie du Cl présent dans l'eau de rivière ne provient pas de la pluie. Il faut donc évaluer la proportion de Cl apporté par la pluie (Negrel et al., 1993; Gaillardet et al., 1997); pour cela, il convient de connaître la composition chimique en Cl de la pluie en un point donné du bassin versant et de la multiplier par le facteur d'évapotranspiration local, on obtient ainsi la valeur maximale de Cl dans la rivière en provenance de la pluie :

$$[Cl]_{max} = [Cl]_{pluie} \times F_{ET}$$

avec  $[Cl]_{max}$  : Teneur maximale de Cl apporté par la pluie  
 $[Cl]_{pluie}$  : Concentration en Cl de la pluie  
 $F_{ET}$  : Facteur d'évapotranspiration

Ainsi, chaque fois que la teneur en Cl d'une eau de rivière est inférieure ou égale à la valeur de  $Cl_{max}$ , on considère que la totalité du Cl provient des aérosols marins via la pluie. Quand la concentration en Cl de la rivière dépasse  $Cl_{max}$ , on invoque alors la présence de roches évaporitiques pour expliquer l'excès de Cl. L'excès de Cl peut aussi être lié aux apports anthropiques qu'il faut alors essayer de quantifier.

### Facteur d'évapotranspiration

Il convient ensuite de définir le facteur d'évapotranspiration local qui servira à déterminer la quantité de Cl maximale originaire de la pluie.

Le déficit d'écoulement se calcule selon les formules de Turc (1954) :

$$(1) \quad D = P - E$$

$$(2) \quad E = \frac{P}{\sqrt{0.9 + \frac{P^2}{L^2}}} \quad \text{où} \quad L = 300 + 25t + 0.05t^2$$

avec D : lame d'eau (mm)  
P : Pluie (mm)  
E : déficit d'écoulement (mm)  
t : température moyenne annuelle du bassin (°C)  
L : coefficient applicable au bassin considéré

Le facteur d'évapotranspiration peut donc s'écrire :

$$F_{ET} = \frac{P}{P - E} \quad \begin{array}{l} P : \text{pluie (mm)} \\ E : \text{déficit d'écoulement (mm)} \end{array}$$

Après avoir défini la composition moyenne de la pluie et le facteur d'évapotranspiration sur le site d'étude, il est possible de calculer la valeur maximale de Cl issue de la pluie. Rappelons que cette valeur maximale se définit :

$$[Cl]_{\max} = [Cl]_{\text{pluie}} \times F_{ET} \quad \begin{array}{l} [Cl]_{\max} : \text{Teneur maximale de Cl originaire de la pluie} \\ [Cl]_{\text{pluie}} : \text{Concentration en Cl de la pluie} \\ F_{ET} : \text{Facteur d'évapotranspiration} \end{array}$$

Si une eau de rivière présente une teneur en Cl supérieure à  $Cl_{\max}$ , la correction se fera sur la base du Cl originaire de la pluie, c'est à dire de  $Cl_{\max}$  et non sur la teneur totale en Cl.

## Mise en application

Pour s'affranchir de la contribution atmosphérique et ainsi retrouver la composition chimique uniquement liée à l'interaction eau-roche de l'aquifère (dans le cas des aquifères non soumis à la pression anthropique), il faut donc :

- Identifier la composition chimique de la pluie locale (approximation par la formule en fonction de la distance à la mer et de l'altitude, ou mesures locales pondérées par les hauteurs de pluie)
- Identifier le facteur d'évapotranspiration local (données Météo France)
- Calculer la teneur en Cl maximale apportée par la pluie ( $Cl_{\max}$ )
- Effectuer la correction.

## 2.2. Les apports anthropiques

### 2.2.1. Méthode de reconnaissance des indices d'anthropisation

La corrélation entre les deux témoigne le plus souvent d'une contamination anthropique liée à une pollution agricole (utilisation d'engrais).

On se trouve le plus souvent en présence de phénomènes de mélange, entre des eaux pauvres en chlorures et nitrates d'une part, et des eaux plus riches. La meilleure hypothèse d'interprétation dans le cas général consiste à voir dans le premier type, des eaux indemnes de toute

contamination, et dans le second, des eaux affectées par des apports anthropiques, ceci dans les cas où un processus général de dénitrification est à écarter. Dans ce dernier cas, un excès de chlorure est observé non corrélable à la teneur en nitrates. (Remarque : dans certains puits ou forages (le plus souvent sur des analyses de première adduction), a été noté un excès en chlorure sans présence de nitrates, en milieu oxygéné, donc on ne peut évoquer une dénitrification. Dans ce cas, il faut penser à une contamination en chlorure liée aux travaux de foration : acidification à HCl concentré pour le développement du puits, utilisation d'hypochlorite de sodium à la suite de la foration au marteau fond de trou).

L'évolution continue observée sur une droite peut s'expliquer alors par une protection croissante de la nappe aquifère, et à une diminution de sa vulnérabilité, depuis l'aire de recharge vers le centre du bassin.

Une fois que l'existence d'apports anthropiques est mise en évidence, on peut alors corréliser les éléments dont on cherche à savoir s'ils sont d'origine naturelle ou non (tels le sélénium, l'arsenic, etc.), en les corrélant avec les éléments identifiés comme étant associés à un pôle polluant.

On citera l'exemple du rapport de Vernoux *et al.* (1998) sur l'origine du sélénium dans les captages en Ile-de-France où l'absence de corrélation entre les nitrates et le sélénium et entre le sélénium et d'autres éléments traces sont des arguments pour éliminer une origine anthropique à l'élément considéré.

### 2.2.2. Correction des apports anthropiques

Dans le cas d'apports anthropiques connus tels que les épandages d'engrais, il est possible d'effectuer une correction de la même manière que les apports atmosphériques. Pour cela, il est nécessaire de connaître la composition chimique d'une eau qui a été en contact avec l'engrais.

La correction s'effectue alors sur la base que tout le Cl restant après correction des entrées atmosphériques est d'origine anthropique (sauf pour les aquifères contenant des évaporites). La formule est alors la suivante :

$$[X]_{cor} = [X]_{riv-atm} - \left( \frac{[X]_{eng}}{[Cl]_{eng}} \times [Cl]_{riv-atm} \right)$$

avec  $[X]_{cor}$  : Élément X corrigé des apports anthropiques  
 $[X]_{riv-atm}$  : Élément X corrigé des entrées atmosphériques  
 $[X]_{eng}$  : Élément X contenu dans le lessivat d'engrais  
 $[Cl]_{eng}$  : Chlore contenu dans le lessivat d'engrais  
 $[Cl]_{riv-atm}$  : Chlore corrigé des apports anthropiques

Dans la plupart des cas, la composition chimique de l'apport anthropique ne sera pas disponible, il sera donc impossible d'effectuer une correction.

Dans ce cadre là, il est cependant possible de donner des pistes pour identifier des contributions anthropiques. Il est ainsi possible d'utiliser des diagrammes de comparaison deux à deux comme l'illustrent les figures 71 et 72.

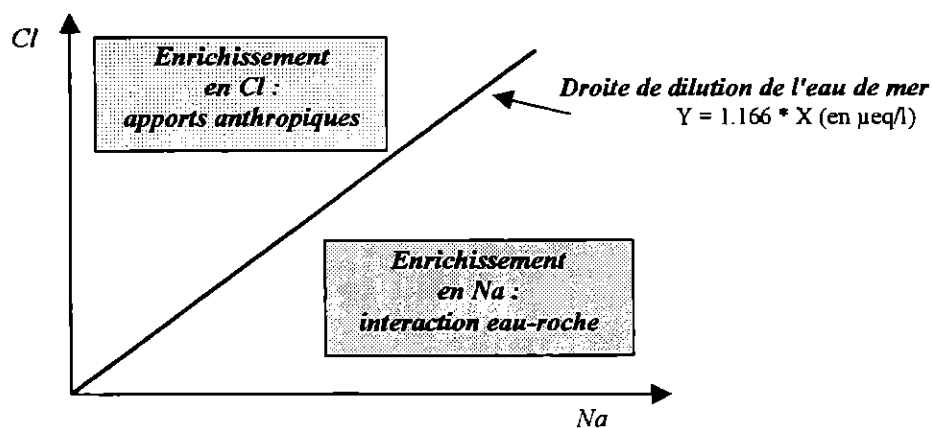
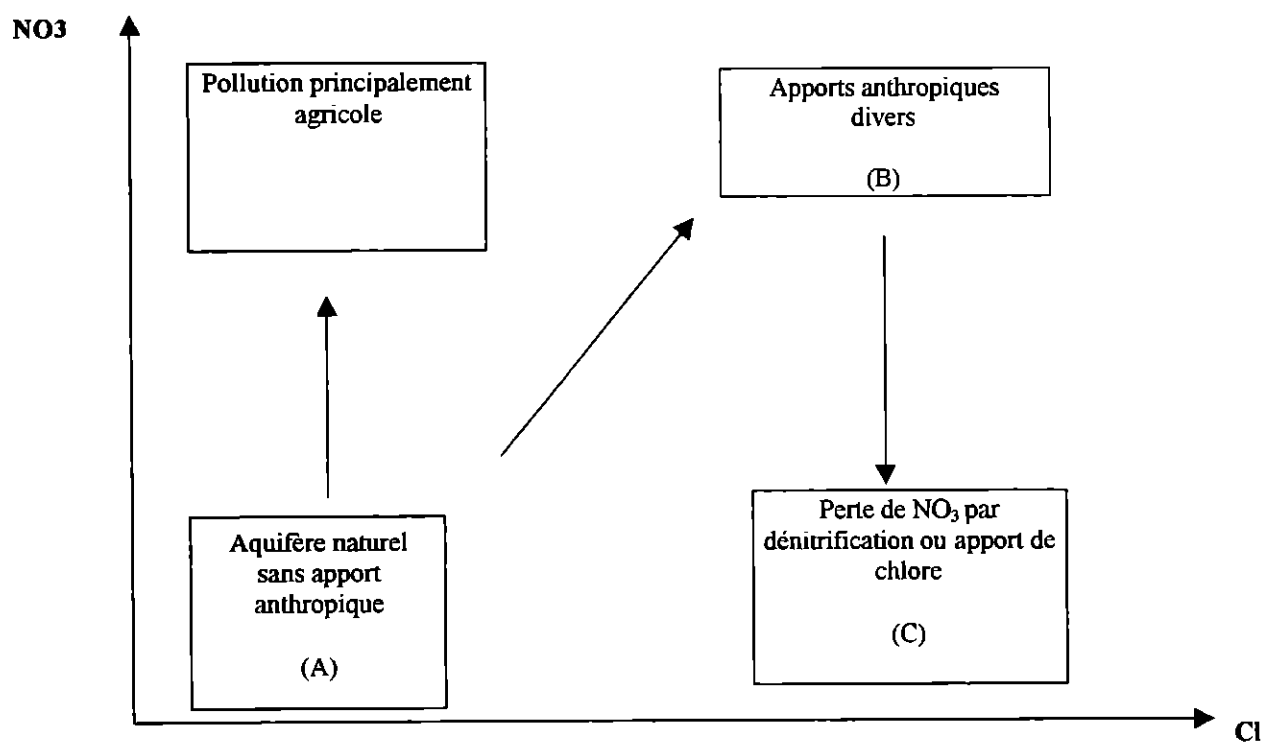


Figure 71 : diagramme Cl versus Na



- (A) teneurs en nitrates inférieures à 10 mg/L
- (B) pollutions agricoles, urbaines, domestiques
- (C) exemples de sources de chlore (sans nitrates) : lessivages de saumures ou d'évaporites, salage des routes

Figure 72 : diagramme corrélant deux indicateurs d'apports anthropiques ( $NO_3$  versus Cl).

## ANNEXE 3

### Rappels sur quelques isotopes utilisés en hydrologie

#### 1. QUE SONT LES ISOTOPES ?

Un élément chimique se définit par sa charge nucléaire, c'est à dire son nombre de protons (exemple :  $^1\text{H}$ ,  $^{12}\text{C}$ ,  $^{16}\text{O}$ ,...). Les noyaux atomiques renferment des neutrons, en nombre variable, mais généralement proche du nombre de protons. La somme des neutrons et des protons constitue la masse atomique. Les *isotopes* d'un élément se définissent par un même nombre de protons, mais par un nombre différent de neutrons, donc par une masse atomique distincte.

Ainsi les éléments chimiques comprennent des atomes de masse différente appelés isotopes. Les eaux naturelles composées essentiellement d'hydrogène et d'oxygène banals  $^1\text{H}$  et  $^{16}\text{O}$  contiennent toujours une infime proportion des autres espèces isotopiques de ces éléments, en particulier le deutérium,  $^2\text{H}$ , le tritium  $^3\text{H}$  et l'oxygène 18,  $^{18}\text{O}$ .

La distribution de chacune des espèces dans les différentes parties de l'hydrosphère obéit à des mécanismes bien précis dont la connaissance grâce à la précision des techniques de mesures par spectrométrie de masse a permis leur emploi comme traceurs des systèmes hydrologiques. L'utilisation des isotopes constitutifs de la molécule d'eau permet un traçage intime, correspondant réellement à l'objet que l'on veut tracer, dans notre cas l'eau. Les isotopes adaptés aux études hydrologiques peuvent être stables ou radioactifs. Ils sont répertoriés dans le Tableau 55.

Elément	Masse	Abondance isotopique Naturelle (en %)	Propriété	Formes étudiées
Hydrogène	$^1\text{H}$	99.985	stable	eau, hydrogène Hydrocarbures
	$^2\text{H}$ (deutérium)	0.015	stable	
	$^3\text{H}$ (tritium)	10 <sup>-18</sup>	radioactif T = 12.43 ans	
Oxygène	$^{16}\text{O}$	99.759	stable	eau, anions oxygénés CO <sub>2</sub>
	$^{17}\text{O}$	0.037	stable	
	$^{18}\text{O}$	0.203	stable	
Carbone	$^{12}\text{C}$	98.99	stable	Carbonates, CO <sub>2</sub> Hydrocarbures
	$^{13}\text{C}$	1.108	stable	
	$^{14}\text{C}$	10 <sup>-12</sup>	radioactif T = 5730 ans	
Azote	$^{14}\text{N}$	99.635	stable	azote, nitrates sels ammoniacaux
	$^{15}\text{N}$	0.365	stable	
Soufre	$^{32}\text{S}$	95.0	stable	soufre, sulfates Sulfures
	$^{33}\text{S}$	0.76	stable	
	$^{34}\text{S}$	4.22	stable	
	$^{36}\text{S}$	0.014	stable	
Chlore	$^{35}\text{Cl}$	75.53	stable	Chlorures Inclusions fluides
	$^{36}\text{Cl}$		radioactif T = 3.04 10 <sup>5</sup> ans	
	$^{37}\text{Cl}$	24.47	stable	

Tableau 55 : principaux isotopes de l'environnement utilisés en hydrologie

## 2. PRINCIPES DE L'UTILISATION DES ISOTOPES EN TANT QUE TRACEURS NATURELS.

Le fractionnement exprime le partage inégal des espèces isotopiques d'un même élément lors d'un changement de phase (condensation, évaporation, passage phase liquide-phase solide, processus biologiques). Entre les phases liquide et vapeur, il consiste pour la phase liquide à conserver préférentiellement les isotopes les plus lourds. C'est le phénomène de base sur lequel repose le principe du traçage par les isotopes stables. Ces fractionnements sont dépendants de la température et de la pression. Ainsi, selon l'environnement, l'eau acquiert des "empreintes" isotopiques qui aident à l'identifier et en établir son origine.

Ainsi, la composition isotopique des eaux météoriques varie en fonction de paramètres géographiques et paléogéographiques : latitude, altitude, saison, période climatique (exemple d'eaux anciennes précipitées sous un climat qui n'a plus cours actuellement). Il en résulte un "marquage" naturel des eaux météoriques. En règle générale, le rapport isotopique des précipitations diminue avec :

- la température moyenne saisonnière (sous nos climats tempérés maximum en juillet et minimum en novembre, décembre),
- l'augmentation de la distance à la mer (facteur de continentalité par effet de bilan : les nuages perdent la fraction la plus lourde de leur vapeur au cours des premières précipitations),
- l'augmentation de l'altitude (le gradient moyen est de l'ordre de -0.3 ‰ par 100 m pour l'oxygène-18).

Ces "fluctuations" isotopiques se retrouvent, plus ou moins amorties, dans les eaux des réservoirs (nappes d'eau souterraine, lacs,...). Ces différences sont utilisées pour identifier l'origine et l'alimentation des eaux souterraines, et retracer l'évolution (l'histoire) de l'eau depuis le moment où elle s'est infiltrée, jusqu'au moment où elle sort à l'émergence.

Certains isotopes sont radioactifs, c'est-à-dire qu'ils émettent des rayonnements dont l'intensité diminue avec le temps, avec une période caractéristique (période de demi-vie). Par exemple, le tritium et le carbone-14 existent naturellement en quantités infimes dans l'atmosphère. Par ailleurs, d'importantes quantités ont été rejetées artificiellement dans l'atmosphère au moment des essais nucléaires aériens des années 60. Cette production artificielle permet de différencier les eaux résultant de précipitations sans tritium nucléaire (avant 1952) des eaux de précipitations formées dans une atmosphère contenant du tritium nucléaire (après 1952).

Ces isotopes atteignent les eaux souterraines par infiltration des eaux de pluie et peuvent être mesurés à l'aide d'instruments spécialisés très sensibles. Leur période radioactive étant connue, il est possible de déduire, à partir de mesures de leur concentration, l'âge" (ou temps de séjour) des eaux souterraines, lequel peut apporter des éléments de réponse sur le rythme de renouvellement et d'écoulement au sein du système aquifère.

L'emploi du tritium est limité à des cycles hydrologiques relativement courts de l'ordre de la dizaine d'années (période de 12, 43 ans), par opposition au carbone-14 dont la période est de 5730 ans, qui permet une datation jusqu'à 50 000 ans.

La méthode de traçage par les isotopes de la molécule d'eau, stables ou radioactifs, implique une comparaison entre la fonction entrée (établissement des lois ou paramètres de variation des teneurs en isotopes dans les précipitations atmosphériques) et les sorties (puits, sources,...) au sein du système étudié.

Le traçage par les isotopes des atomes qui constituent la molécule d'eau (oxygène et hydrogène) permet un traçage intime, correspondant réellement à l'objet que l'on veut tracer, dans notre cas l'eau.

### **3. QUE PEUVENT-ILS NOUS APPRENDRE ?**

Les techniques isotopiques permettent :

- de déduire l'origine et l'âge des différentes eaux
- de donner une estimation du degré de mélange ;
- de caractériser l'origine d'une pollution (exemple 2 pour les nitrates) ;
- de déterminer les zones et les taux de réalimentation ;

- de connaître la vitesse d'écoulement des eaux souterraines.

Les informations recueillies par ces techniques, intégrées aux autres données disponibles (hydrodynamique, géologie, géophysique), peuvent permettre l'élaboration d'un modèle de gestion des eaux et de définir des stratégies pour une exploitation durable.

#### **4. COMPLEMENTS SUR LES MODALITES DE TRAÇAGE NATUREL PAR LES ISOTOPES STABLES DE LA MOLECULE D'EAU**

##### **4.1. Notation**

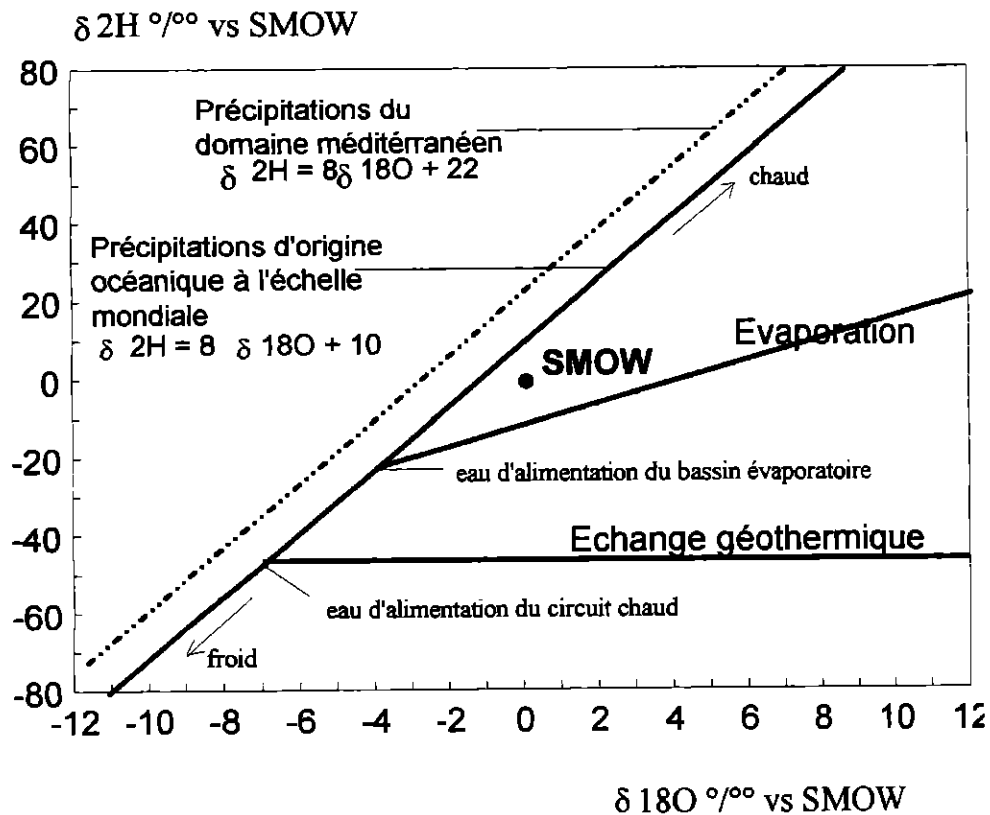
Les concentrations des isotopes stables variant peu, celles-ci s'expriment couramment en notation «  $\delta$  ». Cette unité donne une mesure relative, et non pas absolue, de la composition isotopique. Elle s'écrit :

$$\delta = [(R_{\text{éch.}}/R_{\text{étal.}}) - 1] * 1000$$

où R est le rapport isotopique entre l'isotope lourd et l'isotope léger.

##### **4.2. Evolution des teneurs en $^{18}\text{O}$ et en $^2\text{H}$**

Les teneurs en isotopes lourds de l'oxygène et de l'hydrogène obéissent à certaines lois qui sont résumées dans la Figure 73.



Les teneurs en oxygène-18 et deutérium permettent d'identifier l'origine des eaux.

\* Toutes les eaux météoriques obéissent à une relation linéaire de pente 8 qui traduit le phénomène d'équilibre de la condensation. L'ordonnée à l'origine, variable, est voisine de +10 pour les précipitations provenant de vapeurs océaniques, et de +22, pour des eaux d'origine méditerranéenne. Les précipitations froides correspondent à des teneurs faibles en isotopes lourds,  $2H$  et  $18O$ , et inversement pour les pluies plus chaudes.

\* Les eaux qui ont subi un processus d'évaporation ont des points représentatifs qui se situent sur des droites de pentes toujours inférieures à 8 (entre 1 et 5). L'intersection avec le domaine des eaux météoriques correspond aux teneurs en  $2H$  et  $18O$  au début du processus d'évaporation, et caractérise l'eau initiale avant évaporation.

\* Dans les circuits géothermiques, seul l'oxygène se trouve impliqué dans les réactions isotopiques de haute température entre l'eau souterraine et l'encaissant. Les points représentatifs se déplacent sur une horizontale. L'intersection avec le domaine météorique permet de reconstituer l'origine des eaux qui alimentent le circuit géothermal.

Figure 73 : résumé des modalités de traçage par les isotopes stables de l'eau.

#### 4.3. Utilisation

L'oxygène-18 et le deutérium sont des marqueurs de l'origine de l'eau. Ils permettent la mise en évidence de mélanges entre différents pôles. Il est donc nécessaire de mesurer la composition isotopique de chacun des termes de mélange :

- eaux de pluie (composition de la recharge de l'aquifère)

- eau de mer locale (par définition, la composition isotopique de l'eau de mer est celle du SMOW, c'est à dire nulle, mais il peut exister des variations locales)
- eau de l'aquifère en zone non perturbée dans le cas d'une salinisation en nappe côtière ou de l'intrusion marine

## **5. COMPLEMENTS SUR LES MODALITES DE TRAÇAGE NATUREL PAR L'ISOTOPE RADIOACTIF DE LA MOLECULE D'EAU, LE TRITIUM**

Le tritium  $^3\text{H}$  est également un traceur intime de la molécule d'eau. La production naturelle de tritium est liée à l'impact neutronique du rayonnement cosmique sur les noyaux d'azote de l'air. Cette production conduit à une teneur de 1 atome de  $^3\text{H}$  pour  $10^{18}$  atomes de  $^1\text{H}$ , qui définit l'unité tritium (soit 1 UT). La décroissance consécutive à la production du tritium s'accompagne d'une émission  $\beta$  que l'on mesure.

A cette production naturelle s'ajoute une injection de tritium en grande quantité produite dans la stratosphère lors des essais thermonucléaires et nucléaires aériens. Ces essais ont débuté en 1952 et leur fréquence a atteint son maximum dans les années 1962-1963, avec des teneurs dans les précipitations qui ont été multipliées par 1000 pendant cette période.

Depuis l'arrêt des essais en 1963, les teneurs en tritium montrent une décroissance progressive pour tendre à nouveau vers des teneurs naturelles. La période du tritium est de 12.43 ans, ce qui signifie qu'au bout de 12.43 ans, le nombre de désintégrations  $\beta$  par unité de temps a diminué de moitié, ou encore qu'en 2000, l'activité du tritium est environ 8 fois plus faible qu'en 1963 ; et ceci si l'on considère que les essais nucléaires aériens n'ont pas été réalisés depuis 1963. L'emploi du tritium sera donc limité à des cycles hydrologiques relativement courts de l'ordre de la dizaine d'années (par opposition au  $^{14}\text{C}$  dont la période est de 5730 ans).

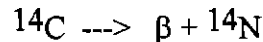
Au niveau de l'interprétation, cette production artificielle permet de différencier les eaux souterraines résultant de précipitations sans tritium nucléaire (avant 1952) des eaux de précipitations formées dans une atmosphère contenant du tritium nucléaire (après 1952).

Il existe une distribution géographique du tritium dans les pluies : c'est au cœur des continents, aux hautes latitudes et altitudes que les teneurs en tritium sont les plus fortes. Il existe aussi une distribution saisonnière : les concentrations en tritium dans les pluies sont plus élevées au printemps (« pics de printemps »), et plus faibles en hiver (« vallées d'hiver ») dans l'hémisphère nord. L'origine de ce phénomène est le transfert du tritium de la stratosphère vers la troposphère qui se produit chaque année au printemps et en été dans l'hémisphère nord grâce à l'apparition de discontinuités dans la tropopause.

## 6. COMPLEMENTS SUR LES MODALITES DE TRAÇAGE NATUREL PAR L'ISOTOPE RADIOACTIF DE LA MOLECULE D'EAU, LE CARBONE 14

### 6.1. Production du radiocarbone.

Le radiocarbone,  $^{14}\text{C}$ , se forme dans la haute atmosphère à partir des noyaux d'azote 14. Après oxydation, il est distribué dans le cycle du carbone sous forme de  $\text{CO}_2$ , mélangé au  $\text{CO}_2$  atmosphérique. Il se désintègre en émettant des rayons  $\beta$ :



Comme dans le cas du tritium, le  $^{14}\text{C}$  a également été produit lors des essais nucléaires et thermonucléaires. L'évolution des teneurs atmosphériques en  $^{14}\text{C}$  est comparable à celle du tritium dans les précipitations.

C'est pourquoi la présence de tritium en première approche permet de déterminer la présence d'eaux récentes dans l'aquifère et, de ce fait, rend délicate l'interprétation des temps de séjour par le carbone 14.

### 6.2. Principes de la méthode

L'utilisation du  $^{14}\text{C}$  comme radiochronomètre est fondée sur l'estimation de la décroissance radioactive par unité de temps.

*Rappel :*

Loi de décroissance radioactive :

exprimée en activité spécifique (désintégration par unité de temps et unité de masse)

$$A = A_0 e^{-\lambda t} \quad \text{où}$$

$A_0$  , activité à la fermeture du système, activité initiale,

$A$  , activité au bout du temps  $t$  ,

$t$  , temps écoulé depuis la fermeture du système (en années),

$\lambda$  , constante de désintégration radioactive

Soit encore si l'on utilise la période radioactive :

$\lambda = \text{Ln}2 / T$  ,  $T$  période radioactive ou temps de 1/2 vie de l'isotope

il vient pour le calcul de l'âge :

$$t = T / \text{Ln}2 (\text{Ln}(A_0/A))$$

La période du radiocarbone est de 5730 ans. Ce chronomètre permet donc l'estimation de l'âge des eaux depuis l'actuel jusqu'à 45 000 ans (par opposition au tritium dont l'usage est limité à quelques dizaines d'années).

En règle générale, grâce à cette loi de décroissance radioactive, on détermine  $A_0$  avec la teneur en noyaux fils produits dans la réaction de décroissance. Ici ce calcul est impossible ; l'azote  $^{14}$  radiogénique produit est dilué à l'infini par l'azote atmosphérique et donc de ce fait inaccessible à la mesure. Pour déterminer l'âge par la mesure de l'activité spécifique, il faudra estimer  $A_0$ , l'activité initiale du carbone dissous, dès la fermeture du système vis-à-vis de toute variation des teneurs en  $^{14}\text{C}$  autre que la décroissance radioactive (et qui pourrait conduire à une mauvaise estimation de la teneur initiale).

La pénétration du carbone dans les cycles hydrologiques se fait selon 2 voies :

- à la surface des eaux libres ( $\text{CO}_2$  dissous),
- assimilation par les plantes.

L'histoire de ce carbone se poursuit dans le sol et plus en profondeur dans la roche.

Pour calculer l'âge de ce carbone dissous, il faut estimer son activité initiale, c'est-à-dire caractériser les processus géochimiques qui l'ont affecté. Des modèles d'estimation de  $A_0$  ont été élaborés en introduisant des termes correctifs qui tiennent compte des dilutions chimiques et des échanges isotopiques, liés à d'autres sources de carbone que celle du  $\text{CO}_2$  atmosphérique. Ces modèles impliquent notamment la connaissance de la teneur en  $^{13}\text{C}$  du carbone dissous mais également une bonne connaissance de la chimie.

La teneur en  $^{13}\text{C}$  du CITD (Carbone Inorganique Total Dissous, c'est-à-dire ensemble des espèces carbonées en solution) est utilisée comme indice des échanges isotopiques existant entre les différents réservoirs. Les variations de teneur isotopique sont en effet la conséquence du fractionnement entre les différentes phases et les différents composés échangeant du carbone.

### 6.3. Unités utilisées.

#### Carbone 13

Comme pour les isotopes stables de la molécule d'eau,  $^{18}\text{O}$  et  $^2\text{H}$ , on utilise la notation  $\delta$ , exprimée en parts pour mille,  $\delta = ((\text{Réchantillon}/\text{Réta lon}) - 1) \times 1000$ , où R est le rapport isotopique.

L'étalon de référence international est le P.D.B. qui est une calcite biogénique, rostre de bélemnitoïde de la *Pee Dee formation* du Crétacé supérieur de Caroline du Nord, USA (Craig, 1957).

#### Carbone 14

Les résultats sont exprimés en parts pour cent de "Carbone Moderne". Le "Carbone Moderne" est censé posséder l'activité spécifique du  $\text{CO}_2$  atmosphérique avant qu'elle ne se trouve diluée par suite de l'utilisation massive de combustibles fossiles dans la deuxième moitié du XIX<sup>ème</sup> siècle. L'activité du "Carbone Moderne" est égale à 0.95% de l'activité au cours de l'année 1950 du standard utilisé (acide oxalique du NBS, *National Bureau of Standards*). Elle correspond à 100 %. Ce facteur est également utilisé dans le calcul de l'âge radiométrique, âge BP (*Before Present*).

La période conventionnelle utilisée pour exprimer l'âge conventionnel est 5568 ans, alors que la période réelle est de 5730 ans. Le radiocarbone sert donc de chronomètre pour des âges allant de l'actuel à 40-45000 ans. L'âge conventionnel est exprimé avec  $A_0$  égal à 100 % et une période radioactive de 5568 ans. Il n'a aucune réalité hydrogéologique. Il est principalement utilisé pour les datations sur des carbonates solides (bois, monuments,..) avec un aspect radiochronologie et une mise en relation avec des âges calendaires.

Dans le cas d'eaux souterraines, la transcription d'une activité  $^{14}\text{C}$  du CITD en "âge des eaux" est complexe. La première difficulté dans le calcul de l'"âge" du CITD et, par extrapolation, de celui de l'eau est l'estimation de l'activité initiale  $A_0$  du CITD, base de la décroissance radioactive. Il faut déterminer :

- le type du système géochimique "ouvert" ou "fermé" vis-à-vis du réservoir de carbone mis en solution, puisque celui-ci régit la distribution des espèces carbonées,
- les formes du carbone minéralisant et leur composition isotopique en  $^{13}\text{C}$  et  $^{14}\text{C}$ .

De nombreux modèles existent dans la littérature pour estimer l'activité initiale  $A_0$ .

## **7. COMPLEMENTS SUR LES MODALITES DE TRAÇAGE NATUREL PAR LES ISOTOPES DE L'AZOTE DES NITRATES**

Les sources de nitrates, lesquels figurent parmi les principaux polluants des eaux souterraines, et les différences que présentent leurs concentrations en isotopes de l'azote par rapport à l'étalon, exprimés en parts pour mille (‰) (delta isotopique) sont représentées sur la Figure 74.

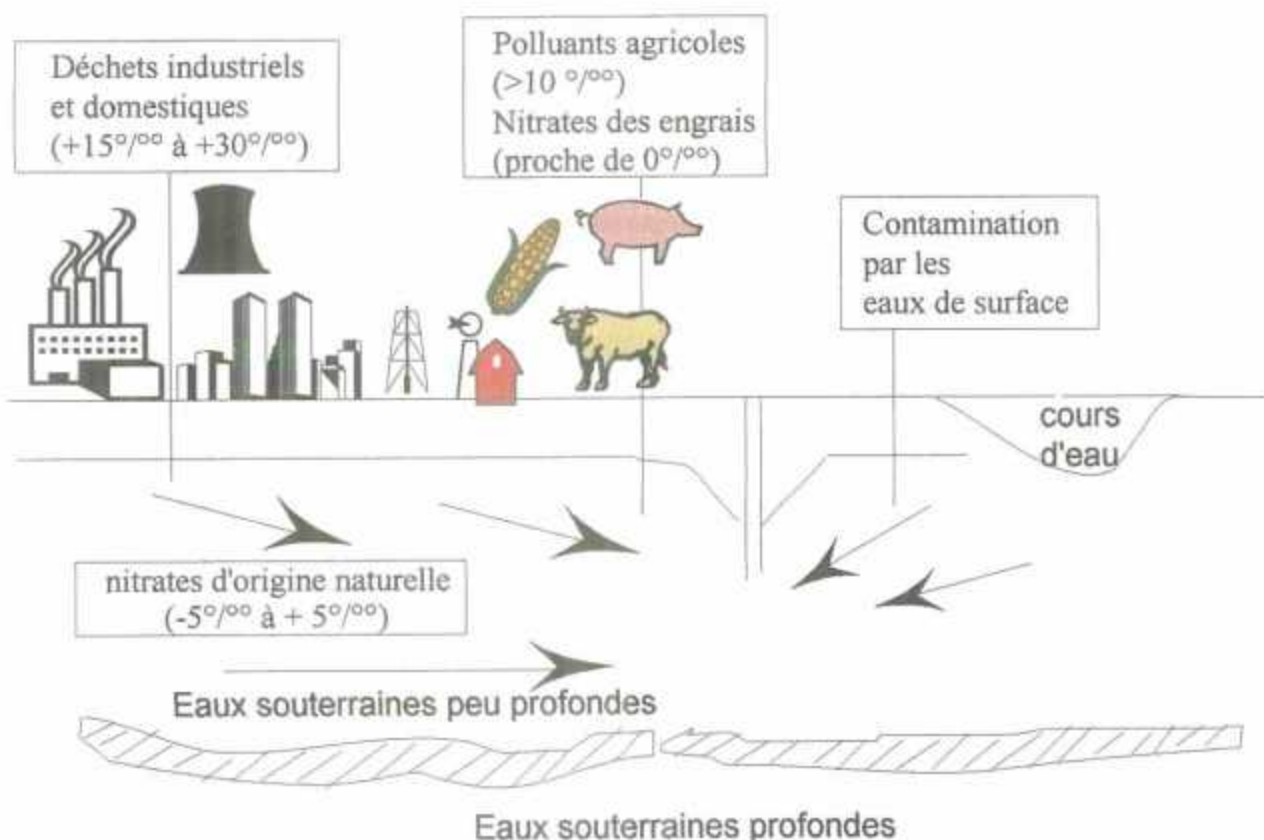


Figure 74 : compositions isotopiques de l'azote des nitrates dans les principales étapes du cycle des nitrates

La détermination des concentrations en isotopes de l'azote d'échantillons d'eaux souterraines peut aider à établir l'origine d'une pollution par les nitrates et faciliter l'adoption de mesures appropriées pour y remédier.

Les différents mécanismes intervenant dans les transformations pédologiques de l'azote provoquent un fractionnement isotopique. On peut ainsi établir des modèles d'évolution isotopique de l'azote dans les sols et dans les eaux.

L'intérêt du traçage isotopique naturel par l'azote est important pour la détermination de l'origine et le suivi des transformations de l'ion nitrate au sein d'un aquifère (possibilités notamment de dénitrification de l'aquifère).

Sur un bassin versant, les sources principales d'azote dissous (nitrates, sels ammoniacaux, azote élémentaire) sont les suivantes :

- nitrates produits par synthèse industrielle (engrais fertilisants),
- nitrates provenant de l'oxydation de matières organiques liées aux activités humaines agricoles (fumier, lisier,...) et urbaines (effluents domestiques),
- nitrates synthétisés dans le sol par la minéralisation (puis nitrification) de la matière organique du sol.

Les compositions isotopiques permettent de distinguer les origines.

En conclusion, on peut voir à la lecture de ces diverses origines, la complexité des mécanismes mis en jeu, et la superposition de plusieurs phénomènes qui peut rendre l'interprétation complexe. Cependant, on peut présenter une classification "simpliste" qui permet de donner quelques fourchettes pour chacune des origines possibles des nitrates (Tableau 56) :

Origine des nitrates	gamme de valeurs $\delta^{15}\text{N}(\text{NO}_3)$ ‰ vs air	Observations
Produits naturellement Sols cultivés	6 à 9	
Produits naturellement Sols vierges	< à celle sur sols cultivés	activité microbienne moins importante que sur sols cultivés
Engrais de synthèse	proche de 0 et < 3	voisine de celle de l'azote atmosphérique
Organique (déchets agricoles et urbains)	> 10	liés à la volatilisation de l'ammoniac au cours de la fermentation nitrate résiduel enrichi en $^{15}\text{N}$

Tableau 56 : principales origines des nitrates et composition isotopique associée

## 8. COMPLEMENTS SUR LES MODALITES DE TRAÇAGE NATUREL PAR LES ISOTOPES DU SOUFRE

Le soufre est présent dans tous les milieux naturels. L'activité bactérienne est la cause première des ségrégations isotopiques entre les espèces stables les plus fréquentes du soufre. En règle générale, la biosynthèse fait appel préférentiellement aux isotopes légers des éléments. La fraction restante non métabolisée se trouve donc enrichie en isotopes lourds.

L'étude isotopique du sulfate dissous (état oxydé du soufre) ou du sulfure dissous peut rendre possible la mise en évidence de différents processus :

- oxydation de sulfures
- réduction bactérienne
- précipitation de minéraux sulfatés
- dissolution d'évaporites (gypse ou anhydrite)
- précipitation de fumées ou aérosols industriels

Ces processus affectent la composition du soufre par rapport au principal réservoir, l'océan, où les teneurs isotopiques actuelles y sont constantes :

$$\delta^{34}\text{S}(\text{SO}_4^{2-}) = +20\text{‰} (+/-0.5) \text{ vs CDT (} = \text{Canyon Diablo Troilite)}$$

$$\delta^{18}\text{O}(\text{SO}_4^{2-}) = +9.45\text{‰} (+/-0.15) \text{ vs SMOW}$$

Les sulfates des aérosols marins, et donc des précipitations atmosphériques non polluées par les rejets soufrés industriels, présentent en principe les mêmes teneurs isotopiques que les sulfates

océaniques. Cependant, de nombreuses pollutions perturbent ce schéma. Le domaine des précipitations atmosphériques est ainsi défini :

$$\delta^{34}\text{S}(\text{SO}_4^{2-}) = -1.4 \text{ à } +19.4 \text{ ‰}$$
$$\delta^{18}\text{O}(\text{SO}_4^{2-}) = +8 \text{ à } +14 \text{ ‰} (+/-15)$$

Les teneurs en isotopes lourds des sulfates évaporitiques marins montrent que des régimes permanents, différents de celui établi actuellement, ont existé dans les océans au cours des temps géologiques. De nombreuses études mettent en évidence :

- une relative concordance entre les teneurs isotopiques de sulfates évaporitiques déposés à la même période en différents lieux
- des différences significatives de teneurs isotopiques liées à l'âge des dépôts

Ces fluctuations peuvent ainsi être « retrouvées » en mesurant la concentration des isotopes du soufre dans les gypses et anhydrides déposés par évaporation durant leur cristallisation. Un diagramme de l'évolution des teneurs en isotopes lourds du sulfate marin au cours des temps géologiques (Figure 75) replace la variation de la composition des dépôts évaporitiques au cours des temps géologiques, valable pour les différents bassins évaporitiques mondiaux. Ceci permet de caractériser l'âge des dépôts lessivés par les eaux souterraines et ainsi de caractériser le cheminement des eaux au sein de l'aquifère.

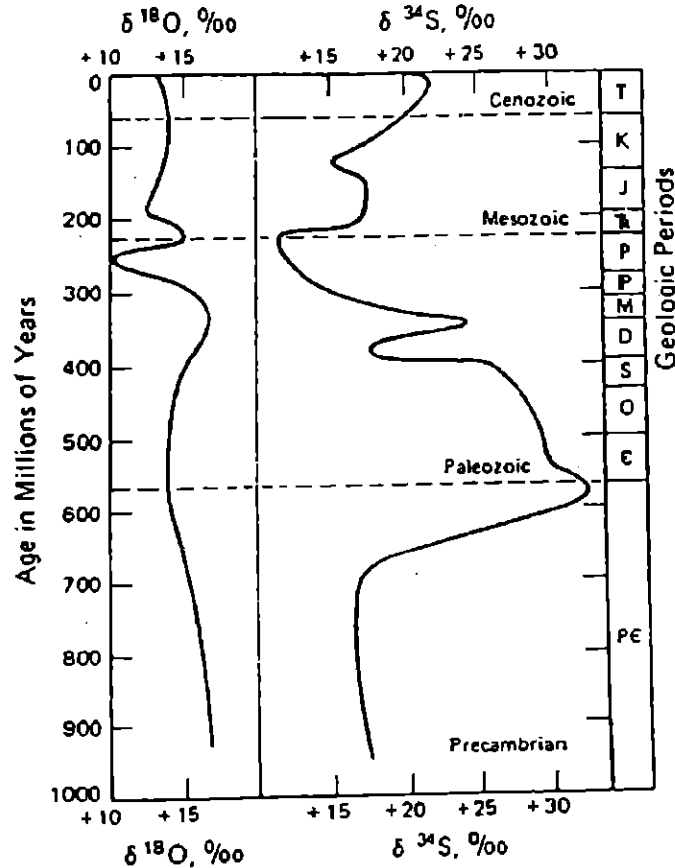


Figure 75 : courbe d'évolution des teneurs en  $^{34}\text{S}$  et en  $^{18}\text{O}$  des évaporites marines au cours des temps géologiques. D'après Claypool et al., 1980

## 9. COMPLEMENTS SUR LES MODALITES DE TRAÇAGE NATUREL PAR LES ISOTOPES DU BORE

Le bore est un élément en trace possédant deux isotopes stables  $^{10}\text{B}$  et  $^{11}\text{B}$  extrêmement solubles dans les fluides aqueux. La grande différence relative de masse entre ses isotopes stables ainsi que la forte réactivité géochimique de cet élément entraînent un fractionnement isotopique naturel du bore de l'ordre de 90 unités delta. En solution le  $^{11}\text{B}$  s'incorpore préférentiellement à l'acide borique  $\text{B}(\text{OH})_3$  tandis que le  $^{10}\text{B}$  est prioritairement intégré aux ions  $\text{B}(\text{OH})_4^-$  dans les phases solides. C'est pourquoi les eaux naturelles sont enrichies en isotopes lourds du bore par rapport aux roches et aux minéraux. Le bore est donc un marqueur des interactions eau – roche.

Les valeurs de  $\delta^{11}\text{B}$  les plus basses (-30 ‰) correspondent aux évaporites non-marines, tandis que le réservoir le plus enrichi en  $^{11}\text{B}$  est représenté par les saumures des lacs salés d'Australie et par la Mer Morte en Israël ( $\delta^{11}\text{B}$  jusqu'à +59 ‰). Le réservoir océanique présente une valeur de  $\delta^{11}\text{B}$  mondialement constante de l'ordre de +39.5 ‰. Le bore présente ainsi un fort potentiel de signature isotopique en terme de mélange ou de processus spécifiques.

## 10. COMPLEMENTS SUR LES MODALITES DE TRAÇAGE NATUREL PAR LES ISOTOPES DU STRONTIUM

Le strontium a quatre isotopes naturels stables  $^{88}\text{Sr}$  (82.53 %),  $^{87}\text{Sr}$  (7.04 %),  $^{86}\text{Sr}$  (9.87 %) et  $^{84}\text{Sr}$  (0.56 %). L'isotope-87 du strontium est radiogénique et provient de la décroissance radioactive du rubidium-87 par désintégration  $\beta^-$ . Les 3 autres isotopes sont non radiogéniques et leur abondance relative est constante dans les matériaux terrestres. Grâce à la haute précision des spectromètres modernes (0.01%), même de très faibles variations du rapport  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  peuvent être mesurées. L'eau de mer représente un réservoir isotopiquement homogène et sa valeur actuelle est de 0.70917.

Les différences de masse entre les quatre isotopes du strontium sont faibles par rapport à leur masse atomique. De ce fait, les isotopes du strontium ne subissent pas de fractionnements mesurables.

Le  $^{87}\text{Rb}$ , isotope père du  $^{87}\text{Sr}$  représente 27.83 % du rubidium naturel. Sa période de demi-vie est de  $48.8 \cdot 10^9$  ans. La longue vie de cet isotope et son abondance faible par rapport aux isotopes non radiogéniques du strontium impliquent une faible variation du rapport  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  en fonction du temps pour la plupart des matériaux géologiques. Les matériaux riches en calcium et pauvres en potassium ont des teneurs faibles en rubidium et ainsi tendent à conserver la même rapport  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  pour de longues périodes de temps (qq centaines de millions d'années). En revanche, les matériaux riches en potassium et pauvres en calcium tels que biotite, muscovite, roches magmatiques évoluées telles que les pegmatites, ont un rapport Rb/Sr élevé et leur rapport  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  évoluera en fonction du temps.

Les eaux équilibrées avec des roches monominérales présentent un rapport  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  identique à celui de la roche totale. Dans le cas de roches silicatées telles que les granites, il n'en est pas de même. Les minéraux de ces roches peuvent acquérir au moment de leur cristallisation le même rapport  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  mais des rapports Rb/Sr différents. Ainsi les rapports  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  évoluent au cours des temps géologiques. Lors des phénomènes d'altération, certains minéraux étant moins résistants que d'autres, le rapport isotopique de la fraction de strontium libérée en solution sera donc différent de celui de la roche moyenne.

## ANNEXE 4

### Principales réactions chimiques du fer au cours du drainage acide

La réaction d'oxydation du fer inclus dans la pyrite est la principale réaction chimique qui a lieu au cours des DMA. Elle s'écrit :



Mais cette réaction varie en fonction du pH du milieu.  
En milieu peu acide :



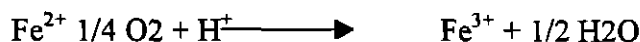
En milieu de plus en plus acide :



A pH < 2 :



Mais la réaction déterminante semble être l'oxydation du fer ferreux en fer ferrique :



Cette réaction est plus rapide à un pH proche de 5 qu'à un pH compris entre 2 et 3. Le fer ferrique produit lors de cette réaction participera alors à l'oxydation de la pyrite. On assiste là à une véritable réaction en chaîne, qui lui vaut d'être comparé à un incendie (Figure 76).

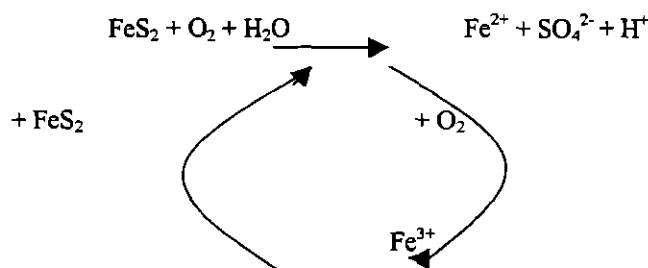
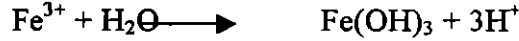


Figure 76 : réactions de régénération du fer II

Le fer ferrique produit entraîne un autre phénomène aggravant : l'acidification du milieu et la précipitation d'hydroxyde de fer selon la réaction suivante :



D'autres réactions faisant intervenir le fer contenu dans d'autres minéraux sulfurés ont lieu, même si elles sont secondaires. Ces réactions sont variées : oxydation, précipitation, dissolution, recristallisation (Figure 77).

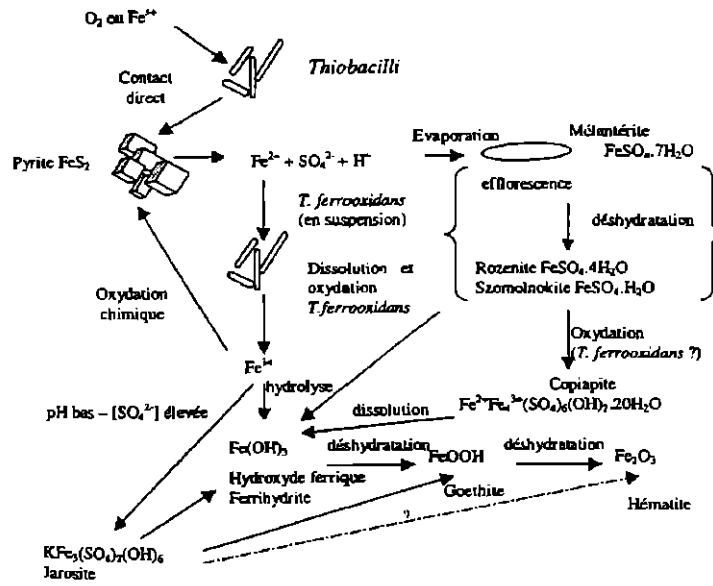


Figure 77 : schéma récapitulatif des réactions primaires et secondaires qui se déroulent au cours d'un phénomène de DMA. D'après Nordstrom (1982) dans « coal mine drainage prediction and pollution prevention in Pennsylvania ».

## **ANNEXE 5**

### **Matrices activités - polluants**

Les matrices suivantes corrélient les polluants minéraux et métalliques aux différentes activités humaines. Elles sont issues du guide réalisé par le BRGM (1997d) pour le Ministère de l'Environnement : « Gestion des sites (potentiellement) pollués ».

Contribution à la caractérisation des états de référence géochimique des eaux souterraines

Code NAF	Activités industrielles originelles	Antimoine	Argent	Arsenic	Baryum	Beryllium	Bismuth	Bore	Brome	Cadmium	Chrome	Cobalt	Cuivre	Etain	Iode	Lanthane	Lithium	Manganèse	Mercur	Molybdène	Nickel	Palladium	Plomb	Selenium	Tellure	Thallium	Uranium	Vanadium	Zinc
		<b>A AGRICULTURE, CHASSE, SYLVICULTURE</b>																											
	<b>AA AGRICULTURE, CHASSE, SYLVICULTURE</b>																												
01	<b>Agriculture, Chasse, Services Annexes</b>																												
01.1	Culture		■					■				■						■					■						
01.2	Elevage																												
01.3	Culture et élevages associés																												
01.4	Services annexes à l'agriculture																												
01.5	Chasse																												
02	<b>Sylviculture, Exploitation Forestière, Services Annexes</b>																												
02.0	Sylviculture, exploitation forestière, services annexes							■				■						■					■						
	<b>B PÊCHE, AQUACULTURE</b>																												
	<b>BB PÊCHE, AQUACULTURE</b>																												
05	Pêche, Aquaculture																												
	<b>C INDUSTRIES EXTRACTIVES</b>																												
	<b>CA EXTRACTION DE PRODUITS ENERGETIQUES</b>																												
10	<b>Extraction de Houille, Lignite et Tourbe</b>																												
10.1	Extraction et agglomération de la houille			■							■												■					■	
10.2	Extraction et agglomération du lignite																												
10.3	Extraction et agglomération de la tourbe																												
11	<b>Extraction d'Hydrocarbures, Services Annexes</b>				■				■						■													■	
12	<b>Extraction de Minerais d'Uranium</b>																												
	<b>CB EXTRACTION DE PRODUITS NON ENERGETIQUES</b>																												
13	<b>Extraction de Minerais Métalliques</b>																												
13.1	Extraction de minerais de fer																												
13.2	Extraction de minerais de métaux non ferreux			■					■				■						■				■					■	
14	<b>Autres Industries Extractives</b>																												
14.1	Extraction de pierres																												
14.2	Extraction de sables et d'argiles																												
14.3	Extraction de minéraux pour l'industrie chimique et d'engrais naturels																												
14.4	Production de sel																												

**POLLUANTS METALLIQUES**

Contribution à la caractérisation des états de référence géochimique des eaux souterraines

Code NAF	Activités industrielles originelles	Antimoine	Argent	Arsenic	Baryum	Beryllium	Bismuth	Bore	Brome	Cadmium	Chrome	Cobalt	Cuivre	Etain	Iode	Lanthane	Lithium	Manganèse	Mercur	Molybdène	Nickel	Palladium	Plomb	Selenium	Tellure	Thallium	Uranium	Vanadium	Zinc
14.5	Activités extractives n.c.a.																												
<b>D</b>	<b>INDUSTRIE MANUFACTURIERE</b>																												
	<b>DA INDUSTRIES AGRICOLES ET ALIMENTAIRES</b>																												
15	<b>Industries Alimentaires</b>																												
15.1	Industrie des viandes																												
15.2	Industrie du poisson																												
15.3	Industrie des fruits et légumes																												
15.4	Industrie des corps gras																												
15.5	Industrie laitière																												
15.6	Travail des grains, fabrication de produits amylacés																												
15.7	Fabrication d'aliments pour animaux																												
15.8	Autres industries alimentaires																												
15.9	Industrie des boissons																												
15.9N	Brasserie																												
18	Industrie du Tabac																												
	<b>DB INDUSTRIE TEXTILE ET HABILLEMENT</b>																												
17	<b>Industrie Textile</b>																												
17.1	Filature																												
17.1K	Moulinage et texturation de la soie et textiles artificiels																												
17.2	Tissage																												
17.3	Ennoblement textile																												
17.4	Fabrication d'articles textiles																												
17.5	Autres industries textiles																												
17.6	Fabrication d'étoffes à maille																												
17.7	Fabrication d'articles à maille																												
18	<b>Industrie de l'Habillement et des Fourrures</b>																												
18.1	Fabrication de vêtements en cuir																												
18.2	Fabrication de vêtements en textile																												
18.3	Industrie des fourrures																												
	<b>DC INDUSTRIE DU CUIR ET DE LA CHAUSSURE</b>																												
19	<b>Industrie du Cuir et de la Chaussure</b>																												
19.1	Apprêt et tannage des cuirs																												
19.2	Fabrication d'articles de voyage et de maroquinerie																												
19.3	Fabrication de chaussures																												

**POLLUANTS METALLIQUES**

Contribution à la caractérisation des états de référence géochimique des eaux souterraines

Code NAF	Activités industrielles originelles	Antimoine	Argent	Arsenic	Baryum	Beryllium	Bismuth	Bore	Brome	Cadmium	Chrome	Cobalt	Cuivre	Etain	Iode	Lanthrane	Lithium	Manganèse	Mercur	Molybdène	Nickel	Palladium	Plomb	Selenium	Tellure	Thallium	Uranium	Vanadium	Zinc
	<b>DD TRAVAIL DU BOIS ET FABRICATION D'ARTICLES EN BOIS</b>																												
<b>20</b>	<b>Travail du Bois et Fabrication d'Articles en Bois</b>																												
20.1	Sciage, rabotage, imprégnation du bois																												
20.1B	Imprégnation du bois																												
	<b>DE INDUSTRIE DU PAPIER ET DU CARTON, EDITION ET IMPRIMERIE</b>																												
<b>21</b>	<b>Industrie du Papier et du Carton</b>																												
<b>22</b>	<b>Edition, Imprimerie, Reproduction</b>																												
22.1	Edition																												
22.2	Imprimerie																												
22.2A-C	Imprimerie																												
22.2G	Composition et photogravure																												
22.3	Reproduction d'enregistrements																												
22.3C	Reproduction d'enregistrements vidéo																												
	<b>DF COKEFACTION, RAFFINAGE, INDUSTRIES NUCLEAIRES</b>																												
<b>23</b>	<b>Cokéfaction, Raffinage, Industries Nucléaires</b>																												
23.1	Cokéfaction																												
23.2	Raffinage de pétrole																												
23.3	Elaboration et transformation de matières nucléaires																												
	<b>DG INDUSTRIE CHIMIQUE</b>																												
<b>24</b>	<b>Industrie Chimique</b>																												
24.1	Industrie chimique de base																												
24.1A	Fabrication de gaz industriels																												
24.1C	Fabrication de colorants et de pigments																												
24.1E	Fabrication d'autres produits chimiques inorganiques de base																												
24.1G	Fabrication d'autres produits chimiques organiques de base																												
24.1J	Fabrication de produits azotés et d'engrais																												
24.1L	Fabrication de matières plastiques de base																												
24.1N	Fabrication de caoutchouc synthétique																												
24.2	Fabrication de produits agrochimiques																												
24.3	Fabrication de peintures et vernis																												
24.4	Industrie pharmaceutique																												
24.4A	Fabrication de produits pharmaceutiques de base																												
24.4C	Fabrication de médicaments																												
24.4D	Fabrication d'autres produits pharmaceutiques																												

**POLLUANTS METALLIQUES**

Contribution à la caractérisation des états de référence géochimique des eaux souterraines

Code NAF	Activités Industrielles originelles	Antimoine	Argent	Arsenic	Baryum	Beryllium	Bismuth	Bore	Brome	Cadmium	Chrome	Cobalt	Cuivre	Étain	Iode	Lanthane	Lithium	Manganèse	Mercur	Molybdène	Nickel	Palladium	Plomb	Selenium	Tellure	Thallium	Uranium	Vanadium	Zinc
24.5	Fabrication de savons, parfums et produits d'entretien																												
24.5A	Fabrication de savons, détergents et produits d'entretien																												
24.5C	Fabrication de parfums et produits pour la toilette																												
24.6	Fabrication d'autres produits chimiques																												
24.6A	Fabrication de produits explosifs																												
24.6C	Fabrication de colles et gélatines																												
24.6E	Fabrication d'huiles essentielles																												
24.6G	Fabrication de produits chimiques pour la photographie																												
24.6L	Fabrication de produits chimiques à usage industriel																												
24.7	Fabrication de fibres artificielles ou synthétiques																												
<b>DH INDUSTRIE DU CAOUTCHOUC ET DES PLASTIQUES</b>																													
26	<b>Industrie du Caoutchouc et des Plastiques</b>																												
25.1	Industrie du caoutchouc																												
25.2	Transformation des matières plastiques																												
<b>DI FABRICATION D'AUTRES PRODUITS MINÉRAUX NON MÉTALLIQUES</b>																													
26	<b>Fabrication d'autres produits minéraux non métalliques</b>																												
26.1	Fabrication de verre et d'articles en verre																												
26.2	Fabrication de produits céramiques																												
26.3	Fabrication de carreaux en céramique																												
26.4	Fabrication de tuiles et briques en terre cuite																												
26.4B	Fabrication de tuiles																												
26.4C	Fabrication de produits divers en terre cuite																												
26.5	Fabrication de ciment, chaux et plâtre																												
26.5A	Fabrication de ciment																												
26.6	Fabrication d'ouvrages en béton ou en plâtre																												
26.7	Travail de la pierre																												
26.8	Fabrication de produits minéraux divers																												
26.8A	Fabrication de produits abrasifs																												
26.8C	Fabrication de produits minéraux non métalliques n.c.a.																												
<b>DJ METALLURGIE ET TRAVAIL DES METAUX</b>																													
27	<b>Métallurgie</b>																												
27.1	Sidérurgie (CECA)																												
27.2	Fabrication de tubes																												
27.3	Première transformation de l'acier (non CECA)																												
27.3C	Laminage à froid de feuillards																												
27.3J	Production de ferro-alliages et autres produits non CECA																												

**POLLUANTS METALLIQUES**

Contribution à la caractérisation des états de référence géochimique des eaux souterraines

Code NAF	Activités Industrielles originelles	Antimoine	Argent	Arsenic	Baryum	Beryllium	Bismuth	Bore	Brome	Cadmium	Chrome	Cobalt	Cuivre	Etain	Iode	Lanthane	Lithium	Manganèse	Mercur	Molybdène	Nickel	Palladium	Plomb	Selenium	Tellure	Thallium	Uranium	Vanadium	Zinc
27.4	Production de métaux non ferreux																												
27.4A	Production de métaux précieux																												
27.4C	Métallurgie de l'aluminium																												
27.4F-G	Métallurgie du plomb, du zinc ou de l'étain																												
27.4J-K	Métallurgie du cuivre																												
27.4M	Métallurgie des autres métaux non ferreux																												
27.5	Fonderie																												
27.5A	Fonderie de fonte																												
27.5C	Fonderie d'acier																												
27.5E	Fonderie de métaux légers																												
27.5G	Fonderie d'autres métaux non ferreux																												
28	<b>Travail des Métaux</b>																												
28.1	Fabrication d'éléments en métal pour la construction																												
28.2	Fabrication de réservoirs métalliques et de chaudières pour le chauffage central																												
28.3	Chaudronnerie																												
28.3C	Chaudronnerie-tuyauterie																												
28.4	Forge, emboutissage, estampage; métallurgie des poudres																												
28.5	Traitement des métaux; mécanique générale																												
28.5A	Traitement et revêtement des métaux																												
28.5C	Décolletage																												
28.6	Fabrication de coutellerie, d'outillage et de quincaillerie																												
28.6C	Fabrication d'outillage à main																												
28.6D	Fabrication d'outillage mécanique																												
28.7	Fabrication d'autres ouvrages en métaux																												
28.7C	Fabrication d'emballages métalliques légers																												
28.7G	Visserie et boulonnerie																												
DK	<b>FABRICATION DE MACHINES ET EQUIPEMENTS</b>																												
29	<b>Fabrication de Machines et Equipements</b>																												
29.1	Fabrication d'équipements mécaniques																												
29.1C	Fabrication de pompes, compresseurs et systèmes hydrauliques																												
29.4	Fabrication de machines-outils																												
29.4D	Fabrication de matériel de soudage																												
29.6	Fabrication d'armes et de munitions																												
DL	<b>FABRICATION D'EQUIPEMENTS ELECTRIQUES ET ELECTRONIQUES</b>																												
30	<b>Fabrication de Machines de Bureau et de Matériel Informatique</b>																												
31	<b>Fabrication de Machines et Appareils Electriques</b>																												
31.1	Fabrication de moteurs, génératrices et transformateurs électr.																												
31.2	Fabric. de matériel de distribution et de commande électrique																												
31.3	Fabrication de fils et câbles isolés																												

POLLUANTS METALLIQUES

Contribution à la caractérisation des états de référence géochimique des eaux souterraines

Code NAF	Activités industrielles originelles	Antimoine	Argent	Arsenic	Baryum	Beryllium	Bismuth	Bore	Brome	Cadmium	Chrome	Cobalt	Cuivre	Etain	Iode	Lanthane	Lithium	Manganèse	Mercur	Molybdène	Nickel	Palladium	Plomb	Selenium	Tellure	Thallium	Uranium	Vanadium	Zinc	
31.4	Fabrication d'accumulateurs et de piles électriques																													
31.5	Fabrication de lampes et d'appareils d'éclairage																													
32	<b>Fabrication d'Équipements de Radio, Télévision et Communication</b>																													
32.1	Fabrication de composants électroniques																													
32.1A	Fabrication de composants passifs et de condensateurs																													
32.1B	Fabrication de composants électroniques actifs																													
32.2	Fabric. d'appareils d'émission et de transmission																													
32.3	Fabric. d'appareils de réception, enregistr. du son et de l'image																													
33	<b>Fabrication d'Instruments Médicaux, de Précision, d'Optique et d'Horlogerie</b>																													
33.1	Fabrication de matériel médico-chirurgical et d'orthopédie																													
33.2	Fabrication d'instruments de mesure et de contrôle																													
33.2B	Fabrication d'instrumentation scientifique et technique																													
33.4	Fabrication de matériels optique et photographique																													
33.4A	Fabrication de lunettes																													
33.4B	Fabrication d'instruments d'optique et de matériel fotogr.																													
34	<b>Industrie Automobile</b>																													
34.1	Construction de véhicules automobiles																													
34.2	Fabrication de carrosseries et de remorques																													
34.2A	Fabrication de carrosseries automobiles																													
34.2B	Fabrication de caravanes et véhicules de loisirs																													
34.3	Fabrication d'équipements automobiles																													
35	<b>Fabrication d'Autres Matériels de Transport</b>																													
35.1	Construction navale																													
35.2	Construction de matériel ferroviaire roulant																													
35.3	Construction aéronautique et spatiale																													
	<b>DN AUTRES INDUSTRIES MANUFACTURIERES</b>																													
36	<b>Fabrication de Meubles; Industries Diverses</b>																													
36.1	Fabrication de meubles																													
36.2	Bijouterie																													
36.2A	Fabrication de monnaies et médailles																													
36.2C	Bijouterie, joaillerie, orfèvrerie																													
36.3	Fabrication d'instruments de musique																													
36.4	Fabrication d'articles de sport																													
36.5	Fabrication de jeux et jouets																													
36.6	Autres industries diverses																													
37	<b>Récupération</b>																													
37.1	Récupération de matières métalliques recyclables																													
37.2	Récupération de matières non métalliques recyclables																													

POLLUANTS METALLIQUES

Contribution à la caractérisation des états de référence géochimique des eaux souterraines

Code NAF	Activités Industrielles originelles	Antimoine	Argent	Arsenic	Baryum	Beryllium	Bismuth	Bore	Brome	Cadmium	Chrome	Cobalt	Cuivre	Etain	Iode	Lanthane	Lithium	Manganèse	Mercur	Molybdène	Nickel	Palladium	Plomb	Selenium	Tellure	Thallium	Uranium	Vanadium	Zinc	
<b>E PRODUCTION ET DISTRIBUTION D'ELECTRICITE, DE GAZ ET D'EAU</b>																														
<b>EE PRODUCTION ET DISTRIBUTION D'ELECTRICITE, DE GAZ ET D'EAU</b>																														
40	Production et Distribution d'Electricité, de Gaz et de Chaleur																													
40.1	Production et distribution d'électricité																													
40.2	Production et distribution de combustibles gazeux																													
40.3	Production et distribution de chaleur																													
41	Captage, Traitement et Distribution d'Eau																													
<b>F CONSTRUCTION</b>																														
<b>FF CONSTRUCTION</b>																														
45	Construction																													
45.1	Préparation des sites																													
45.2	Construction d'ouvrages de bâtiment ou de génie civil																													
45.2J	Réalisation de couvertures par éléments																													
45.2P	Construction de chaussées routières et de sols sportifs																													
<b>G COMMERCE; REPARATIONS AUTOMOBILE ET D'ARTICLES DOMESTIQUES</b>																														
<b>GG COMMERCE; REPARATIONS AUTOMOBILE ET D'ARTICLES DOMESTIQUES</b>																														
50	Commerce et Réparation Automobile																													
50.5	Commerce de détail de carburants																													
51	Commerce de Gros et Intermédiaires du Commerce																													
52	Commerce de Détail et Réparation d'Articles Domestiques																													
<b>H HOTELS ET RESTAURANTS</b>																														
<b>HH HOTELS ET RESTAURANTS</b>																														
55	Hôtels et Restaurants																													
<b>I TRANSPORTS ET COMMUNICATIONS</b>																														
<b>II TRANSPORTS ET COMMUNICATIONS</b>																														
60	Transports Terrestres																													
60.1	Transports ferroviaires																													
60.2	Transports urbains et routiers																													

**POLLUANTS METALLIQUES**

Contribution à la caractérisation des états de référence géochimique des eaux souterraines

Code NAF	Activités industrielles originelles	Antimoine	Argent	Arsenic	Baryum	Beryllium	Bismuth	Bore	Brome	Cadmium	Chrome	Cobalt	Cuivre	Etain	Iode	Lanthane	Lithium	Manganèse	Mercur	Molybdène	Nickel	Palladium	Plomb	Selenium	Tellure	Thallium	Uranium	Vanadium	Zinc
60.3	Transports par conduites																												
61	Transports par Eau																												
62	Transports Aériens																												
62.1	Transports aériens réguliers																												
62.2	Transports aériens non réguliers																												
62.3	Transports spatiaux																												
63	Services Auxiliaires des Transports																												
64	Postes et Télécommunications																												
<b>J ACTIVITES FINANCIERES</b>																													
<b>K IMMOBILIER, LOCATIONS ET SERVICES AUX ENTREPRISES</b>																													
<b>KK IMMOBILIER, LOCATIONS ET SERVICES AUX ENTREPRISES</b>																													
73	Recherche et Développement																												
73.1	R&D en sciences physiques et naturelles																												
74	Services Fournis Principalement Aux Entreprises																												
74.8	Services divers fournis aux entreprises																												
74.8	Activités photographiques																												
<b>L ADMINISTRATION PUBLIQUE</b>																													
<b>M EDUCATION</b>																													
<b>N SANTE ET ACTION SOCIALE</b>																													
<b>NN SANTE ET ACTION SOCIALE</b>																													
85	Santé et Action Sociale																												
85.1	Activités pour la santé humaine																												
85.1A	Activités hospitalières																												
85.1C	Pratique médicale																												
85.1E	Pratique dentaire																												
85.1K	Laboratoires d'analyses médicales																												
85.2	Activités vétérinaires																												
<b>O SERVICES COLLECTIFS, SOCIAUX ET PERSONNELS</b>																													
<b>OO SERVICES COLLECTIFS, SOCIAUX ET PERSONNELS</b>																													

**POLLUANTS METALLIQUES**

Contribution à la caractérisation des états de référence géochimique des eaux souterraines

Code NAF	Activités industrielles originelles	Antimoine	Argent	Arsenic	Baryum	Beryllium	Bismuth	Bore	Brome	Cadmium	Chrome	Cobalt	Cuivre	Etain	Iode	Lanthane	Lithium	Manganèse	Mercur	Molybdène	Nickel	Palladium	Plomb	Selenium	Tellure	Thallium	Uranium	Vanadium	Zinc
<b>90</b>	<b>Assainissement, Voirie et Gestion des Déchets</b>																												
90.0	Assainissement, voirie et gestion des déchets																												
90.0A	Epuración des eaux usées				■					■																			
90.0B	Enlèvement et traitement des ordures ménagères									■																			
90.0C	Elimination et traitement des autres déchets			■						■	■		■					■			■							■	■
<b>91</b>	<b>Activités Associatives</b>																												
<b>92</b>	<b>Activités Récréatives, Culturelles et Sportives</b>																												
92.1	Activités cinématographiques																												
92.1A-D	Production de films		■										■																
92.1F-J	Distribution de films																												
92.2	Activités de radio et de télévision																												
92.3	Autres activités de spectacle																												
<b>93</b>	<b>Services Personnels</b>																												
93.0	Services personnels																												
93.0A-B	Blanchisserie - teinturerie									■			■					■										■	
<b>P SERVICES DOMESTIQUES</b>																													
<b>Q ACTIVITES EXTRA-TERRITORIALES</b>																													

**POLLUANTS METALLIQUES**

Code NAF	Activités industrielles originelles	Calcium	Magnésium	Sodium	Potassium	Fer	Silice	Strontium	Titane	Aluminium	Azote	Chlore	Fluor	Phosphore	Soufre	Cyanures
<b>A AGRICULTURE, CHASSE, SYLVICULTURE</b>																
	<b>AA AGRICULTURE, CHASSE, SYLVICULTURE</b>															
<b>01</b>	<b>Agriculture, Chasse, Services Annexes</b>															
01.1	Culture															
01.2	Elevage															
01.2G	Elevage de volailles															
01.3	Culture et élevages associés															
01.4	Services annexes à l'agriculture															
01.5	Chasse															
<b>02</b>	<b>Sylviculture, Exploitation Forestière, Services Annexes</b>															
02.0	Sylviculture, exploitation forestière, services annexes															
<b>B PÊCHE, AQUACULTURE</b>																
	<b>BB PÊCHE, AQUACULTURE</b>															
<b>05</b>	<b>Pêche, Aquaculture</b>															
<b>C INDUSTRIES EXTRACTIVES</b>																
	<b>CA EXTRACTION DE PRODUITS ENERGETIQUES</b>															
<b>10</b>	<b>Extraction de Houille, Lignite et Tourbe</b>															
10.1	Extraction et agglomération de la houille															
10.2	Extraction et agglomération du lignite															
10.3	Extraction et agglomération de la tourbe															
<b>11</b>	<b>Extraction d'Hydrocarbures, Services Annexes</b>															
11.1	Extraction d'hydrocarbures															
11.2	Services annexes à l'extraction d'hydrocarbures															

**POLLUANTS MINERAUX**

Contribution à la caractérisation des états de référence géochimique des eaux souterraines

Code NAF	Activités industrielles originelles	Calcium	Magnésium	Sodium	Potassium	Fer	Silice	Strontium	Titane	Aluminium	Azote	Chlore	Fluor	Phosphore	Soufre	Cyanures
12	Extraction de Minerais d'Uranium															
	<b>CB EXTRACTION DE PRODUITS NON ENERGETIQUES</b>															
13	Extraction de Minerais Métalliques															
13.1	Extraction de minerais de fer															
13.2	Extraction de minerais de métaux non ferreux															
14	Autres Industries Extractives															
14.1	Extraction de pierres															
14.2	Extraction de sables et d'argiles															
14.3	Extraction de minéraux pour l'industrie chimique et d'engrais naturels															
14.4	Production de sel															
14.5	Activités extractives n.c.a.															
<b>D</b>	<b>INDUSTRIE MANUFACTURIERE</b>															
	<b>DA INDUSTRIES AGRICOLES ET ALIMENTAIRES</b>															
15	Industries Alimentaires															
15.1	Industrie des viandes															
15.1A	Production de viandes de boucherie															
15.2	Industrie du poisson															
15.3	Industrie des fruits et légumes															
15.3A	Transformation et conservation des pommes de terre															
15.4	Industrie des corps gras															
15.5	Industrie laitière															
15.6	Travail des grains, fabrication de produits amylacés															
15.6A-B	Travail des grains															
15.6D	Fabrication de produits amylacés															
15.7	Fabrication d'aliments pour animaux															
15.8	Autres industries alimentaires															
15.8H	Fabrication de sucre															

**POLLUANTS MINERAUX**

Contribution à la caractérisation des états de référence géochimique des eaux souterraines

Code NAF	Activités industrielles originelles	Calcium	Magnésium	Sodium	Potassium	Fer	Silice	Strontium	Titane	Aluminium	Azote	Chlore	Fluor	Phosphore	Soufre	Cyanures
15.9	Industrie des boissons															
15.9G	Vinification															
15.9N	Brasserie															
16	Industrie du Tabac															
	<b>DB INDUSTRIE TEXTILE ET HABILLEMENT</b>															
17	Industrie Textile															
17.1	Filature															
17.1A	Filature de l'industrie colonnière															
17.1C-F	Préparation et filature de l'industrie lainière															
17.1K	Moulinage et texturation de la soie et des textiles artificiels															
17.1P	Préparation et filature d'autres fibres															
17.2	Tissage															
17.3	Ennoblement textile															
17.4	Fabrication d'articles textiles															
17.5	Autres industries textiles															
17.6	Fabrication d'étoffes à maille															
17.7	Fabrication d'articles à maille															
18	Industrie de l'Habillement et des Fourrures															
18.1	Fabrication de vêtements en cuir															
18.2	Fabrication de vêtements en textile															
18.3	Industrie des fourrures															
	<b>DC INDUSTRIE DU CUIR ET DE LA CHAUSSURE</b>															
19	Industrie du Cuir et de la Chaussure															
19.1	Apprêt et tannage des cuirs															
19.2	Fabrication d'articles de voyage et de maroquinerie															
19.3	Fabrication de chaussures															
	<b>DD TRAVAIL DU BOIS ET FABRICATION D'ARTICLES EN BOIS</b>															
20	Travail du Bois et Fabrication d'Articles en Bois															

**POLLUANTS MINERAUX**

Code NAF	Activités industrielles originelles	Calcium	Magnésium	Sodium	Potassium	Fer	Silice	Strontium	Titane	Aluminium	Azote	Chlore	Fluor	Phosphore	Soufre	Cyanures
20.1	Sciage, rabotage, imprégnation du bois															
20.1B	Imprégnation du bois															
<b>DE INDUSTRIE DU PAPIER ET DU CARTON, EDITION ET IMPRIMERIE</b>																
21	<b>Industrie du Papier et du Carton</b>															
21.1	Fabrication de pâte à papier, de papier et de carton															
21.1A	Fabrication de pâte à papier															
21.1C	Fabrication de papier et de carton															
21.2	Fabrication d'articles en papier ou en carton															
22	<b>Edition, Imprimerie, Reproduction</b>															
22.2	Imprimerie															
22.2A-C	Imprimerie															
22.2E	Reliure et finition															
22.2G	Composition et photogravure															
22.2J	Autres activités graphiques															
22.3	Reproduction d'enregistrements															
22.3C	Reproduction d'enregistrements vidéo															
<b>DF COKEFACTION, RAFFINAGE, INDUSTRIES NUCLEAIRES</b>																
23	<b>Cokéfaction, Raffinage, Industries Nucléaires</b>															
23.1	Cokéfaction															
23.2	Raffinage de pétrole															
23.3	Elaboration et transformation de matières nucléaires															
<b>DG INDUSTRIE CHIMIQUE</b>																
24	<b>Industrie Chimique</b>															
24.1	Industrie chimique de base															
24.1A	Fabrication de gaz industriels															
24.1C	Fabrication de colorants et pigments															
24.1E	Fabrication d'autres produits chimiques inorganiques de base															
24.1G	Fabrication d'autres produits chimiques organiques de base															
24.1J	Fabrication de produits azotés et d'engrais															

**POLLUANTS MINERAUX**

Contribution à la caractérisation des états de référence géochimique des eaux souterraines

Code NAF	Activités industrielles originelles	Calcium	Magnésium	Sodium	Potassium	Fer	Silice	Strontium	Titane	Aluminium	Azote	Chlore	Fluor	Phosphore	Soufre	Cyanures
24.1L	Fabrication de matières plastiques de base															
24.1N	Fabrication de caoutchouc synthétique															
24.2	Fabrication de produits agrochimiques															
24.3	Fabrication de peintures et vernis															
24.4	Industrie pharmaceutique															
24.4A	Fabrication de produits pharmaceutiques de base															
24.4C	Fabrication de médicaments															
24.4D	Fabrication d'autres produits pharmaceutiques															
24.5	Fabrication de savons, parfums et produits d'entretien															
24.5A	Fabrication de savons, détergents et produits d'entretien															
24.5C	Fabrication de parfums et de produits pour la toilette															
24.6	Fabrication d'autres produits chimiques															
24.6A	Fabrication de produits explosifs															
24.6C	Fabrication de colles et gélatines															
24.6E	Fabrication d'huiles essentielles															
24.6G	Fabrication de produits chimiques pour la photographie															
24.6J	Fabrication de supports de données															
24.6L	Fabrication de produits chimiques à usage industriel															
24.7	Fabrication de fibres artificielles ou synthétiques															
<b>DH INDUSTRIE DU CAOUTCHOUC ET DES PLASTIQUES</b>																
25	<b>Industrie du Caoutchouc et des Plastiques</b>															
25.1	Industrie du caoutchouc															
25.2	Transformation des matières plastiques															
25.2A	Fabric. de plaques, feuilles, tubes et profilés en plastiques															
25.2C	Fabrication d'emballages en matières plastiques															
<b>DI FABRICATION D'AUTRES PRODUITS MINÉRAUX NON MÉTALLIQUES</b>																
26	<b>Fabrication d'autres produits minéraux non métalliques</b>															
26.1	Fabrication de verre et d'articles en verre															
26.2	Fabrication de produits céramiques															
26.3	Fabrication de carreaux en céramique															
26.4	Fabrication de tuiles et briques en terre cuite															

**POLLUANTS MINÉRAUX**

Contribution à la caractérisation des états de référence géochimique des eaux souterraines

Code NAF	Activités industrielles originelles	Calcium	Magnésium	Sodium	Potassium	Fer	Silice	Strontium	Titane	Aluminium	Azote	Chlore	Fluor	Phosphore	Soufre	Cyanures
26.5	Fabrication de ciment, chaux et plâtre															
26.5A	Fabrication de ciment															
26.5C	Fabrication de chaux															
26.5E	Fabrication de plâtre															
26.6	Fabrication d'ouvrages en béton ou en plâtre															
26.6J	Fabrication d'ouvrages en fibre-ciment															
26.7	Travail de la pierre															
26.8	Fabrication de produits minéraux divers															
26.8A	Fabrication de produits abrasifs															
26.8C	Fabrication de produits minéraux non métalliques n.c.a.															
	<b>DJ METALLURGIE ET TRAVAIL DES METAUX</b>															
27	<b>Métallurgie</b>															
27.1	Sidérurgie (CECA)															
27.2	Fabrication de tubes															
27.3	Première transformation de l'acier (non CECA)															
27.3C	Laminage à froid de feuillards															
27.3J	Production de ferro-alliages et autres produits non CECA															
27.4	Production de métaux non ferreux															
27.4A	Production de métaux précieux															
27.4C-D	Métallurgie de l'aluminium															
27.4F-G	Métallurgie du plomb, du zinc ou de l'étain															
27.4J-K	Métallurgie du cuivre															
27.4M	Métallurgie des autres métaux non ferreux															
27.5	Fonderie															
27.5A	Fonderie de fonte															
27.5C	Fonderie d'acier															
27.5E	Fonderie de métaux légers															
27.5G	Fonderie d'autres métaux non ferreux															
28	<b>Travail des Métaux</b>															
28.1	Fabrication d'éléments en métal pour la construction															
28.2	Fabrication de réservoirs métalliques et de chaudières pour le chauffage central															
28.2D	Fabrication de radiateurs et chaudières															
28.3	Chaudronnerie															

POLLUANTS MINERAUX

Code NAF	Activités industrielles originelles	Calcium	Magnésium	Sodium	Potassium	Fer	Silice	Strontium	Titane	Aluminium	Azote	Chlore	Fluor	Phosphore	Soufre	Cyanures
28.4	Forge, emboutissage, estampage; métallurgie des poudres															
28.5	Traitement des métaux; mécanique générale															
28.5A	Traitement et revêtement des métaux															
28.5C	Décolletage															
28.5D	Mécanique générale															
28.6	Fabrication de coutellerie, d'outillage et de quincaillerie															
28.6C	Fabrication d'outillage à main															
28.6D	Fabrication d'outillage mécanique															
28.7	Fabrication d'autres ouvrages en métaux															
28.7C	Fabrication d'emballages métalliques légers															
28.7G	Visserie et boulonnerie															
	<b>DK FABRICATION DE MACHINES ET EQUIPEMENTS</b>															
29	<b>Fabrication de Machines et Equipements</b>															
29.1	Fabrication d'équipements mécaniques															
29.1D	Fabrication de transmissions hydrauliques et pneumatiques															
29.2	Fabrication de machines d'usage général															
29.2F	Fabric. d'équipements aérauliques et frigorifiques industriels															
29.4	Fabrication de machines-outils															
29.4D	Fabrication de matériel de soudage															
29.6	Fabrication d'armes et de munitions															
	<b>DL FABRICATION D'EQUIPEMENTS ELECTRIQUES ET ELECTRONIQUES</b>															
30	<b>Fabrication de Machines de Bureau et de Matériel Informatique</b>															
31	<b>Fabrication de Machines et Appareils Electriques</b>															
31.1	Fabrication de moteurs, génératrices et transformateurs															
31.2	Fabrication de matériel de distribution et de commande électrique															
31.2A	Fabric. de mat. de distrib. et de commande pour basse tension															
31.2B	Fabric. de mat. de distrib. et de commande pour haute tension															
31.3	Fabrication de fils et câbles isolés															
31.4	Fabrication d'accumulateurs et de piles électriques															
31.5	Fabrication de lampes et d'appareils d'éclairage															

**POLLUANTS MINERAUX**

Contribution à la caractérisation des états de référence géochimique des eaux souterraines

Code NAF	Activités industrielles originelles	Calcium	Magnésium	Sodium	Potassium	Fer	Silice	Strontium	Titane	Aluminium	Azote	Chlore	Fluor	Phosphore	Soufre	Cyanures
<b>32</b>	<b>Fabrication d'Équipements de Radio, Télévision et Communication</b>															
32.1	Fabrication de composants électroniques															
32.1A	Fabrication de composants passifs et de condensateurs															
32.1B	Fabrication de composants électroniques actifs															
<b>33</b>	<b>Fabrication d'Instruments Médicaux, de Précision, d'Optique et d'Horlogerie</b>															
33.1	Fabrication de composants électroniques															
33.2	Fabrication d'instruments de mesure et de contrôle															
33.3	Fabric. d'équipements de contrôle des processus industriels															
33.4	Fabrication de matériels optique et photographique															
<b>34</b>	<b>Industrie Automobile</b>															
<b>35</b>	<b>Fabrication d'Autres Matériels de Transport</b>															
35.1	Construction navale															
35.2	Construction de matériel ferroviaire roulant															
35.3	Construction aéronautique et spatiale															
	<b>DN AUTRES INDUSTRIES MANUFACTURIERES</b>															
<b>36</b>	<b>Fabrication de Meubles; Industries Diverses</b>															
36.1	Fabrication de meubles															
36.2	Bijouterie															
36.2A	Fabrication de monnaies et médailles															
36.2C	Bijouterie, joaillerie, orfèvrerie															
36.3	Fabrication d'instruments de musique															
36.4	Fabrication d'articles de sport															
36.5	Fabrication de jeux et jouets															
36.6	Autres industries diverses															
<b>37</b>	<b>Récupération</b>															
37.1	Récupération de matières métalliques recyclables															
37.2	Récupération de matières non métalliques recyclables															
	<b>E PRODUCTION ET DISTRIBUTION D'ELECTRICITE, DE GAZ ET D'EAU</b>															

**POLLUANTS MINERAUX**

Code NAF	Activités industrielles originelles	Calcium	Magnésium	Sodium	Potassium	Fer	Silice	Strontium	Titane	Aluminium	Azote	Chlore	Fluor	Phosphore	Soufre	Cyanures
<b>EE PRODUCTION ET DISTRIBUTION D'ELECTRICITE, DE GAZ ET D'EAU</b>																
<b>40</b>	<b>Production et Distribution d'Electricité, de Gaz et de Chaleur</b>															
40.1	Production et distribution d'électricité															
40.2	Production et distribution de combustibles gazeux															
40.3	Production et distribution de chaleur															
<b>41</b>	<b>Captage, Traitement et Distribution d'Eau</b>															
<b>F CONSTRUCTION</b>																
<b>FF CONSTRUCTION</b>																
<b>45</b>	<b>Construction</b>															
45.1	Préparation des sites															
45.2	Construction d'ouvrages de bâtiment ou de génie civil															
45.2B	Construction de bâtiments divers															
45.2J	Réalisation de couvertures par éléments															
45.2P	Construction de chaussées routières et de sols sportifs															
45.3	Travaux d'installation															
45.3A	Travaux d'installation électrique															
45.3C	Travaux d'isolation															
45.4	Travaux de finition															
45.4F	Revêtement des sols et des murs															
<b>G COMMERCE; REPARATIONS AUTOMOBILE ET D'ARTICLES DOMESTIQUES</b>																
<b>GG COMMERCE; REPARATIONS AUTOMOBILE ET D'ARTICLES DOMESTIQUES</b>																
<b>50</b>	<b>Commerce et Réparation Automobile</b>															
50.5	Commerce de détail de carburants															
<b>61</b>	<b>Commerce de Gros et Intermédiaires du Commerce</b>															
<b>62</b>	<b>Commerce de Détail et Réparation d'Articles Domestiques</b>															

**POLLUANTS MINERAUX**

Contribution à la caractérisation des états de référence géochimique des eaux souterraines

Code NAF	Activités industrielles originelles	Calcium	Magnésium	Sodium	Potassium	Fer	Silice	Strontium	Titane	Aluminium	Azote	Chlore	Fluor	Phosphore	Soufre	Cyanures
<b>H HOTELS ET RESTAURANTS</b>																
	<b>HH HOTELS ET RESTAURANTS</b>															
55	Hôtels et Restaurants															
<b>I TRANSPORTS ET COMMUNICATIONS</b>																
	<b>II TRANSPORTS ET COMMUNICATIONS</b>															
80	Transports Terrestres															
60.1	Transports ferroviaires															
60.2	Transports urbains et routiers															
81	Transports par Eau															
82	Transports Aériens															
62.1	Transports aériens réguliers															
62.2	Transports aériens non réguliers															
62.3	Transports spatiaux															
63	Services Auxiliaires des Transports															
63.1	Manutention et entreposage															
63.1D	Entreposage frigorifique															
64	Postes et Télécommunications															
<b>J ACTIVITES FINANCIERES</b>																
<b>K IMMOBILIER, LOCATIONS ET SERVICES AUX ENTREPRISES</b>																
	<b>KK IMMOBILIER, LOCATIONS ET SERVICES AUX ENTREPRISES</b>															
73	Recherche et Développement															
73.1	R&D en sciences physiques et naturelles															
73.2	R&D en sciences humaines et sociales															

**POLLUANTS MINERAUX**

Code NAF	Activités industrielles originelles	Calcium	Magnésium	Sodium	Potassium	Fer	Silice	Strontium	Titane	Aluminium	Azote	Chlore	Fluor	Phosphore	Soufre	Cyanures
<b>74</b>	<b>Services fournis principalement aux entreprises</b>															
74.3	Activités de contrôle et analyses techniques															
74.3A	Contrôle technique automobile															
74.3B	Analyses, essais et inspections techniques															
74.7	Activités de nettoyage															
74.8	Services divers															
74.8A-D	Activités photographiques															
<b>L ADMINISTRATION PUBLIQUE</b>																
<b>M EDUCATION</b>																
<b>N SANTE ET ACTION SOCIALE</b>																
	<b>NN SANTE ET ACTION SOCIALE</b>															
<b>85</b>	<b>Santé et Action Sociale</b>															
85.1	Activités pour la santé humaine															
85.1A	Activités hospitalières															
85.1C	Pratique médicale															
85.1E	Pratique dentaire															
85.1K	Laboratoires d'analyses médicales															
85.2	Activités vétérinaires															
<b>O SERVICES COLLECTIFS, SOCIAUX ET PERSONNELS</b>																
	<b>OO SERVICES COLLECTIFS, SOCIAUX ET PERSONNELS</b>															
<b>90</b>	<b>Assainissement, Voirie et Gestion des Déchets</b>															
90.0	Assainissement, voirie et gestion des déchets															
90.0A	Epuración des eaux usées															
90.0B	Enlèvement et traitement des ordures ménagères															
90.0C	Elimination et traitement des autres déchets															
<b>91</b>	<b>Activités Associatives</b>															

**POLLUANTS MINERAUX**

Contribution à la caractérisation des états de référence géochimique des eaux souterraines

	Code NAF	Activités industrielles originelles	Calcium	Magnésium	Sodium	Potassium	Fer	Silice	Strontium	Titane	Aluminium	Azote	Chlore	Fluor	Phosphore	Soufre	Cyanures
	<b>92</b>	<b>Activités Récréatives, Culturelles et Sportives</b>															
	92.3	Autres activités de spectacle															
	92.3J	Autres spectacles															
	<b>93</b>	<b>Services Personnels</b>															
	93.0	Services personnels															
	93.0A-B	Blanchisserie-Teinturerie	■		■							■	■	■		■	
												■					
	<b>P</b>	<b>SERVICES DOMESTIQUES</b>															
	<b>Q</b>	<b>ACTIVITES EXTRA-TERRITORIALES</b>															

**POLLUANTS MINERAUX**

## ANNEXE 6

### Données sur le sol

Avant de rejoindre les nappes d'eau souterraine, l'eau traverse le sol et interagit avec celui-ci. Autrement dit, le fonds géochimique du sol est susceptible d'influencer la composition chimique de l'aquifère sous-jacent.

Pour étudier le fonds géochimique naturel d'un aquifère, il est donc recommandé de se renseigner sur les teneurs de certains éléments dans le sol, surtout si la zone d'étude est peu connue (approche « prédictive »).

Différentes bases de données sur le fonds géochimique naturel en France sont disponibles. Un état des connaissances sur le sujet a été réalisé par Darmendrail *et al.* (2000), dans le cadre de la politique nationale de réhabilitation et de gestion des sites et sols pollués. Ce rapport présente les principaux types de banques de données existantes à l'échelle nationale et régionale :

- Les données de l'inventaire minier national (sols et sédiments) réalisé par le BRGM :  
cette base est importante (28 000 analyses) mais également très hétérogène puisqu'elle ne couvre que les zones minéralisées du territoire (massifs hercyniens, Alpes, Pyrénées). Elle est actuellement stockée dans la base de données du sous-sol (BSS) du BRGM. Elle est donc accessible au Service Connaissance et Diffusion de l'Information Géologique du BRGM, ou via Internet ([www.infoterre.brgm.fr](http://www.infoterre.brgm.fr)). La Figure 78 donne un exemple de données fournies par cette banque.
- Les données du programme INRA-ASPITET (approche pédologique et typologique) : ce programme a été réalisé afin de fournir des références sur les teneurs totales en éléments traces dans divers sols français, mais également pour transmettre les informations sur les relations entre ces teneurs et d'autres données pédologiques. Ces données sont disponibles auprès de l'INRA, Unité Sciences du Sol d'Orléans.
- La collecte de données nationales (base ANADEME) sur les sols avant épandage de boues de station d'épuration (programme ADEME-INRA) : ce programme visait à établir un état des sols français en zones rurales à partir d'analyses en éléments traces réalisées avant épandage de boues de station d'épuration. Cette base contient 11 397 analyses sur environ 8 500 sites répartis irrégulièrement sur 86 départements. Les paramètres analysés sont Cd, Cr, Hg, Cu, Ni, Pb, Se, Zn ainsi que différentes grandeurs caractéristiques du sol (granulométrie, pH, ...). Malheureusement, les mesures réalisées pour cette base ne concerne que les 30 premiers centimètres du sol, et ne sont donc pas représentatives de l'ensemble de la zone non saturée. La Figure 79 représente les teneurs moyennes en cadmium dans les sols de certaines

régions agricoles et illustre les données issues de cette banque. Les données sont disponibles auprès de l'ADEME, Centre d'Angers (Banque ANADEME).

- Le test méthodologique de La Châtre (Indre) comparant une approche basée sur une typologie pédo-géologique et une approche systématique de géochimie sols et sédiments (programme GESSOL, BRGM et INRA).
- La constitution de bases de données de référence des sols agricoles en région Lorraine (projet INPL, autour des sites industriels) et Nord-Pas-de-Calais (programme INRA).

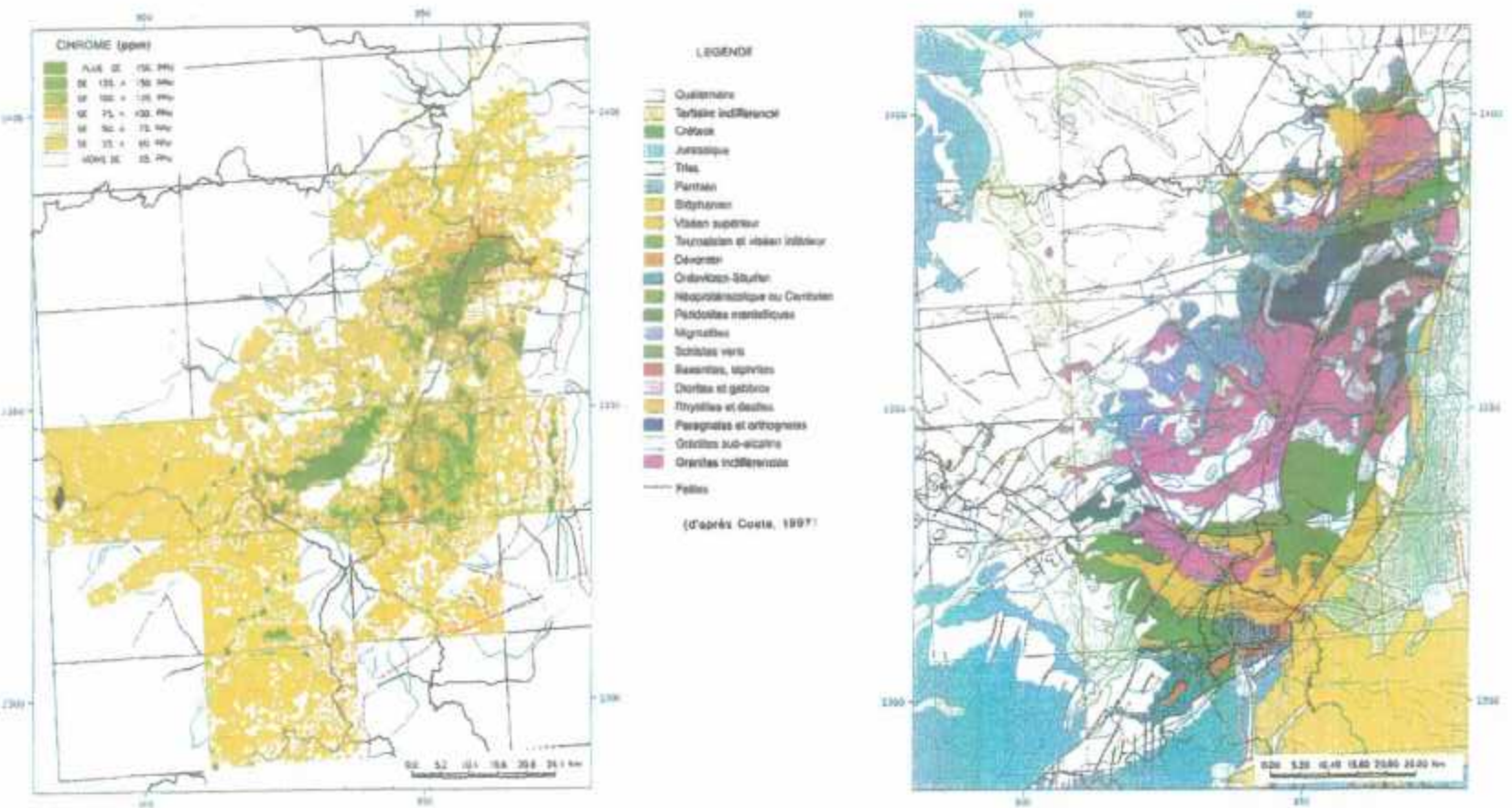


Figure 78 : comparaison entre la lithologie et la distribution des teneurs en Cr du sol dans le massif vosgien. Données de l'Inventaire Minier National. D'après Darmendrail et al., 2000.

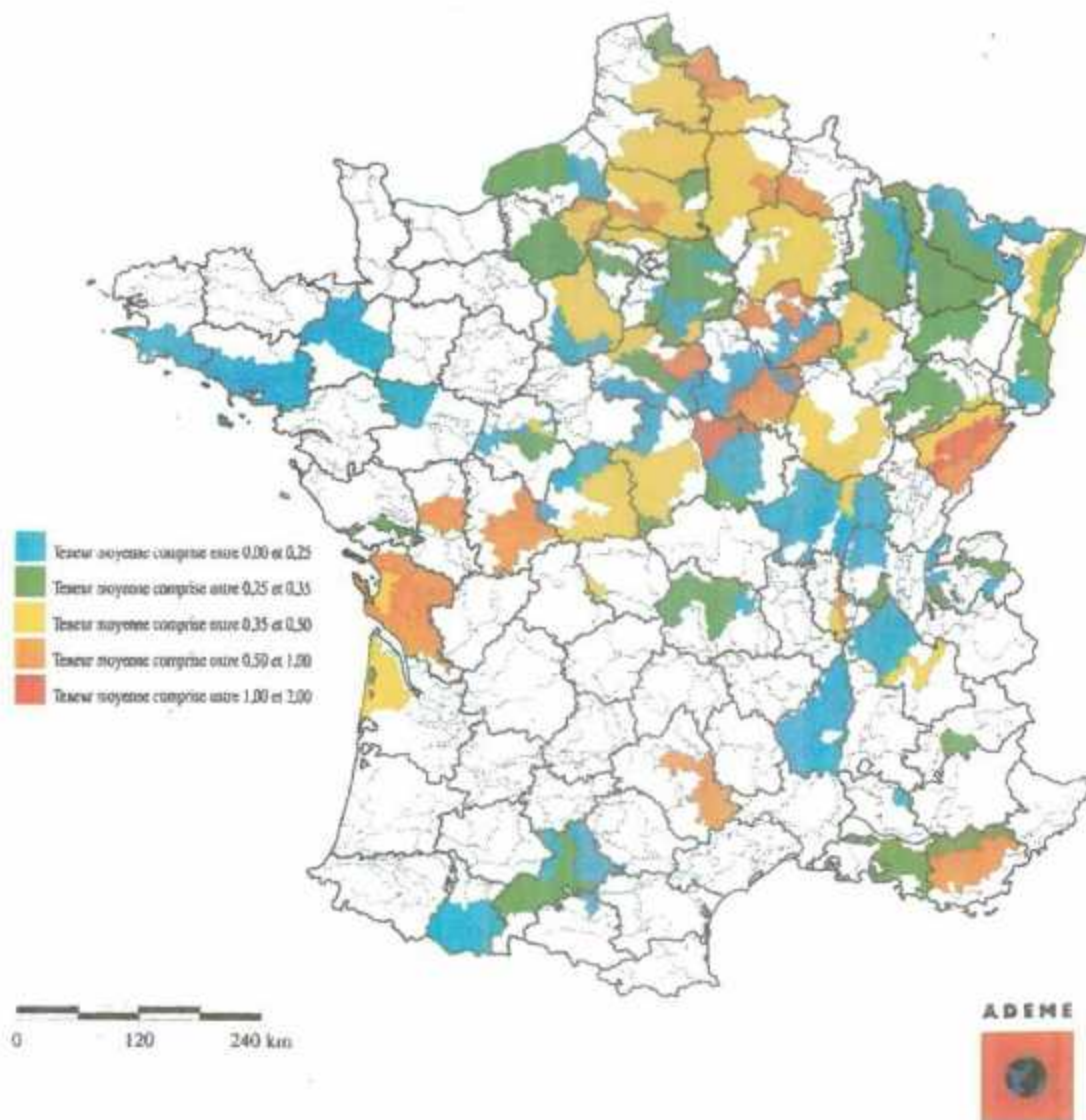


Figure 79 : carte des valeurs moyennes en Cd par petites régions agricoles. Données du Programme ADEME/INRA. D'après Darmendrail, 2000.

**BRGM**  
Service Reprographie  
Impression et façonnage