

DOCUMENT PUBLIC

Projet PALÉOHYD II
Paléohydrologie et géoprospective : modèles conceptuels et
processus d'acquisition de la chimie des eaux
dans les massifs granitiques
Rapport d'avancement

J. Casanova

Avec la collaboration de M. Brach, R. Millot, Ph. Négrel et E. Petelet-Giraud

BRGM/RP-52880-FR

Janvier 2004

Mots clés : Typologie eaux souterraines, granite, monitoring, Sail sous Couzan, géochimie, isotopes.

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

Casanova, J., Brach, M., Millot, R., Négrel, Ph. et Petelet-Giraud, E., 2004. Projet PALEOHYD II – Paléohydrologie et géoprospective : modèles conceptuels et processus d'acquisition de la chimie des eaux dans les massifs granitiques. Rapport d'avancement. Rapport BRGM/RP-52880-FR. 66 p., 33 fig., 3 tab.

© BRGM, 2004, ce document ne peut être reproduit en totalité ou en partie sans l'autorisation expresse du BRGM.

Synthèse

Ce rapport résume l'état d'avancement des travaux du projet de recherche en partenariat PALEOHYD II « Paléohydrologie et géoprospective : modèles conceptuels et processus d'acquisition de la chimie des eaux dans les massifs granitiques » au 29 février 2004. Les résultats présentés concernent deux axes principaux.

La tâche d'acquisition et de traitement des données bibliographiques sur la variabilité hydrogéochimique des massifs granitiques en fonction de différents contextes géodynamiques et hydroclimatiques a permis, dans un premier temps, la réalisation d'une base de données. Celle-ci regroupe des informations sur la composition physico-chimique des eaux souterraines ainsi que sur la localisation géographique des échantillons et la lithologie des roches encaissantes. Plus de 3000 séries de données ont été saisies.

Les séries de données sont plus ou moins bien renseignées. Dans la majorité des cas, seule la composition en éléments majeurs de l'eau est disponible. Plusieurs analyses peuvent avoir été réalisées au même point à des dates différentes. Le formalisme des différents paramètres renseignés (Roches, Référence, Date, Site de prélèvement, Echantillon, Type d'eau, Paramètres de localisation de l'échantillon, Paramètres physico-chimiques de l'eau, Isotopes, Eléments majeurs, Eléments traces et infra-traces, Paramètres de contrôle) facilite le traitement de cet ensemble de données. La typologie des eaux souterraines localisées dans les milieux cristallins permet d'avoir une vue d'ensemble, en terme de problèmes non résolus, avant d'envisager des hypothèses, en terme de processus et/ou de liens de causalité.

Une deuxième tâche a permis de mettre en place un monitoring, à l'échelle d'un cycle annuel, de la variabilité hydrogéochimique d'un forage en contexte granitique français. Cette tâche consiste à monitorer sur une période de 18 mois les eaux souterraines d'un site peu ou pas perturbé afin d'obtenir les ordres de grandeur de ces variations et leur éventuel couplage avec les eaux de surface. Le but recherché est d'évaluer dans le temps, la variabilité des paramètres physico-chimiques, ainsi que l'influence des eaux de recharge sur la composition chimique globale de l'eau échantillonnée en profondeur.

Dans ce cadre, le site de Sail sous Couzan (Loire) a été sélectionné car il présente de nombreux avantages ou analogies recherchées avec un site de plus grande profondeur. Débuté en février 2003, le monitoring des eaux minérales de Sail sous Couzan, comprend actuellement 13 échantillons. Sur les premiers mois du monitoring, de nombreux paramètres physico-chimiques, chimiques et isotopiques sont affectés de variations faibles mais significatives par rapport à l'incertitude de la mesure. Les interprétations proposées en fin de monitoring prendront en compte la totalité des échantillons programmés ainsi que le contexte hydrologique local (eaux minérales et eaux de surface) pour lequel une série de prélèvement a été effectué.

Le monitoring a été conçu pour couvrir largement un cycle hydroclimatique complet qui seul peut permettre d'apprécier l'influence potentielle de contamination de la ressource profonde par des eaux de surface. De ce point de vue, le cycle 2004-2005, marqué par des situations extrêmes, devrait avoir valeur de test.

Sommaire

1. INTRODUCTION	7
2. TYPOLOGIE DES EAUX DE GRANITES : BASE DE DONNÉES	9
2.1 INTRODUCTION.....	9
CONTEXTE GÉOLOGIQUE DES EAUX DE LA BASE DE DONNÉES.....	10
2.2.1 <i>Le Bouclier Canadien</i>	10
2.2.2 <i>Le Bouclier Fennoscandien</i>	11
2.2.3 <i>Le Bouclier Ukrainien</i>	14
2.2.4 <i>L'Antarctique</i>	14
2.2.5 <i>L'Europe de l'ouest, du centre et du Sud</i>	14
2.2.5.1 <i>Allemagne : Forêt Noire et KTB</i>	14
2.2.5.2 <i>Suisse : socle cristallin de l'avant-pays alpin</i>	15
2.2.5.3 <i>Espagne : massif de l'El-berrocal</i>	15
2.2.5.4 <i>Portugal : massif du Chaves</i>	16
2.2.5.5 <i>Angleterre : Massif du Carmmenellis</i>	16
2.2.5.6 <i>Les Massifs Français</i>	16
2.3 MÉTHODOLOGIE.....	18
2.3.1 <i>Présentation de la base de données</i>	18
2.3.1.1 <i>Les différents paramètres renseignés</i>	19
2.3.1.2 <i>Validité des données</i>	20
2.3.2 <i>Classification des eaux</i>	20
2.3.2.1 <i>Les diagrammes de Piper</i>	20
2.3.2.2 <i>Classification suivant la charge totale en solides dissous (TDS)</i>	22
2.3.3 <i>Classification des granitoides</i>	22
2.4 VARIABILITÉ DES EAUX DANS LES MASSIFS CRISTALLINS.....	24
2.4.1 <i>Représentativité des données</i>	24
2.4.2 <i>Typologie des eaux en fonction du TDS</i>	25
2.4.3 <i>Typologie des eaux en fonction de leur localisation géographique</i>	27
2.4.3.1 <i>Type dominant Ca-Na-HCO₃, peu salé</i>	28
2.4.3.2 <i>Type dominants Na-Cl, Ca-HCO₃, eaux sulfatées, peu à moyennement salés</i>	28
2.4.3.3 <i>Types dominants Na-HCO₃ et Na-Cl, peu à moyennement salés</i>	29
2.4.3.4 <i>Types dominants Na-HCO₃, Na-Cl, Na-SO₄, peu à moyennement salés</i>	30
2.4.3.5 <i>Type dominant Na-Ca-Cl, peu à moyennement salé</i>	32
2.4.3.6 <i>Types dominants : eaux bicarbonatées de faibles salinités, eaux sulfatées de faibles moyennes salinités, eaux chlorurées de moyennes à fortes salinités</i>	33
2.4.4 <i>Typologie des eaux en fonction de la profondeur</i>	35
3. MONITORING DU SITE DE SAIL SOUS COUZAN (LOIRE)	37
3.1 CRITÈRES DE SELECTION ET CHOIX DU SITE.....	37
3.1.1 <i>Objectifs du monitoring</i>	37
3.1.2 <i>Choix des processus intervenants sur la variabilité et l'évolution hydrogéochimique d'un site à l'échelle régionale</i>	37
3.1.3 <i>Recherche de sites potentiels pour analyse de la variabilité temporelle hydrochimique</i>	37
3.2 LE SITE DE SAIL SOUS COUZAN.....	39
3.2.1 <i>Contexte géologique du monitoring</i>	39
3.2.2 <i>Localisation du monitoring</i>	40
3.2.3 <i>Composition du monitoring</i>	43
3.3 RÉSULTATS ET PREMIÈRES TENDANCES DU MONITORING.....	47
3.3.1 <i>Diagraphies multiparamètres de puits situés dans le périmètre de protection</i>	47
3.3.2 <i>Monitoring du puits "Brault 3 nouveau"</i>	52
4. CONCLUSIONS	57
BIBLIOGRAPHIE	59

Liste des figures

Figure 1 : Localisation des massifs granitiques desquels sont issues les eaux souterraines composant la Base de Données	10
Figure 2 : Exemple de localisation de 3 types d'eau dans un diagramme de Piper	21
Figure 3 : Classification des roches magmatiques selon Streckeisen (1974).	23
Figure 4 : Classification des eaux au sein d'un diagramme de Piper en fonction de leur TDS.....	27
Figure 5 : Classification des eaux du massif El Berrocal (Espagne)	28
Figure 6 : Classification des eaux de l'Allemagne et des Vosges	29
Figure 7 : Classification des eaux du Massif Central (France)	30
Figure 8 : Classification des eaux des Pyrénées (France)	31
Figure 9 : Classification des eaux des Alpes + Corse (France) et de la Suisse	31
Figure 10 : Classification des eaux du Massif Armoricain (France).....	32
Figure 11 : Classification des eaux des mines de Carnmenellis (Angleterre)	32
Figure 12 : Classification des eaux du bouclier canadien.....	33
Figure 13 : Classification des eaux du bouclier fennoscandien.....	34
Figure 14 : Typologie des eaux en fonction de la profondeur.....	35
Figure 15 – Schéma des relations structurales proposées entre la gouttière ignimbrétique du tuf Picard, la zone d'épanchement de la rhyolite de Boisseret et le caisson granophyrique de Boën-sur-Lignon : le fossé volcano-tectonique (Gagny et al., 1989)	39
Figure 16 – Schéma de la structure en caisson du granophyre. Le granite de Cezay marque l'axe de cette structure, les fluidalités planaires magmatiques (1) sont parallèles aux parois du caisson (d'après Leistel et Gagny, 1984)	39
Figure 19 - Vue générale de l'ancienne usine d'exploitation de la source BRAULT "eau vivante des Monts du Forez - COUZAN BRAULT" déclaré d'intérêt public le 22 avril 1908.	40
Figure 17 - Carte géologique régionale de Sail sous Couzan - Mozaïque composée à partir des feuilles (1/50.000) de FEURS, MONTBRISSON, AMBERT et NOIRETABLE. γ^{3M} : complexe granito-migmatitique du Velay-Forez ; γ : granophyre de Boën ; β : volcanisme tertiaire sur socle ; δ^{11} : schistes amphibolitiques de Sail-sous-Couzan	41
Figure 18 - Carte géologique locale de Sail sous Couzan - extrait de la feuille (1/50.000) de FEURS. γ^{3M} : complexe granito-migmatitique du Velay-Forez ; γ : granophyre de Boën ; β : volcanisme tertiaire sur socle ; δ^{11} : schistes amphibolitiques de Sail-sous-Couzan	42
Figure 20 - Tête du puits "Brault 3 nouveau" (ex-Château, ex- Brault n°2) de Sail-sous-Couzan et piquage d'échantillonnage sur le pompage en continu.	43

Figure 21 - Echantillonnage en sortie du piquage sur pompage du puits "Brault 3 nouveau"	44
Figure 22 – Localisation des puits et forages situés dans le périmètre de protection du puits Brault n°3	45
Figure 23 – Localisation des échantillonnages complémentaires (sources minérales et eaux de surface) situés à l'extérieur du périmètre de protection du puits Brault n°3	46
Figure 24 – Caractéristiques techniques des sondes multiparamètres Idranot.....	47
Figure 25 - Diagraphie multiparamètres du puits Brault 2 (24.09.2003).....	49
Figure 26 - Diagraphie multiparamètres du puits Gatier (24.09.2003)	50
Figure 27 - Diagraphie multiparamètres du puits Astrée (24.09.2003).....	51
Figure 29 – Evolution de paramètres chimiques (Cl, Na, Ca, K, Mg, SO ₄ , SiO ₂ , HCO ₃) du puits « Brault 3 nouveau »	53
Figure 30 – Evolution de paramètres chimiques (Li, F, Br, Fe, Sr, B) du puits « Brault 3 nouveau »	54
Figure 31 – Evolution de rapports isotopiques (¹⁸ O/ ¹⁶ O, D/H, ¹¹ B/ ¹⁰ B, ³⁴ S/ ³² S, ⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr, ¹⁴³ Nd/ ¹⁴⁴ Nd) du puits « Brault 3 nouveau »	55
Figure 32 – Evolution de paramètres chimiques (ΣREE, Th, Zr, U) du puits « Brault 3 nouveau »	55
Figure 33 – Chronogrammes de quelques paramètres hydroclimatiques du cycle 2004-2005 à la station St Just, considérée comme représentative de l'impluvium de la zone étudiée	56

Liste des tableaux

Tableau 1 : Nombre d'analyses d'eau à balance ionique correcte saisi dans la base de données en fonction de leur localisation géographique et de la nature des roches traversées.	24
Tableau 2 : Classification des eaux selon le diagramme de Piper.	26
Tableau 3 : Types d'eau avec leurs localisations géographiques	28

1. Introduction

Dans le cadre du partenariat ANDRA-BRGM, la démarche retenue pour le projet de recherche PALEOHYD II repose sur le constat que les signatures hydrogéochimiques des eaux en milieu granitique sont déterminées par :

1. L'acquisition d'une composition, dite originelle, des eaux résultant de l'histoire magmatique et hydrothermale associée à la mise en place des granites au niveau structural actuel. Cette composition originelle constitue un "état 0" de la composition chimique des eaux, référence pour l'étude des modifications ultérieures.
2. Les modifications liées aux différents processus géodynamiques externes (climatiques, érosion...) et internes (tectonique...) qui affectent le massif granitique ultérieurement à l'acquisition par les eaux de l'état 0" de référence.

Selon cette démarche, les eaux des différents sites granitiques déjà étudiés au Canada, en Fenno-scandinavie, en France ont des signatures témoignant plus ou moins de la composition "originelle" ou de modifications ultérieures liées à différents processus géodynamiques. Ainsi, en Fenno-scandinavie, les eaux des sites granitiques d'Aspö (Suède) et d'Olkiluoto (Finlande) témoignent des interactions entre granitoïdes de ces sites et la mer baltique, alors que le site Palmottu (Finlande) apparaît plus continental. Au Canada, les eaux du site de l'URL (Lac du Bonnet) témoignent, au moins en profondeur (-420 m) d'une histoire essentiellement liée aux interactions granite-eaux interstitielles très anciennes. Le cas de la mine de Lupin dans les territoires du NW du Canada, permet d'analyser le rôle du pergélisol de 500 m d'épaisseur sur la composition des eaux sous-jacentes. En France, la comparaison des eaux des 2 sites granitiques de la Vienne ou de Chardon (Loire-Atlantique) témoignent d'histoires paléo-hydrogéologiques post-hercyniennes probablement très différentes. Ainsi, la démarche retenue consiste à étudier, à partir de différents sites, la part respective de ce qui est attribuable à une composition "originelle" des eaux et à des processus géodynamiques ultérieurs.

Le projet PALEOHYD II est articulé autour des tâches suivantes :

- Tâche 1 :** Etat des connaissances disponibles sur la variabilité hydrogéochimique des massifs granitiques
- Tâche 2 :** Choix des processus intervenants sur la variabilité et l'évolution hydrogéochimique d'un site à l'échelle régionale
- Tâche 3 :** Analyse de la variabilité temporelle hydrochimique d'un massif granitique
- Tâche 4 :** Acquisition de données géochimiques spécifiques à des processus identifiés dans des massifs granitiques connus
- Tâche 5 :** Modélisation orientée processus
- Tâche 6 :** Valorisation des résultats (publications, comités, congrès)

Un premier objectif consiste à établir l'état des connaissances des principaux caractères des massifs granitiques à l'origine de la variabilité hydro-géochimique de

leurs fluides : (i) la pétrographie – et donc la géochimie de la roche – ainsi que son hétérogénéité, (ii) le contexte géodynamique externe, (iii) la structure interne – incluant la fracturation, les altérations et les minéralisations – ainsi que (iv) l'évolution post mise en place – incluant l'évolution hydroclimatique. Il est actuellement difficile de hiérarchiser ces influences, voire de prédire la tendance résultante des multiples combinaisons possibles.

De multiples analogues existent dans la nature et dans la littérature. Pour un certain nombre d'entre eux, une caractérisation hydrogéochimique est disponible. L'observation de ces systèmes devrait permettre d'établir des modèles conceptuels de comportement physico-chimique des éléments dissous et des minéraux secondaires dans les massifs granitiques en fonction de différents contextes géodynamiques et hydroclimatiques.

Un deuxième objectif principal consiste à obtenir une chronique temporelle des caractéristiques géochimiques des eaux soumises à une recharge actuelle et des eaux profondes représentatives d'un système hydro-géochimique en milieu cristallin afin de pouvoir identifier et modéliser les mécanismes de la variabilité temporelle et leur éventuelle relation avec les caractéristiques qualitatives et quantitatives de la recharge des eaux de surface.

Parmi les questions scientifiques relatives aux sources internes de l'hétérogénéité hydrochimique d'un massif granitique, la variabilité temporelle de la composition des eaux souterraines en état naturel n'a pas été explorée de façon systématique. Les cas connus de fortes variations à quelques années d'intervalles (Mine de Lupin, Laxemar...) ont été essentiellement décrits dans des systèmes perturbés. Cette tâche consiste à monitorer sur une période de 18 mois les eaux souterraines d'un site peu ou pas perturbé afin d'obtenir les ordres de grandeur de ces variations et leur éventuel couplage avec les eaux de surface.

Il s'agit également de mettre en œuvre les outils et analyses isotopiques et élémentaires disponibles au BRGM afin d'évaluer leur potentiel en terme de compréhension de cette problématique, et de modéliser les processus de mélange et d'interactions entre masses d'eaux.

En fournissant des données sur la typologie hydrochimique des milieux cristallins et sur l'incidence du cycle de l'eau sur le chimisme d'interaction, permettant de paramétrer les éléments de description des scénarios futurs, l'approche du projet PALEOHYD II peut contribuer aux études de caractérisation et de quantification des sites potentiels de stockage géologique.

2. Typologie des eaux de granites : base de données

2.1 INTRODUCTION

Les déchets radioactifs à haute activité et à vie longue (HAVL) issus de l'industrie électronucléaire française sont actuellement entreposés en surface dans des conditions contrôlées, sur le lieu même de leur production. De façon à en assurer une gestion à long terme, la loi n°91-1381 du 30 décembre 1991 a défini la politique actuelle de recherche sur ces déchets. Parmi les trois axes retenus, l'axe 2 correspond à l'étude des possibilités de stockage réversible ou irréversible dans les formations géologiques profondes, notamment grâce à la réalisation de laboratoires souterrains. En 2006 au plus tard, le gouvernement adressera au Parlement un rapport global d'évaluation des recherches accompagné d'un projet de loi autorisant, le cas échéant, la création d'un centre de stockage des déchets HAVL.

Deux types de formations géologiques profondes sont considérés : les formations argileuses et les formations de type granite au sens large. En 1998, le gouvernement a décidé la construction d'un laboratoire d'étude de stockage en couches géologiques profondes dans l'argile sur le site de Bure, à la limite de la Meuse et de la Haute-Marne, et la poursuite des recherches pour proposer un site équivalent en milieu granitique. Le projet PALEOHYD « modèles conceptuels et processus d'acquisition de la chimie des eaux dans les massifs granitiques » vise à contribuer au débat portant sur les questions scientifiques difficiles qui subsistent sur les sites géologiques de type « granite ». C'est dans le cadre de ce projet que la présente étude a été initiée.

Dans le cas d'une perte d'étanchéité des conteneurs de déchets HAVL, les eaux souterraines représentent le principal vecteur du transport de ces déchets jusqu'à la surface et donc jusqu'à la biosphère. Une bonne connaissance des différents facteurs qui contraignent la physico-chimie de l'eau en milieu granitique et si possible une hiérarchisation de ces facteurs est un préalable à toute modélisation des processus de transport des radionucléides dans l'eau.

Ce chapitre fait (1) un inventaire bibliographique sur la variabilité hydrogéochimique des massifs granitiques au sens large et (2) une synthèse préliminaire des données pour discuter de la systématique de ces eaux.

La base de données renferme des analyses d'eaux circulant dans les roches de type granitoïde mais également des données d'eau circulant dans des roches cristallines d'origine volcano-sédimentaire métamorphisées. Les échantillons proviennent d'Europe (France, Allemagne, Angleterre, Espagne, Suisse, Finlande, Suède, Lituanie, Ukraine), du Canada et de l'Antarctique. La base contient des données provenant de forages profonds, mais également des analyses d'eaux prélevées à l'émergence, ce qui implique de possibles contaminations anthropiques et des mélanges d'eaux.

2.2 CONTEXTE GEOLOGIQUE DES EAUX DE LA BASE DE DONNEES

Les eaux souterraines étudiées proviennent de massifs cristallins qui se situent (1) dans les boucliers précambriens dans le cas du Canada, des pays baltiques, Suède, Finlande, Lituanie et de l'Ukraine, (2) dans le socle précambrien de l'Antarctique et (3) dans les socles cadomien et paléozoïque pour les pays européens (France, l'Espagne, Allemagne, Suisse et Angleterre, Figure 1).



Figure 1 : Localisation des massifs granitiques desquels sont issues les eaux souterraines composant la Base de Données.

Les paragraphes suivants décrivent les contextes géologiques des différents massifs granitiques desquels sont issues les eaux référencées dans la Base de Données (BDD).

2.2.1 Le Bouclier Canadien

Le bouclier canadien est composé en majeure partie par des ceintures de roches vertes archéennes qui constituent les plus vieux bassins volcano-sédimentaires existants sur terre. Les ceintures de roches vertes de Yellowknife, d'Abitibi et de Matagami ont un âge compris entre 2700-2600 Ma. La séquence typique de développement de la série volcano-sédimentaire serait la suivante : (1) construction d'une plateforme épaisse par des laves basaltiques à dominance tholéitique, (2) augmentation des éruptions pyroclastiques entraînant des piles élevées sur la plateforme, (3) dénudation partielle des piles volcaniques et construction de couches volcanoclastiques.

La plupart des analyses recueillies proviennent d'eaux ayant circulé dans ce type d'ensemble qui a une lithologie très variable : metavolcanites, métasédiments, gneiss.

Au Québec, les échantillons proviennent des mines de Doyon, Potage, Matagami, Norita, Kiena ; en Ontario, des mines de Macassa, Geco, Kidd Creek, Campbell et Athur White ; au Manitoba, des mines de Thompson et Stall Lake et dans les territoires du Nord Ouest des mines de Yellowknife et de Lupin (Bottomley et al., 1994 ; Bullis et al., 1994 ; McNutt et al., 1990).

Des granitoïdes d'âge fin-archéen à début Précambrien (2600-2500 Ma) ont également été échantillonnés. Il s'agit des sites du Lac du Bonnet (Manitoba ; Kaminen et al., 1987) et d'Eye Daswha Lakes et East Bull Lakes (Ontario ; Franklyn et al., 1991 ; Gascoyne et al., 1987). La mine Stanleigh en Ontario se situe dans des métasédiments associés à l'orogénèse Huronienne d'âge paléoprotérozoïque (entre 2500 et 1600 Ma ; Bottomley et al., 1994 ; Fedo et al., 1997).

Les mines de Sudbury (Ontario) sont associées à un complexe igné intrusif dans les roches vertes qui est daté à 1850 Ma (Frape and Fritz, 1982). Enfin, le site de Chalk River (Ontario) est associé à des gneiss et metagabbro précambriens, d'un âge supérieur à 1000 Ma (Bottomley, 1987). Ces mines sont exploitées pour différents types de métaux : or, cuivre, zinc, argent, nickel, platinoïdes. Les roches ont été fracturées à différentes époques et montrent en général plusieurs épisodes d'altération et de minéralisation.

Ces roches affleurent en surface mais les séries sédimentaires paléozoïques les plus proches se trouvent à moins de 100 km de distance dans certaines régions (mines de Yellowknife, d'East Bull Lake, du Québec). Dans la région de Yellowknife, (Bottomley et al., 1999) les roches sédimentaires sont formées de dolomite, argiles et gypse ainsi que de dépôts salifères d'âge dévonien moyen. Le gisement MVT Pb-Zn de Pine Point se trouve également dans ces formations. Plus au sud et à l'est, en Alberta, dans le Saskatchewan et le Manitoba, ces formations se poursuivent par des dépôts de halite et d'anhydrite (Lowenstein et Spencer, 1990). Il est probable qu'au Dévonien les sédiments marins se soient également déposés dans la région de Yellowknife (Bottomley et al., 1999 ; Douglas et al., 2000). Dans la région du New Brunswick, à l'extrême est du Canada, on retrouve également des formations évaporitiques viséennes (Petrychenko et al., 2002). Il est à noter que des évaporites d'âge protérozoïque se retrouvent également dans des séries du Saskatchewan (Tran et al., 2003).

Deux épisodes protérozoïques de glaciations ont été enregistrés dans les montagnes Mackenzie à l'ouest de Yellowknife (Aitken, 1991). Au cours du Pleistocène, la calotte glaciaire a pu recouvrir l'ensemble du bouclier canadien (Starinsky and Katz, 2003). A Yellowknife, la région a été recouverte par la calotte glaciaire Laurentide jusqu'à il y a 10 000 ans environ, ensuite le lac glaciaire Mc Connell a recouvert la zone jusqu'à environ 9000 ans (Douglas et al., 2000 et références incluses).

2.2.2 Le Bouclier Fennoscandien

Les parties centrale et est du Bouclier Baltique sont essentiellement constituées de formations d'âge Protérozoïque inférieur et moyen (Nurmi et al., 1988). Le socle archéen (> 2.5 Ga) affleure principalement au Nord. La majeure partie des formations précambriennes finlandaises et suédoises appartiennent à la ceinture orogénique

svécoKarélienne (2000-1750Ma). L'orogénese svécoKarélienne est suivie d'une longue période d'érosion et de cratonisation.

Les sites d'Okiluoto Hästholmen, Outokumpu, Kerimäki et Parainen en Finlande sont constitués par des roches proterozoïques (Nurmi et al., 1988). Le site d'Outokumpu se compose de gneiss, serpentinites et gabbros, celui de Kerimäki de gneiss, gabbros et tonalite et celui de Parainen d'amphibolite de gneiss, skarn et quartzite.

Le site de Palmottu, situé au SW de la Finlande, a fait l'objet d'une étude approfondie dans le cadre du projet européen « The Palmottu Analogue Project » considérant comme « site analogue » la minéralisation uranifère de Palmottu mise en place dans des formations granitiques fracturées.

Les unités magmatiques situées dans cette zone (gabbros, trondhjémites, diorites/tonalites, granodiorites et granites) ont des âges qui s'étalent entre 1900 et 1790 Ma (Blomqvist et al., 2000 et références incluses). Palmottu est localisé dans une séquence de séries métasédimentaires au contact du granite fin-cinématique de Perniö. Le socle encaissant est essentiellement constitué d'un gneiss migmatitique riche en micas, associé à des intrusions pegmatitiques.

Les sédiments initiaux correspondaient à des argiles, sables et du matériel volcanique déposés dans un petit bassin marin, peut-être en relation avec un arc insulaire. La phase majeure de sédimentation a eu lieu il y a 2400-1900 Ma. Un métamorphisme de haut degré (600-800 °C, 4-5 kb) a provoqué la recristallisation des sédiments en gneiss migmatitiques. L'ensemble de la formation a été plissée pendant l'orogénese svécoKarélienne. La phase culminante du métamorphisme est datée à environ 1840 Ma. La minéralisation uranifère de Palmottu est considérée comme reflétant une phase d'hydrothermalisme tardi-orogénique datée du Protérozoïque moyen (1650-1750 Ma). Depuis, environ 10 à 15 km de roches ont été érodées.

Actuellement, l'encaissant de Palmottu est soit affleurant, soit recouvert de dépôts quaternaires. Pendant le dernier million d'années, la zone de Palmottu a été soumise à plusieurs glaciations dont la dernière, Yoldia, s'est terminée il y a 10 000 ans. La zone de Palmottu a émergé de la Mer Baltique immédiatement après le retrait du glacier. Pendant la période Yoldia, des quantités importantes d'eau de glacier ont pénétré dans le site de Palmottu. Cependant, c'est pendant la précédente période de déglaciation que l'eau de glacier aurait pénétré dans l'encaissant.

La région d'Aspö en Suède a été sélectionnée dans le cadre du programme de recherche suédois HRL (Hard Rock Laboratory) pour étudier la possibilité d'un stockage des déchets radioactifs en milieu granitique. Le laboratoire HRL est un tunnel construit dans les roches granitiques précambriennes qui forment des îles dans un archipel de la Mer Baltique le long de la côte suédoise, 400 km au sud de Stockholm. A la limite nord du laboratoire, le tunnel se transforme en une spirale qui atteint une profondeur maximale de 450 m. De nombreux forages ont été réalisés à l'intérieur du tunnel et au-dessus sur les îles (Halö, Aspö), ainsi que dans la Mer Baltique, dans la zone Laxemar. Dans cette zone, le forage KLX02 est le forage le plus profond réalisé avec 1705 m de profondeur.

Le socle correspond principalement à des granites et granodiorites et à des roches volcaniques acides d'âge compris entre 1760 et 1840 Ma appartenant au bouclier

Trans-Scandinavien (TIB). Ils se sont mis en place à la fin de l'orogène Svecofennienne (1800-1850 Ma) ou postérieurement (Stanfors et al., 1999 et références incluses; Banwart et al., 1994). Les granitoïdes n'ont pas été chauffés à plus de 550-660 °C depuis leur cristallisation. Cependant l'étude des traces de fission dans les apatites et les titanites indique plusieurs épisodes de surrection et de subsidence. Trois épisodes majeurs de sédimentation ont été identifiés en relation avec les orogènes calédonienne, gothienne et Sveconorvégienne.

On trouve des roches sédimentaires cambro-ordoviciennes à 10 km plus à l'est sur la côte. Durant le phanérozoïque, des conditions marines ont dominé en Suède du Cambrien au Silurien inférieur, puis des conditions continentales se sont mises en place à la fin du Silurien. Du Paléozoïque supérieur au début du Mésozoïque, la couverture sédimentaire était probablement suffisamment épaisse pour réduire de façon significative les circulations hydrauliques dans le socle. Pendant le Crétacé, le niveau de l'eau de mer était 200 à 300 m supérieur à l'actuel et il y a avait une transgression majeure au moins dans le sud de la Suède.

Des conditions hydrologiques complexes et changeantes se sont succédées de la fin du Tertiaire au Quaternaire. La paléohydrologie de la région a été influencée de façon répétitive par des séries d'épisodes glaciaires datant du Pléistocène. Au cours du dernier retrait des glaciers, l'eau des glaciers a pu pénétrer à l'intérieur des roches de socle. Plus tard, la région d'Aspö a été recouverte par de l'eau douce puis de l'eau de mer. Une autre étape d'eau douce puis une invasion marine ont de nouveau suivi (Laaskoharju et al., 1999). Les granitoïdes sont fracturés et des sédiments glaciaires s'observent dans des dépressions sur les îles.

La plupart des zones de fractures d'Aspö sont d'anciennes structures réactivées. Le style de chaque zone de fractures dépend de la nature de la structure qui a été réactivée. Les premières fractures se sont probablement développées en réponse à la mise en place des granites. Plusieurs épisodes de cristallisation de fractures sont identifiés. Des circulations postmagmatiques en relation avec le granite de Götemar sont responsables de la cristallisation de quartz, hématite, fluorite, muscovite, calcite et chlorite. Entre 900 et 800 Ma, il y a eu cristallisation de prehnite, laumonite, calcite, chlorite et fluorite, puis il y a environ 300 Ma, cristallisations d'illites interstratifiées, de calcite (chlorite et fluorite). Enfin, on observe la croissance récente de calcite, oxyhydroxydes de fer et argiles.

Le site de Stripa est localisé plus au centre de la Suède. Il porte le nom du granite dans lequel il se situe. C'est un granite peralumineux, intensément fracturé, bréchifié et hydrothermalement altéré (Irwin et Reynolds, 1995). L'âge minimum de l'intrusion est 1710 Ma et des épisodes métamorphiques ont été datés respectivement à 1400 Ma et 800 Ma.

La Lithuanie se situe à la périphérie de la plateforme précambrienne Est européenne (Paukstys, 1993). Le socle cristallin correspond à des roches magmatiques et métamorphiques d'âge archéen à protérozoïque inférieur-moyen. Il s'agit de gneiss archéens et de migmatites à l'ouest et au centre de la Lithuanie ; de gneiss granitiques et de granitoïdes svecofenniens au centre, à l'est et partiellement au sud où il y a également des faciès amphibolitiques. Le socle est recouvert par des formations paléozoïques de lithologie variée. La profondeur du socle varie de 250 m au sud-ouest jusqu'à 2300 m à l'ouest.

2.2.3 Le Bouclier Ukrainien

Des eaux provenant de mines situées dans le bassin Krivoi Rog ont été étudiées. Ce bassin est un complexe de roches sédimentaires et métamorphiques situées dans le socle précambrien Ukrainien (Vovk and Vysotskii, 1982). Il n'est pas clairement dit si ce complexe est lui-même précambrien. A proximité, la dépression Dnepr-Donets, qui est connectée par failles avec le bassin Krivoi Rog, renferme des dépôts épais de sels dévoniens et permien.

2.2.4 L'Antarctique

La vallée déglacée Wright se trouve entre le plateau glaciaire et la côte, dans la région de Victoria. Le fond et les bords de la vallée sont constitués par des roches cristallines granitiques et métamorphiques, précambriennes à cambriennes, recoupés par des sills et dykes doléritiques (Webster, 1994).

2.2.5 L'Europe de l'ouest, du centre et du Sud

2.2.5.1 Allemagne : Forêt Noire et KTB

La Forêt Noire est formée par le socle cristallin continental de l'Europe Centrale et par une couverture post-varisque. Les roches du socle s'observent sur 130 km du nord au sud et 50 km d'est en ouest. Le socle est majoritairement composé de gneiss granitiques et mafiques qui sont localement migmatisés et de plutons granitiques post-déformation de dimensions moyennes (diamètre > 20 km en général). Localement, des gneiss méta-sédimentaires et d'autres roches supra-crustales sont présentes ainsi que de petits affleurements de roches plus exotiques (par exemple des péridotites à grenats).

Le soulèvement du socle est lié à la formation du graben du Rhin au Tertiaire, qui a débuté localement à l'Oligocène. Le bombement régional de la Forêt Noire s'est poursuivi du Miocène jusqu'à l'Actuel. Les sédiments post-varisques présents dans la vallée du Rhin correspondent à plusieurs km d'épaisseurs de roches sédimentaires et volcaniques. Les sédiments marins les plus anciens datent de l'Oligocène moyen. De l'Oligocène supérieur au Miocène, la sédimentation s'est faite dans des eaux continentales. Une intrusion marine il y a 24 Ma dans le golfe du Rhin a conduit à la précipitation de halite et sylvite. La dernière possibilité d'intrusion d'eau de mer dans le socle cristallin est associée à la présence au sud de la Forêt Noire d'un bassin molassique marin alpin jusqu'au Miocène inférieur.

Les forages du programme KTB (projet allemand de forages profonds continentaux), se situent plus à l'est, sur la bordure ouest du Massif Bohémien, à proximité des zones internes de la ceinture plissée varisque (Lodemann et al., 1998). Les roches recoupées par ces forages correspondent à une alternance de gneiss, amphibolites et métagabbros. La séquence se répète dans les carottes, limitée par des fractures fin à post-varisques. Les principaux minéraux de fractures sont la laumonite, la calcite, l'épidote, la préhnite et le quartz, dont l'abondance est fonction de la profondeur et de la lithologie. Deux granites, dont la mise en place se situe entre 320 et 280 Ma, se trouvent à 2 km à l'est et à 30 km au SE des forages.

2.2.5.2 Suisse : socle cristallin de l'avant-pays alpin

Le socle cristallin est formé d'intrusions hercyniennes et de gneiss de haut-grade qui ont évolué depuis des protolithes sédimentaires précambriens jusqu'au faciès amphibolitique pendant l'orogénèse calédonienne (Barth, 2000). Les granitoïdes hercyniens correspondent principalement à des granites à deux micas et cordiérite, à deux granites à deux micas moins évolués et à des granites calco-alcalins potassiques. Les séries gneissiques sont dominées par des paragneiss, principalement des métapelites et des gneiss à biotite et plagioclase, avec quelques petites intercalations de gneiss à hornblende, amphibolites, gneiss aplitiques. Les métapelites sont des roches métamorphiques riches en micas avec de la cordierite et de la sillimanite abondantes, alors que les gneiss à biotite-plagioclase contiennent peu de minéraux riches en aluminium.

Une caractéristique tectonique de la région est le « trou permo-carbonifère », un graben dont la structure est parallèle à celle de plusieurs autres petits grabens qui se sont formés pendant la dernière phase de l'orogénèse hercynienne, il y a environ 245 Ma. Les sédiments fluviatiles du Stéphanien correspondent à des brèches, grès, argilites, argiles bitumineuses avec du charbon intercalé et des lits de tufs. Les dépôts lacustres permien comprennent des conglomérats, des grès, des argiles bitumineuses, des évaporites non-marines. Les sédiments du Paléozoïque supérieur sont recouverts par des séries mésozoïques et cénozoïques discordantes, correspondant à des grès et conglomérats au Trias moyen (Budsandstein), des calcaires, dolomies, argilites et localement des évaporites marines pendant le Trias moyen (Muschelkalk) et le Trias supérieur (Keuper) en relation avec des incursions marines. Pendant l'orogénèse alpine, la région a été affectée par la subsidence du graben du Rhin et de l'avant-pays alpin, et par le bombement de la Forêt Noire où le socle apparaît.

2.2.5.3 Espagne : massif de l'El-berrocal

Le pluton granitique hercynien El Berrocal est situé pratiquement au centre de la Zone Centrale Ibérique du Massif des Hesperides, dans la partie SW du Massif Central Espagnol, à proximité de l'extension SE de la Sierra de Gredos et du Bassin tertiaire de la rivière Tajo (Marin et al., 1996).

Le pluton a un diamètre en surface de 5km. Il est constitué de 3 faciès dérivant probablement d'un même magma par un mécanisme de cristallisation fractionnée. Le faciès principal du pluton, le faciès El-Berrocal, est une roche de type granite alcalin à deux micas avec des veines de quartz à uranium. Les deux autres faciès sont (1) les leucogranites El Berrocal pauvres en biotite et (2) les pegmoaprites El Berrocal.

Après son intrusion, le pluton a été affecté par plusieurs épisodes de fracturation fini-hercyniens, représentés par des familles de failles de direction N60-80E, N30-40E, N140E et N100-110E toutes comblées par du quartz hydrothermal. Les mouvements alpins sur ces failles sont responsables de la morphologie actuelle en blocs de la région.

2.2.5.4 Portugal : massif du Chaves

Les formations les plus anciennes de la région Chaves correspondent à des complexes métamorphiques de type schisto-greywackes (Aires-Barros et al., 1995). Pendant l'Ordovicien et le Silurien, les protolithes de quartzites et schistes se sont formés, et métamorphisés à la fin du Paléozoïque par contact avec les granites hercyniens intrusifs. Les formations les plus récentes sont des séries sédimentaires d'âges Miocène à Pleistocène. Pendant l'orogénèse alpine, la formation d'accidents tectoniques extensifs est à l'origine de plusieurs pôles hydrothermaux. Le système hydrothermal de Chaves est contrôlé par deux systèmes de failles importants : la faille NNE-SSW de Chaves et des failles subverticales. Ces failles sont les meilleurs chemins ascensionnels pour les fluides chauds.

2.2.5.5 Angleterre : Massif du Carnmenellis

Le granite de Carnmenellis se situe en Cornouaille. Son auréole renferme les seules eaux thermales identifiées dans un granite en Grande-Bretagne (jusqu'à 52 °C). Ce site fut le premier site européen du projet HDR (Hot Dry Rock).

Le granite s'est mis en place dans des argilites du Dévonien, à la fin de l'orogénèse Varisque. Il appartient au batholithe Cornubien daté à 290 Ma (Edmunds et al., 1984 et références incluses). C'est un granite micacé adamellitique à biotite avec quartz, plagioclase, orthoclase et présence ou non de muscovite. Il est enrichi en bore, lithium, fluor, chlore. Le métasomatisme à bore et fluor résulte localement en une tourmalinisation et une greisenisation. La kaolonisation, qui est intense localement, pourrait être hydrothermale ou de basse température. Le granite a une auréole thermique de bas grade avec cordiérite et andalousite. La minéralisation hydrothermale forte correspond à des oxydes et sulphures de Sn, Cu, Pb et Zn. La période principale d'activité hydrothermale est d'âge varisque.

2.2.5.6 Les Massifs Français

Les granitoïdes océaniques sont quasiment absents du territoire national et constituent des massifs de petites tailles (rift de la Brévenne au Dévonien). Les granites intraplaques d'âges paléozoïques, sont, à quelques exceptions près orthogneissifiés dans la chaîne varisque. Les granites de subduction sont associés aux marges actives cadomienne et varisque; ils sont peu nombreux. Les granitoïdes de collision constituent la grande majorité des granitoïdes français avec une famille peralumineuse, d'origine crustale comprenant des granodiorites et granites mésocrates et des leucogranites et une famille calco-alcaline, d'origine composite croûte/manteau, comprenant des granitoïdes et roches intermédiaires à basiques d'affinité calco-alcaline potassique ou calco-alcaline sensu stricto.

2.2.5.6.1 Périodes de production

Les granites ont été produits au cours de trois périodes de processus géodynamiques (Castaing et al., 1999).

(1) L'orogénèse cadomienne (670-540 Ma) est caractérisée dans le domaine nord-armoricain, résultant d'une collision type arc/continent.

(2) L'accrétion du Paléozoïque inférieur se produit au cours de l'évolution complexe de la marge active dont sera issue la chaîne varisque (540 – 455 Ma). L'ensemble des plutons mis en place à ce stade de l'évolution de la croûte européenne a été fortement impliqué dans les processus d'édification de la chaîne varisque.

(3) le cycle orogénique varisque (385-275 Ma) avec la phase syn-collision varisque (385-355Ma) correspond à l'épaississement lithosphérique induit par la collision continentale. Les plutons se sont mis en place dans les zones de cisaillement ; dans le Massif Central, principalement dans la partie située à l'ouest du sillon houiller. La phase tardi-varisque (355-305 Ma) correspond au blocage de la collision continentale. C'est ce processus qui est à l'origine de la majeure partie des granites de collision.

Les leucogranites et granodiorites peralumineuses correspondent à des phénomènes de fusion crustale de la croûte moyenne et profonde alors que le magmatisme calco-alcalin témoigne de la poursuite des phénomènes de subduction. Les massifs de bordure orientale du Massif Central se mettent en place suivant des directions NE-SW qui vont rester actives durant toute l'histoire post-collision de la chaîne. D'autres structures de directions subméridiennes apparaissent comme les failles de Nantiat et d'Argentat et le sillon houiller. La phase post-collision varisque (305-275 Ma) correspond à l'arrêt de la convergence continentale et au retour à l'équilibre isostatique et thermique de la lithosphère. L'extension crustale entraîne la mise en place de granites post-collision d'origine crustale (dômes migmato-granitiques) ou partiellement mantellique (dans les panneaux de croûte amincie).

2.2.5.6.2 Evolution tectonique

Les transformations subies par les massifs granitiques en réponse aux contraintes tectoniques sont de caractère cassant ou pouvant entraîner une recristallisation complète suivant la profondeur.

La période paléozoïque supérieure se marque par deux grands épisodes extensifs du tardi-Viséen au Westphalien et du Stéphalien au Permien inférieur. Un champ de fracturation et d'hydrothermalisme As, localement Au-As, se développe principalement dans le Massif Central. Finalement le champ hydrothermal à uranium se met en place lors du Permien dans le Massif Central et la partie sud du Massif Armoricain.

Durant la grande majorité du Mésozoïque, depuis le Trias jusqu'au Crétacé supérieur, la plaque ouest européenne est affectée par un régime tectonique extensif en relation probable avec les ouvertures du domaine alpin au Dogger et de l'Atlantique central (Golfe de Gascogne) au Crétacé inférieur. Elle présente alors un comportement de marge passive. Au cours du Lias, l'extension E-W à NW-SE de la plaque ouest-européenne induit le jeu en failles normales listriques des structures de direction cévenole. A cette extension sont associées des minéralisations de barytine, galène et blende dans la couverture sédimentaire de la bordure ouest du Massif Central. Cet épisode pourrait affecté l'ensemble du pourtour du Massif Central (socle et couverture) avec mise en place de filons de fluorite.

L'extension N-S, du jurassique supérieur au Crétacé, est décrite sur la bordure Sud-Est du Massif Central et dans le bassin de Paris. Elle pourrait être en relation avec l'ouverture du Golfe de Gascogne. Au niveau des socles, les traces de cette distension sont ténues. Les compressions N-S du Crétacé supérieur à l'Eocène supérieur ont une incidence au niveau des socles difficile à déterminer.

Les Vosges et le Massif Central ont été particulièrement affectés par la tectonique extensive oligocène et par la formation de fossés d'effondrement. Les fossés d'effondrement contiennent des sédiments fluviolacustres à incursions marines (d'une puissance de 3000 m en Limagne, de 1300 m en Bresse et 500 m dans le fossé de Montbrison). Quelques fossés se développent au nord du Massif Central immédiatement à l'Ouest du Sillon Houiller. Il s'agit des fossés Nord-Sud du Cher (77 m de profondeur), de Cosne (plus de 100 m) et de Louroux. Des petits fossés à remplissage bartonien à stampien s'observent également dans l'Est du Massif Armoricaïn. Les dépôts épais (200 à 400m près de Rennes), de type lacustre, laguno-marin ou marin, remplissent des fossés étroits de quelques kilomètres limités par des failles héritées du tardi-hercynien.

Le volcanisme cénozoïque se localise à l'Est du Sillon houiller qui en constitue la limite occidentale. Il est daté Miocène-Pliocène. Ce volcanisme, contemporain d'un mouvement de surrection généralisé accommodé par le rejeu de failles hercyniennes préexistantes s'est particulièrement développé au sud par l'édification des strato-volcans du Cantal, des Monts-Dores, des plateaux basaltiques du Velay, de l'Aubrac et du Cézallier.

Les granites d'âge paléozoïques situés dans les Alpes et les Pyrénées ont été repris dans une nouvelle orogénèse d'âge cénozoïque. La Corse appartient au domaine alpin et les granites qui affleurent dans la partie ouest ont également été affectés par les déformations cénozoïques alpines. Tous ces granites ont été portés à des altitudes élevées induisant d'importants gradients hydrauliques et se situent dans un contexte géodynamique encore actif.

2.3 METHODOLOGIE

2.3.1 Présentation de la base de données

La base de données regroupe des informations sur la composition physico-chimique des eaux souterraines ainsi que sur la localisation géographique des échantillons et la lithologie des roches encaissantes. Plus de 3000 séries de données ont été saisies avec un formalisme permettant d'intégrer des données qualitatives tout en facilitant le traitement des données quantifiées.

Les séries de données sont plus ou moins bien renseignées. Dans la majorité des cas, seule la composition en éléments majeurs de l'eau est disponible. Plusieurs analyses peuvent avoir été réalisées au même point à des dates différentes.

Des analyses d'eaux de rivière, d'étang ou de mer ont également été saisies, en signalant leur localisation distincte.

2.3.1.1 Les différents paramètres renseignés

- **Roches** : il s'agit de la roche affleurant au point de prélèvement ou recoupée par le forage d'où est extraite l'eau. Dans le cas des granitoïdes, plusieurs classifications ont été utilisées par les auteurs. De façon à pouvoir comparer la chimie des eaux à celle des roches une classification des granitoïdes a été choisie (cf. § 2.3.3).
- **Référence** : elle renvoie à l'article ou au livre où ont été publiées les analyses d'eau, mais pas forcément la composition des roches. Celle-ci peut provenir d'une carte géologique au 1/50000^{ème} dans le cas des données françaises (cette carte correspond aux 4 premiers chiffres donnés dans le numéro d'échantillon) ou d'une autre publication. Toutes les références données sont détaillées en bas de la base de données.
- **Date** : elle correspond à la date du prélèvement, le cas échéant à celle de l'analyse.
- **Site de prélèvement** : lorsque le type de captage est connu précisément, les abréviations suivantes sont utilisées : BASS : bassin construit sur l'émergence; FORA: forage; GALE: galerie; OUVC : ouvrage complexe; PUIIS : puits; SAME : source aménagée; SNAT: source naturelle non aménagée; INCO: type non connu; CLOC: cloche, colonne d'ascension ; Rivière, Etang...
- **Echantillon** : pour les échantillons français le numéro donné est celui de la Banque du Sous-Sol (BSS) permettant la localisation géographique de l'échantillon (les 4 premiers chiffres indiquent la carte géologique au 1/50000^{ème} associée).
- **Type d'eau** (cf. § 2.3.2).
- **Paramètres de localisation de l'échantillon** : la profondeur de prélèvement est donnée par rapport à la surface. Pour les échantillons français, les coordonnées X, Y sont des coordonnées de latitude et longitude exprimées en Lambert II étendu, Z est l'altitude suivant la norme NGF.
- **Paramètres physico-chimiques de l'eau** : température, conductivité (à 20 ou 25°C, précisé quand c'est possible), pH (mesuré sur place ou en laboratoire, précisé quand c'est possible), résistivité, oxygène dissous, TDS (quantité totale de solides dissous).
- **Isotopes d'éléments présents dans l'eau** : ^2H et ^{18}O de l'eau, tritium (^3H), ^{18}O et ^{34}S de SO_4 dissous, ^{13}C , $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$, ^{11}B .
- **Eléments majeurs** dans l'eau : Na, K, Ca, Mg, HCO_3 , Cl, SO_4 .
- **Eléments traces et infra-traces** : Li, Sr, F, B, NO_3 , PO_4 , Br, I, SiO_2 , Al, As, Fe, Mn, Rb, Cs, Ba, Ti, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, Se, Zr, Nb, Mo, Cd, Sn, Sb, Te, Hf, Ta, Hg, Pb, U, Th, Terres Rares.
- **Paramètres de contrôle** : Somme des cations majeurs, somme des anions majeurs, balance ionique

2.3.1.2 Validité des données

Les conditions de prélèvement, l'effet des fluides de forages, les conditions de corrections des données de terrain (pH, oxygène dissous), la norme utilisée pour déterminer la résistivité ou la conductivité ne sont pas forcément précisés dans l'article d'origine. De même, les méthodes d'analyses des éléments chimiques ont évolué au cours du temps avec une précision accrue. Il convient donc lors de l'utilisation de cette base de données de garder en tête toutes ces imprécisions.

Pour déterminer la qualité des analyses chimiques, la balance ionique entre cations et anions majoritairement présents dans l'eau a été calculée :

$B.I. (\%) = 100 \times (\Sigma \text{Cations} - \Sigma \text{Anions}) / (\Sigma \text{cations} + \Sigma \text{anions})$ (en équivalent)

Avec $\Sigma \text{Cations} = \text{Na}^+ + \text{K}^+ + \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$

et $\Sigma \text{Anions} = \text{Cl}^- + \text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-} + \text{SO}_4^{2-}$

Les analyses qui ont une balance ionique inférieure ou égale à 5% sont considérées comme bonnes. Seules ces données, et dans quelques rares cas, des données avec une balance ionique jusqu'à 10%, lorsque ces données se trouvent dans un site intéressant mais sont peu nombreuses, ont été utilisées. Autre exception, dans le cas des eaux des Pyrénées la balance ionique est souvent très mauvaise. Cela s'explique par le fait qu'il n'est pas tenu compte de HS^- et F^- dans le calcul. En les intégrant, l'équilibre est obtenu, indiquant que ces analyses sont qualitativement acceptables.

Les analyses d'eaux retenues se reconnaissent par le fait qu'elles sont associées à un type d'eau.

2.3.2 Classification des eaux

Une classification en fonction de la localisation des eaux dans les diagrammes de Piper a été choisie, ainsi qu'une classification, partiellement arbitraire, en fonction du TDS. Ces classifications ne tiennent pas compte de l'origine des éléments.

2.3.2.1 Les diagrammes de Piper

Ils sont basés sur les proportions relatives d'ions majoritairement présents dans l'eau, normés en milli-équivalents.

Les deux triangles correspondent respectivement aux proportions d'anions ($\text{Cl} + \text{NO}_3$, SO_4 et HCO_3) et de cations (Ca , Mg , $\text{Na} + \text{K}$). Le losange adjacent représente la répartition synthétique des ions majeurs, c'est-à-dire la composition de l'eau totale. Quatre grands domaines apparaissent dans les losanges :

- ◆ les eaux de type Ca-Cl-SO_4
- ◆ les eaux de type Na-Cl-SO_4
- ◆ les eaux de type Ca-HCO_3
- ◆ les eaux de type Na-HCO_3

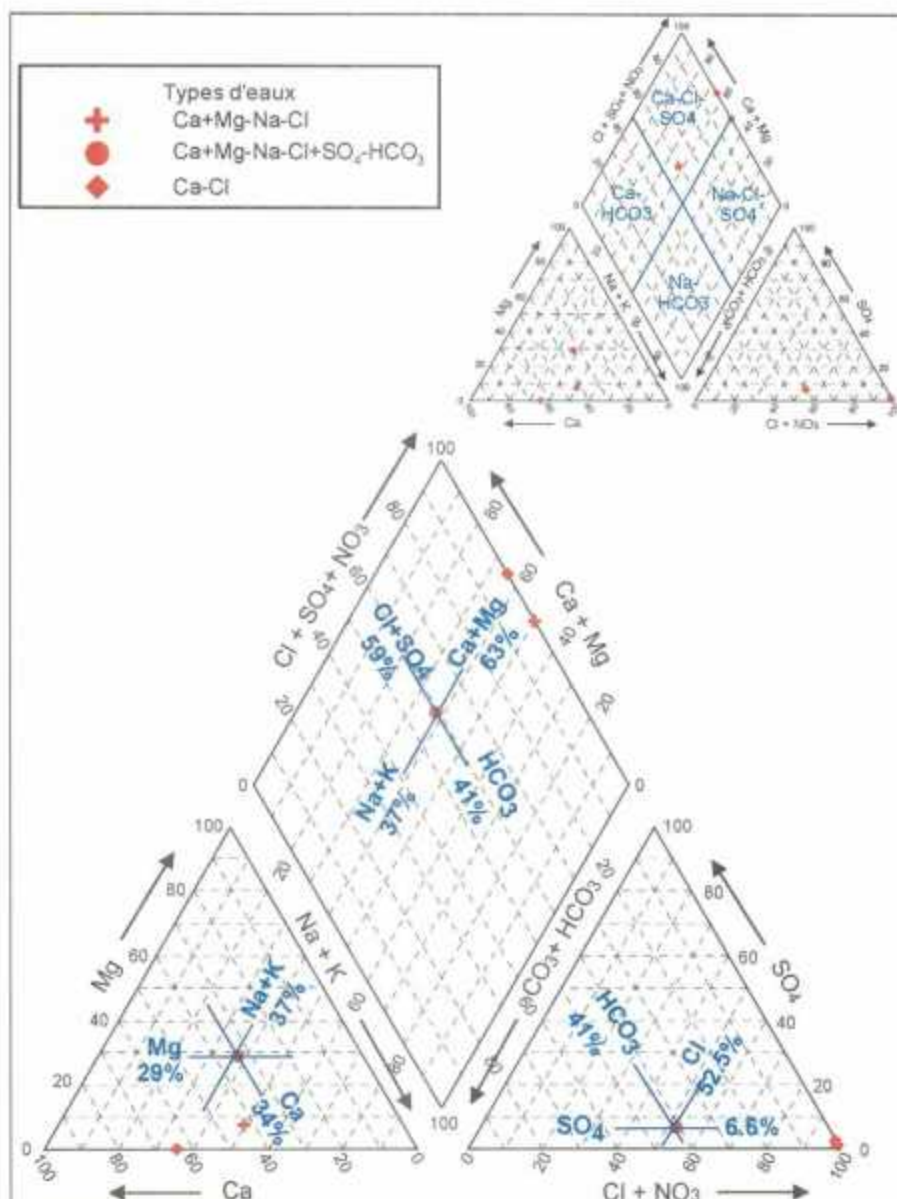


Figure 2 : Exemple de localisation de 3 types d'eau dans un diagramme de Piper

Na et Ca vont être les cations majoritairement présents relativement à Mg et K, c'est pourquoi ces derniers n'apparaissent pas dans le type d'eau.

En fonction des ions majoritairement présents, des eaux de type Na-Cl, Ca-Cl, Na-SO₄, Ca-SO₄, Ca-HCO₃ et Na-HCO₃ ont été définies, mais également des types reflétant des chimies plus complexes. L'ordre des ions dans la typologie exprime leur présence décroissante.

Pour Na-Ca-Cl et Ca-Na-Cl les limites suivantes ont été arbitrairement fixées pour ces sous types : 40% < Na+K < 60% et 40% < Ca+Mg < 60% avec Cl > 60% (en général Cl > 90%).

Les symbolismes Ca+Mg-Na-Cl ou Ca+Mg-Na-HCO expriment le fait que dans ces eaux Na est le cation majoritairement présent dans l'analyse exprimée en mg/l mais

l'addition de Ca et Mg en milliéquivalent donne un résultat supérieur à Na, c'est pourquoi ces analyses se localiseront dans le champ Ca-Cl-SO₄ ou Ca-HCO₃ (Figure 2). Il en va de même avec Ca-SO₄+Cl-HCO₃ ou Na-SO₄+Cl-HCO₃ : dans ces cas, HCO₃ est l'anion dominant mais la somme de SO₄+Cl font que ces eaux vont se localiser dans le champ Ca-Cl-SO₄ ou Na-Cl-SO₄. Toutes ces eaux ont des compositions complexes et se trouvent proches des limites entre deux ou plusieurs domaines.

2.3.2.2 Classification suivant la charge totale en solides dissous (TDS)

Le TDS est défini comme la somme des ions Na-K-Ca-Mg-Cl-HCO₃-SO₄-NO₃, et ne prend donc pas en compte les ions comme Sr, Br, Si, c'est pourquoi le TDS calculé peut être différent de celui publié par les auteurs. Ce calcul a été retenu car les données sur les éléments mineurs sont souvent manquantes. Ce calcul permet de comparer tous les échantillons de la BDD.

Les classes suivantes ont été retenues :

- TDS < 1 g/l . La limite à 1g/l représente une valeur maximale en TDS dans les eaux de rivières (Gibbs, 1970).
- TDS < 3.6 g/l. Cette limite représente la valeur maximale pour une eau de type Ca-HCO₃ dans la base de données.
- TDS < 9.5 g/l. Cette valeur représente la valeur maximale pour une eau de type Na-HCO₃ dans la BDD; Au-delà, toutes les eaux sont chlorurées sodiques ou calciques.
- -TDS < 35.8 g/l, c'est la salinité théorique moyenne calculée de l'eau de mer actuelle.
- TDS < 330 g/l. C'est la salinité la plus élevée répertoriée dans la BDD.

Note : l'eau de mer a une salinité totale de 35,8 g/l pour faire précipiter de la halite (NaCl) par évaporation de l'eau de mer le TDS doit atteindre 365 g/l à 25°C.

2.3.3 Classification des granitoïdes

Il existe plusieurs classifications des roches magmatiques, en particulier dans le cas des granitoïdes, et ces différentes classifications ont été utilisées par les auteurs. De façon à pouvoir unifier les données, le fondement de ces différentes classifications est rappelé ici.

Les granitoïdes sont généralement identifiés à partir de la classification IUGS de Streckeisen (Figure 3), basée sur la proportion en quartz et feldspath de la roche. Plusieurs grands types de roches apparaissent, en particulier les granites qui sont définis par $Q = 20-60$ et $P/(A+P) = 10-65$.

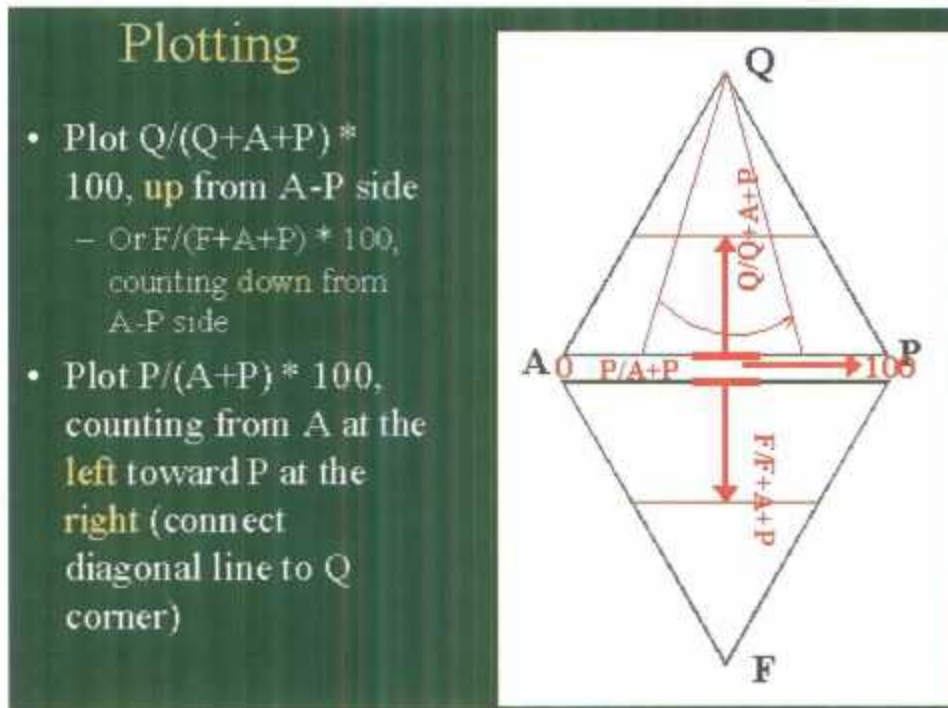


Figure 3 : Classification des roches magmatiques selon Streckeisen (1974).

Les granites sont eux-mêmes séparés en sous-types suivants différents critères tels que leur minéralogie, leur composition chimique ou le mécanisme de formation :

Sur une base minéralogique (diagramme QAP), J. Lameyre et P. Bowden classent les granites en 4 groupes principaux :

- ◆ Les leucogranites (en général hyperalumineux), nés d'une fusion crustale (anatexie)
- ◆ Les granites calco-alcalins (séries fortement potassique monzonitiques [high-K]; moyennement potassiques granodiorite [medium-K] ou faiblement potassiques trondhjemite [low-K], d'origine crustale ou mixte)
- ◆ Les granites de la série tholéitique, d'origine mantellique
- ◆ Les granites alcalins ou hyperalcalins, d'origine mantellique

Une autre classification couramment utilisée est la suivante :

- ◆ Les granites alcalins : sodiques ou sodi-potassiques, qui renferment peu de plagioclase, à quartz très abondant, relativement pauvres en Ca, Al, Mg et riches en minéraux accessoires rares
- ◆ Les granites calco-alcalins : riches en plagioclase et en feldspath alcalins, classés selon les proportions d'orthoclases et de plagioclases qu'ils renferment : granites subalcalins : $Or > Pl$; granites monzonitiques : $Or = Pl$; granodiorites : $Or < Pl$

Une autre classification est basée sur les minéraux alumineux et les ferromagnésiens (J. Jung, 1985):

- ◆ granites hololeucocrates (à tendance alcaline, purement quartzo-feldspathiques)
- ◆ granites à biotite (en général potassiques ou monzonitiques)
- ◆ granites à muscovite et ou cordiérite (hyperalumineux)

- ◆ granites à amphiboles (plus calciques, à tendance calco-alcalins)
- ◆ granites à pyroxene (cf charnockite)

La classification choisie pour comparer la chimie des roches à celles des eaux est celle Debon et Le Fort (1988) qui présente l'avantage d'être basée sur les proportions cationiques des roches plutoniques définies dans le diagramme de Streickeisen (Figure 3). La composition chimique des roches en pourcentage d'oxydes est ramenée en milli-cations, puis les paramètres Q et P sont calculés pour déterminer le type de roche et à quelle association elle appartient.

2.4 VARIABILITE DES EAUX DANS LES MASSIFS CRISTALLINS

2.4.1 Représentativité des données

Avant de présenter les résultats il convient de rappeler que suivant les régions, le nombre d'analyses rentrées est très variable (Tableau 1).

Nature des roches encaissantes / localisation	Une seule roche cristalline acide dominante	Plusieurs roches cristallines acides dominantes	Plusieurs roches cristallines basiques à acides	Contact cristallin acide/ autre	Emergence autre que cristallin	Indéterminée mais en relation avec roche cristalline	Total
Alpes françaises + Corse	7			2	3	18	30
Massif Armoricaïn	27	58					85
Massif Central	128	137	50	227	48	98	688
Pyrénées	5	26		17		7	55
Vosges				7	3	5	15
Suisse	14	2					16
Forêt Noire-KTB	1	12		10		6	29
El Berrocal	189						189
Canada	24	65	88				177
FS-Aspö		246				13	259
FS-Palmottu		159					159
FS- Stripa	5						5
FS- Finlande			15				15
FS-Lithuanie				5			5
UK-Carnemellis	12						12
Antarctique						4	4
Ukraine						7	7
Chaves		3					3
Total	412	708	153	268	54	158	1753

Tableau 1 : Nombre d'analyses d'eau à balance ionique correcte saisi dans la base de données en fonction de leur localisation géographique et de la nature des roches traversées.

A l'échelle du nombre total d'échantillons, le type d'eau le plus fréquent n'est pas forcément le type qui se retrouve dans le plus grand nombre de localités.

2.4.2 Typologie des eaux en fonction du TDS

Tous les types d'eaux identifiés sont listés dans le Tableau 2 et présentés dans un diagramme de Piper suivant leur TDS (Figure 4).

Champ dans Piper	Type d'eau	Salinité en TDS	Nb de données	
Ca-HCO3	Ca-HCO3	41 mg/l à 3.2 g/l	169	
	Ca-HCO3-SO4	61 mg/l à 519 mg/l	5	
	Ca-HCO3-Cl	672 mg/l	1	
	Ca-Mg-HCO3	124 mg/l à 169 mg/l	5	
	Ca-Mg-HCO3-SO4	739 mg/l	1	
	Ca-Na-HCO3	107 mg/l à 3.4 g/l	114	
	Ca-Na-HCO3-Cl	471 mg/l	1	
	Ca-Na-HCO3-SO4	105 mg/l à 3.7 g/l	6	
	Ca+Mg-Na-HCO3	94 mg/l à 6.3 g/l	50	
	Ca+Mg-Na-HCO3-Cl	3.8 g/l	2	
	Mg-Ca-HCO3	323 mg/l et 6.01 g/l	2	
	Na-HCO3	Na-HCO3	122 mg/l à 9.5 g/l	515
		Na-HCO3-Cl	275 mg/l à 8.1 g/l	72
Na-HCO3-SO4		203 mg/l à 1.3 g/l	15	
Na-HCO3-SO4-Cl		137 mg/l à 150 mg/l	3	
Na-HCO3-Cl-SO4		5.04 g/l à 7.27 g/l	2	
Na-Ca-HCO3		163 mg/l à 5.99 g/l	26	
Na-Ca-HCO3-Cl		3.5 g/l	2	
Na-Ca-HCO3-SO4		216 mg/l	1	
Na-Ca-Mg-HCO3		3.7 g/l	1	
Ca-Cl (SO4)		Ca-Cl	2.8 g/l à 321.6 g/l	92
	Ca-Na-Cl	1.8 g/l à 62 g/l	29	
	Ca-Cl-SO4	3.5 g/l	1	
	Ca-Cl+SO4-HCO3	50 mg/l et 138 mg/l	3	
	Ca+Mg-Na-Cl	170 mg/l à 12.2 g/l	36	
	Ca+Mg-Na-Cl-HCO3	277 mg/l à 5.2 g/l	5	
	Ca+Mg-Na-Cl+SO4-HCO3	114 mg/l à 7.5 g/l	44	
	Ca+Mg-Na-Cl-SO4	4.3 g/l et 5.2 g/l	2	
	Ca+Mg-Na-Cl-SO4-HCO3	239 mg/l à 294 mg/l	3	
	Ca+Mg-Na-SO4	415 mg/l à 473 mg/l	4	
	Ca+Mg-Na-SO4-Cl	132mg/l à 450 mg/l	3	
	Ca+Mg-Na-SO4-HCO3	133 mg/l à 342 mg/l	4	
	Ca+Mg-SO4	2.3 g/l	1	
	Ca-SO4	1.1 g/l à 2.8 g/l	8	
	Ca-SO4-Cl	3.06 g/l à 3.2 g/l	2	
	Ca-SO4-HCO3	115 mg/l à 1.5 g/l	4	
	Mg-Ca-Na-SO4	4.2 g/l	2	
	Mg-Ca-SO4	79 mg/l à 2.3 g/l	2	
	Ca+Mg-Na-SO4+Cl-HCO3	853 mg/l	1	
	Ca+Mg-Na-SO4-Cl-HCO3	176 mg/l à 306 mg/l	2	
Ca-Na-Mg-SO4	758 mg/l	1		
Na-Cl (SO4)	Na-Cl	63 mg/l à 133 g/l	138	
	Na-Ca-Cl	719 mg/l à 44.4 g/l	124	
	Na-Ca-Cl-HCO3	107 mg/l à 616 mg/l	3	
	Na-Ca-Cl-SO4	5 g/l	1	

	Na-Ca-Mg-Cl-SO ₄	196 mg/l	1
	Na-Ca-Mg-Cl+SO ₄ -HCO ₃	200 mg/l	1
	Na-Cl-HCO ₃	176 mg/l à 8.3 g/l	62
	Na-Cl-HCO ₃ -SO ₄	167 mg/l à 239 mg/l	5
	Na-Cl+SO ₄ -HCO ₃	193 mg/l à 1.27 g/l	16
	Na-Cl-SO ₄	210 mg/l à 15.6 g/l	19
	Na-Cl-SO ₄ -HCO ₃	214 mg/l à 254 mg/l	6
	Na-SO ₄	964 mg/l à 5.2 g/l	13
	Na-SO ₄ -Cl-HCO ₃	374 mg/l à 1.2 g/l	3
	Na-SO ₄ -Cl	197 mg/l à 4.8 g/l	6
	Na-SO ₄ +Cl-HCO ₃	406 mg/l à 1.36 g/l	8
	Na-SO ₄ -HCO ₃	196 mg/l à 1.43 g/l	15
Na-NO₃ ou Ca-NO₃	Na-Cl-NO ₃ et Na-NO ₃ -Cl	146 mg/l à 276 mg/l	13
	Ca+Mg-Na-Cl-NO ₃ et Ca+Mg-Na-NO ₃ -Cl	79 mg/l à 300 mg/l	9

Tableau 2 : Classification des eaux selon le diagramme de Piper.

On observe une grande diversité dans les types d'eaux rencontrés, mais les eaux chlorurées et hydrogénocarbonées sont les eaux majoritairement présentes, les eaux sulfatées et nitratées étant extrêmement rares en comparaison.

La répartition des types d'eaux est fonction de TDS.

- Les eaux qui présentent des TDS inférieurs à 1g/l, c'est-à-dire des TDS qu'on retrouve également dans les rivières, sont en majorité de type Ca-HCO₃ (51%), il s'agit principalement d'eaux hydrogénocarbonées calciques ou calco-sodiques. 23% des eaux sont de type Na-Cl-SO₄ et il s'agit principalement d'eaux de type Na-(± Ca)-Cl ou Na-Cl-HCO₃. 19% des eaux sont de type Na-HCO₃, et renferment des proportions variables de Cl ou Ca. Seules 6% des eaux sont de type Ca-Cl-SO₄. Toutes les eaux nitratées (Bretagne) qui présentent une contamination anthropique tombent dans ce champ. Il s'agit également d'eaux sulfatées ou à composition chlorurée complexe de type Ca+Mg-Na-Cl (± HCO₃) avec Na ion dominant.
- Na est le cation dominant dans les eaux dont le TDS est compris entre 1 et 9.5 g/l qui sont principalement de type chloruré ou hydrogénocarboné (Figure 4). Les eaux sulfatées sodiques, très rares, peuvent atteindre jusqu'à 4.5 g/l. Les eaux hydrogénocarbonées calciques ont un TDS qui n'excède jamais 3.7 g/l. Les eaux qui tombent dans ce champ avec un TDS supérieur à 3.7 g/l sont de type Ca+Mg-Na-HCO₃ et une seule eau a Mg comme cation dominant. Les eaux sulfatées calciques, très rares, ont également des TDS inférieurs à 4 g/l.
- Au-delà de 9.5 g/l, toutes les eaux sont de type chloruré, sodique ou calcique. La majorité des eaux chlorurées ayant une salinité supérieure à celle de l'eau de mer est de type chloruré calcique.

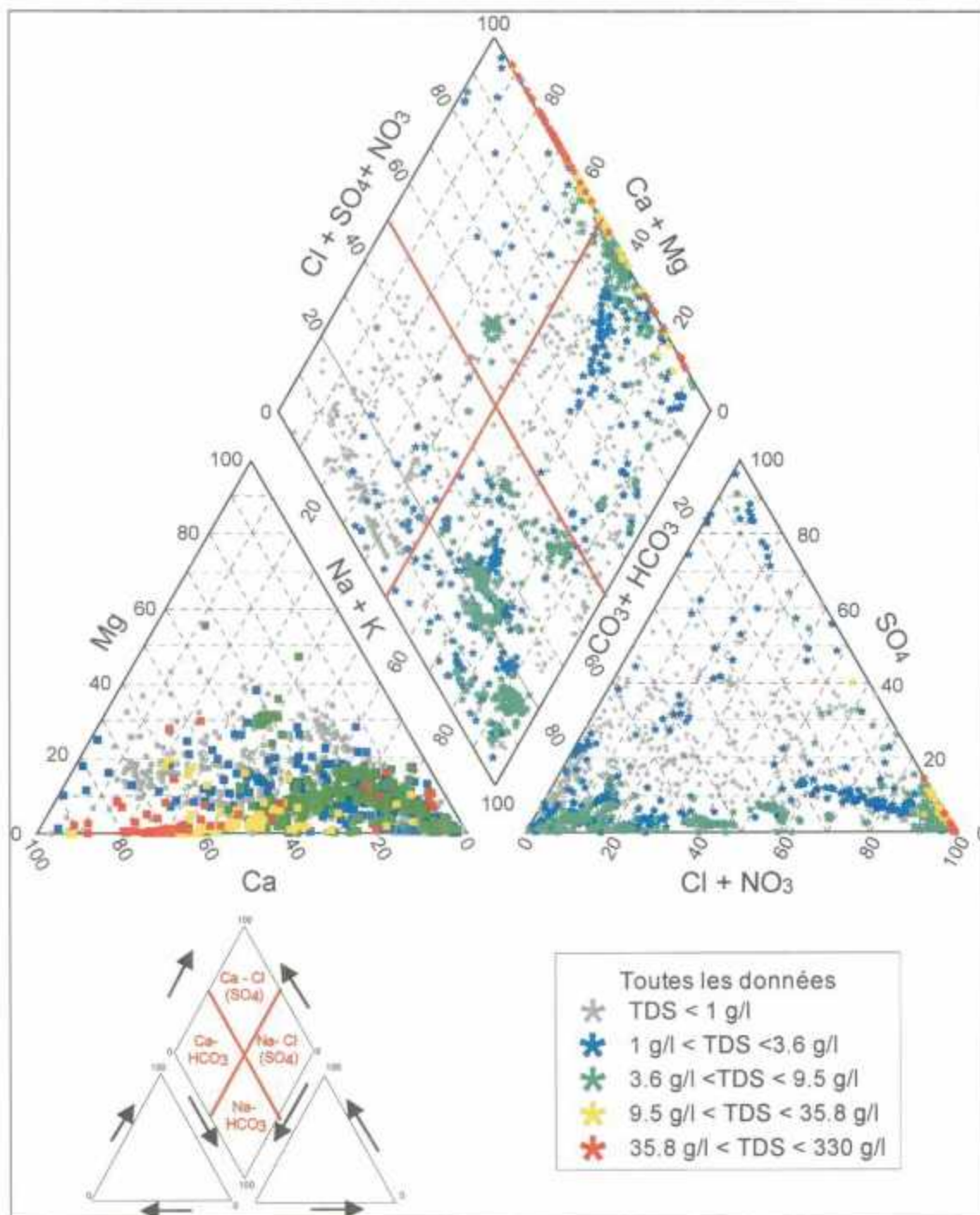


Figure 4 : Classification des eaux au sein d'un diagramme de Piper en fonction de leur TDS.

2.4.3 Typologie des eaux en fonction de leur localisation géographique

Les massifs cristallins montrent des types d'eau dominants distincts, de salinités variés (Tableau 3).

Type d'eau	Localisation géographique
Na-Cl	Canada, Aspö, Palmottu, Lituanie, Finlande (Parainen, Kerimaki, Stripa), Massif Armoricain, Massif Central, Suisse, Fôret Noire, Vosges
Ca-Cl	KTB (Allemagne), Canada, Aspö, Finlande (Outokumpo, Okiluoto, Hästholmen), Antarctique, Carnmenellis (Angleterre)
Na-Cl-SO ₄	Forêt Noire, Alpes, Corse, Canada (Luppin), Palmottu, Massif Armoricain
Na-Cl-HCO ₃	Forêt Noire, Canada, Aspö, Palmottu, Massif Armoricain, Massif Central (Stripa)
Na-Cl-NO ₃	Massif Armoricain
Ca-HCO ₃	El Berrocal (Espagne), Forêt Noire, Vosges, Canada, Aspö, Palmottu, Stripa, Massif Armoricain, Massif Central, Vosges, Corse, Finlande (Outokumpo)
Na-HCO ₃	Corse, Forêt Noire, Canada, Aspö, Palmottu, Massif Armoricain, Massif Central, El Berrocal
Ca-SO ₄	Alpes, Vosges, Canada, Massif Central
Na-SO ₄	Forêt Noire, Palmottu, Massif Central, Alpes, Corse, Suisse, Vosges, massif Armoricain, Aspö, UK, Palmottu, Canada
NO ₃	Massif Armoricain

Tableau 3 : Types d'eau avec leurs localisations géographiques

2.4.3.1 Type dominant Ca-Na-HCO₃, peu salé

Le massif granitique d'El Berrocal en Espagne renferme des eaux souterraines peu salées (TDS < 300 mg/l) de type Ca-(± Na)-HCO₃ (Figure 5).

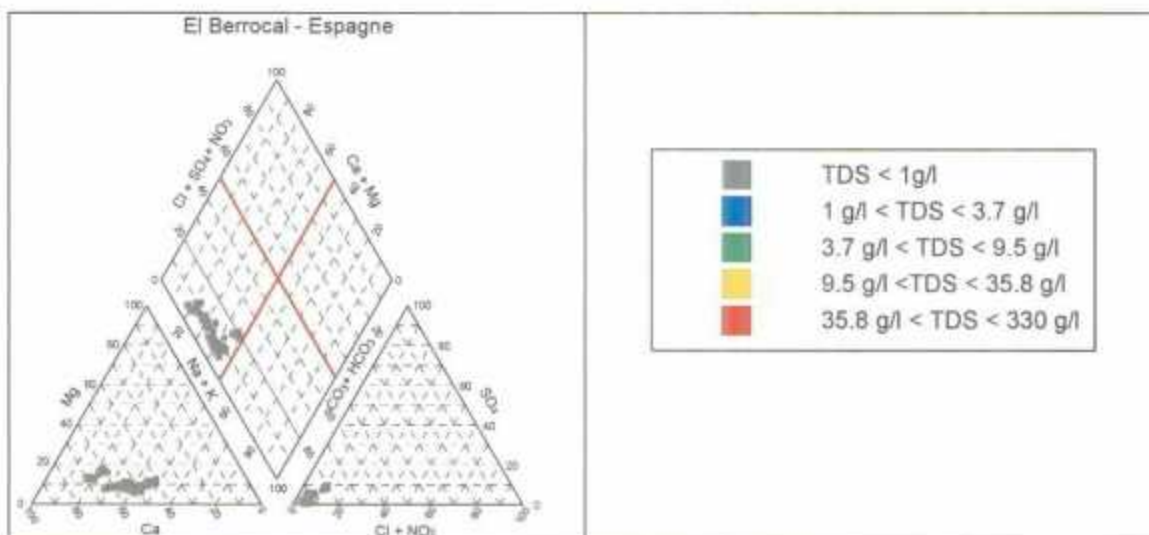


Figure 5 : Classification des eaux du massif El Berrocal (Espagne)

2.4.3.2 Type dominants Na-Cl, Ca-HCO₃, eaux sulfatées, peu à moyennement salés

Les eaux des Vosges ont été associées aux eaux de la Forêt Noire car elles ont le même cadre géologique (Figure 6). Elles sont principalement de type Na-Cl (\pm SO₄) ou Ca(Na)-HCO₃. Deux eaux sont de type Ca-SO₄. Deux eaux de type Na-Cl ont une salinité importante : 13.7 g/l et 97 g/l. L'une a été prélevée en surface, l'autre à 1900 m de profondeur. Ce sont les eaux les plus salées identifiées dans des massifs granitiques français.

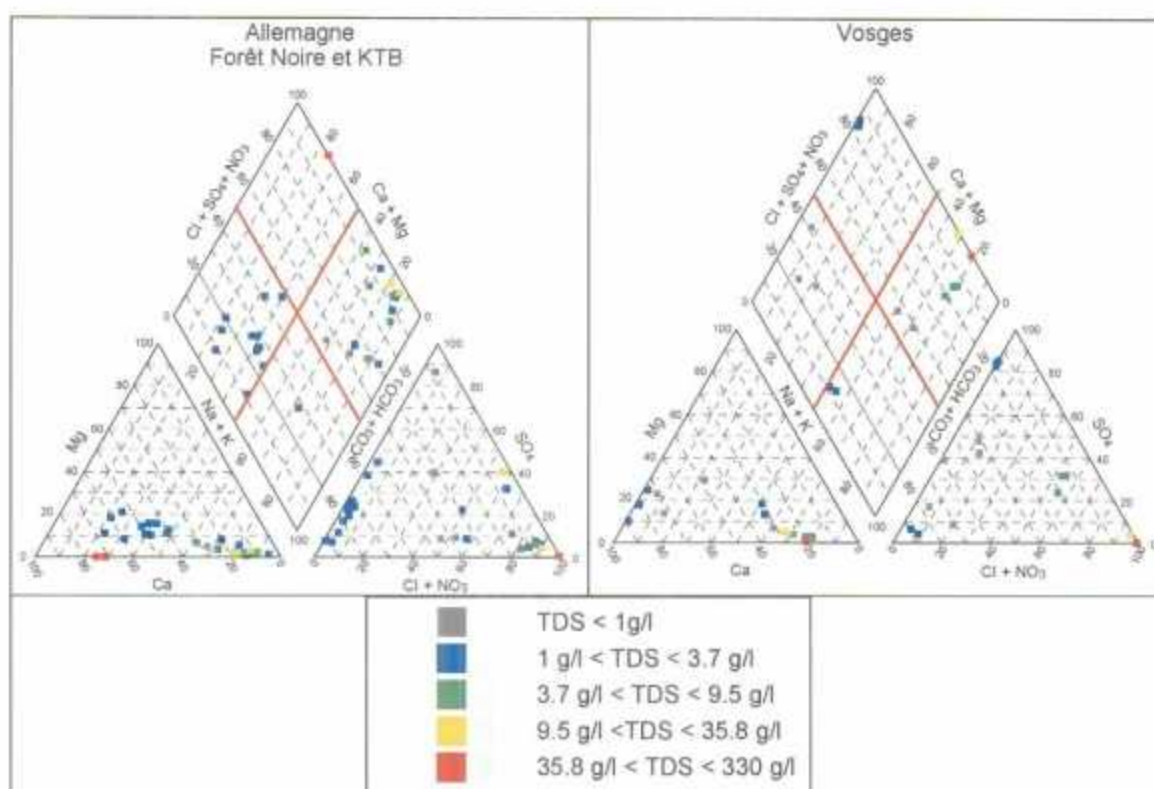


Figure 6 : Classification des eaux de l'Allemagne et des Vosges

Dans la Forêt Noire, de l'autre côté du fossé Rhénan, Stober (1997) note à partir d'une étude très exhaustive que les eaux de type Ca-HCO₃ sont associées au gneiss, et les eaux de type Na-Cl aux granites, les eaux de type Ca-HCO₃ étant moins salées que les autres de type Na-Cl. Les eaux de type Na-Cl les plus salées (10 et 10.5 g/l) ont été prélevées à 50 et 509 m de profondeur respectivement.

Les quatre analyses provenant des Alpes Françaises indiquent des eaux chlorurées ou sulfatées calciques ou sodiques avec des TDS compris entre 1.8 et 6 g/l.

2.4.3.3 Types dominants Na-HCO₃ et Na-Cl, peu à moyennement salés

Le type dominant des eaux du Massif Central est Na-HCO₃ (\pm Cl, \pm Ca) quelque soit la gamme de salinité considérée (qui peut atteindre 9.5 g/l ; Figure 7). Ce type d'eau se retrouve dans de nombreuses sources, localisées du nord au sud du Massif Central et dans des encaissements différents. La température des sources souvent supérieure à la température ambiante (jusqu'à 80°C) et dans la région du Cézallier et de la Margeride, où des analyses d'eaux de la rivière Desges sont données (Négre, com. Perso.) leur type Ca-Mg-HCO₃ souligne également que Na-HCO₃ n'est pas un type d'eau de

surface. Les eaux de la vallée du Mont Dore dont la salinité dépasse 8 g/l sont différentes et de type Na-Cl-HCO₃. Les eaux de Chatel-Guyon se distinguent des autres eaux par leur composition complexe très spécifique : Ca+Mg-Na-Cl+SO₄-HCO₃. En dessous de 1 g/l un autre type d'eau domine également, le Ca-HCO₃. Dans certaines localités on peut trouver les deux types d'eaux.

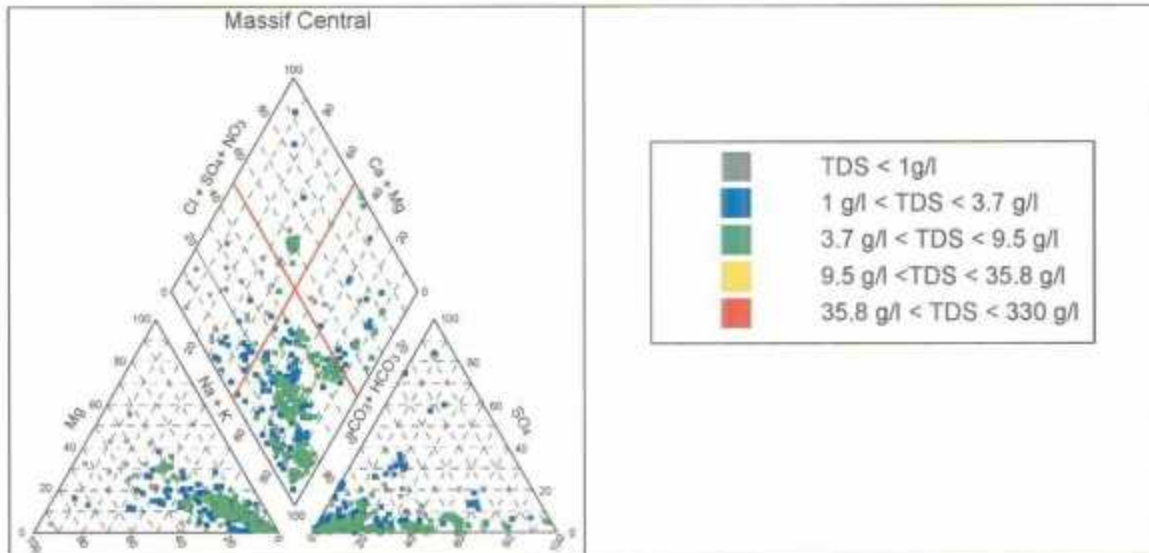


Figure 7 : Classification des eaux du Massif Central (France)

Les trois eaux thermo-minérales de Chaves, au Portugal sont également de type Na-HCO₃. Leurs salinités sont plus faibles (2 g/l à 2.5 g/l).

2.4.3.4 Types dominants Na-HCO₃, Na-Cl, Na-SO₄, peu à moyennement salés

Les eaux thermo-minérales des Pyrénées sont majoritairement des eaux sulfurées. Les types dominants sont Na-Cl et Na-HCO₃ avec des TDS souvent inférieurs à 200 mg/l, voire 100 mg/l (Figure 8).

Dans certaines eaux, la teneur en HS⁻ est supérieure à la teneur en SO₄²⁻. Elles sont également riches en F⁻. Ces eaux se distinguent nettement des eaux de surface qui sont de type Ca-HCO₃ peu salées (données non publiées de Fouillac, 1976, présentées dans Krimissa, 1995). Seules deux eaux de type Na-HCO₃ et une de type Ca-HCO₃ ont des salinités beaucoup plus élevées (de 2 à 7 g/l).

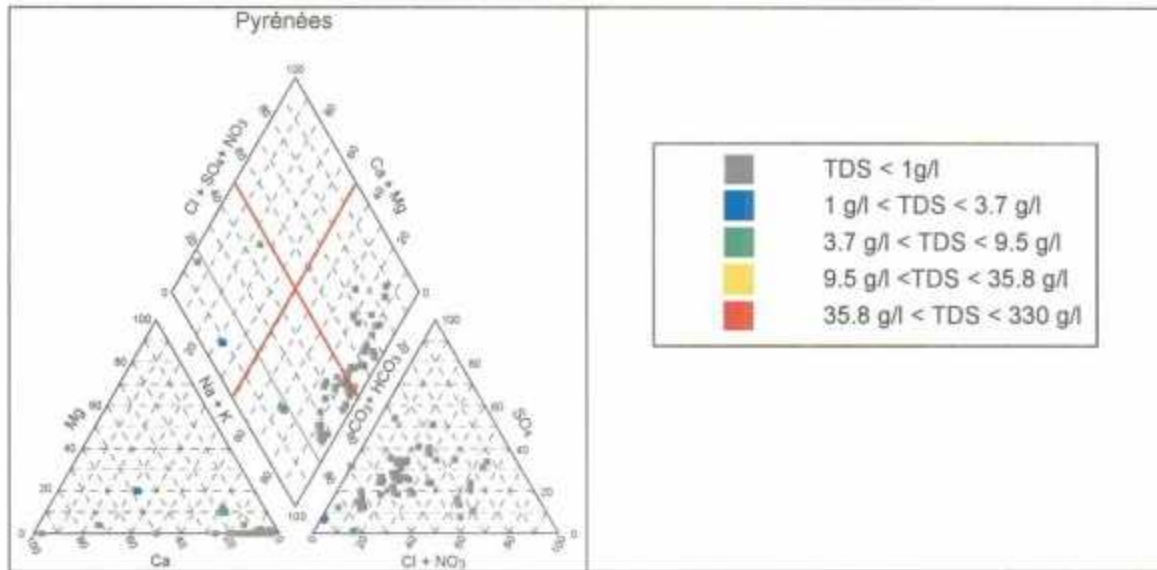


Figure 8 : Classification des eaux des Pyrénées (France)

En Corse, 24 sur 25 des eaux répertoriées ont le sodium comme cation extrêmement dominant et sont de type Na-HCO₃, Na-SO₄-HCO₃ ou Na-Cl sulfurées, avec des températures qui peuvent atteindre 50°C et des TDS faibles (<500 mg/l). Seule une eau est de type Ca-Na-HCO₃ avec un TDS de 800 mg/l (Figure 9).

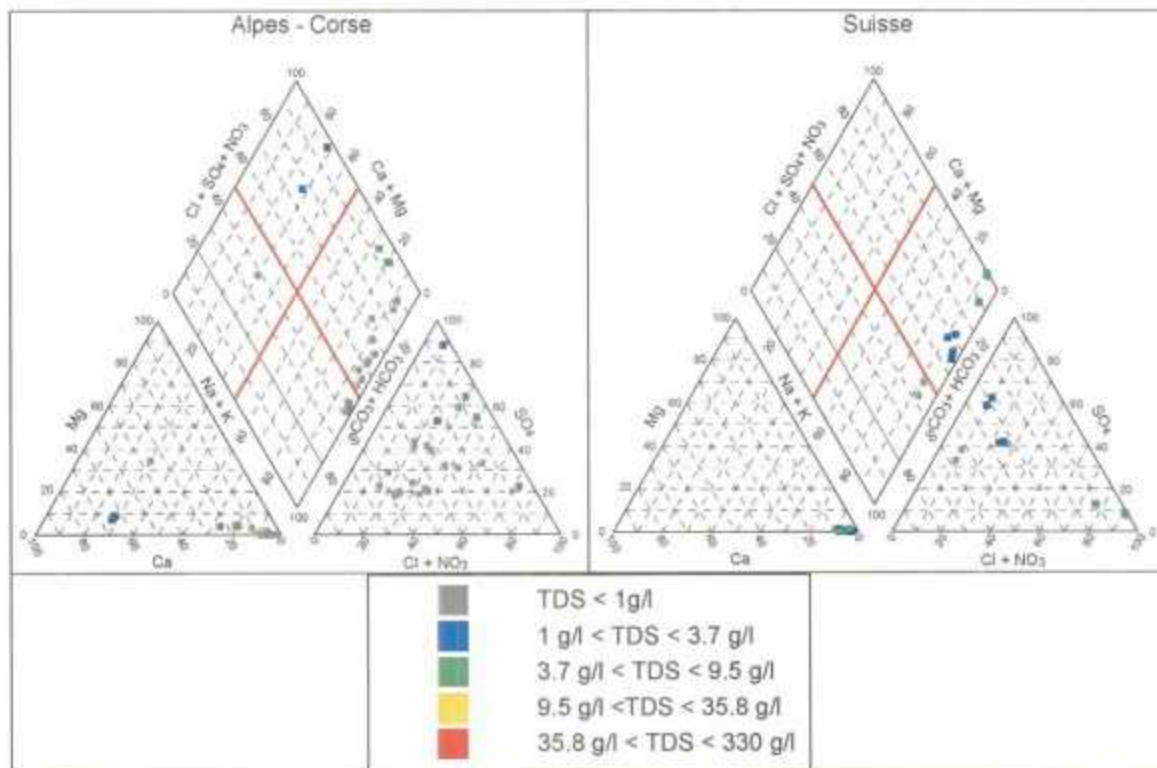


Figure 9 : Classification des eaux des Alpes + Corse (France) et de la Suisse

En Suisse, les eaux qui sont toutes de type Na-Cl ou Na-SO₄-Cl, Na-HCO₃-SO₄ avec des salinités comprises entre 500 mg/l et 8.5 g/l (Figure 9).

2.4.3.5 Type dominant Na-Ca-Cl, peu à moyennement salé

Les eaux du Massif Armoricaïn sont à dominance chlorurée sodique (et nitratée), plus ou moins riches en Ca, Mg, HCO_3 et SO_4 avec un TDS inférieur à 600 mg/l (Figure 10). Une grande partie de ces analyses provient de forages d'essai et les prélèvements correspondent à des mélanges d'eaux venant de différentes profondeurs. Cependant ces eaux montrent une teneur constante ou croissante de Cl avec la profondeur lors de l'enregistrement de ce paramètre pendant le forage et sont donc également de type chloruré sodique en profondeur. Par ailleurs, sur la côte l'infiltration d'eau de mer dans la roche peut entraîner une augmentation de la salinité dans des fractures situées en profondeur. L'eau minérale de Plancoët, exploitée, qui circule à plus de 200 m de profondeur est une des seules eaux de type Ca-Na- HCO_3 .

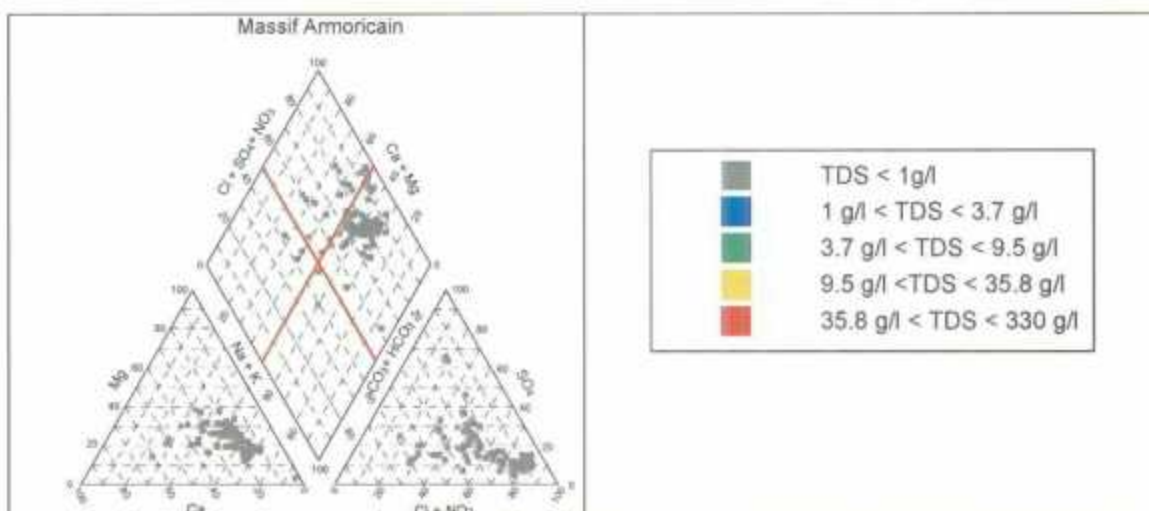


Figure 10 : Classification des eaux du Massif Armoricaïn (France)

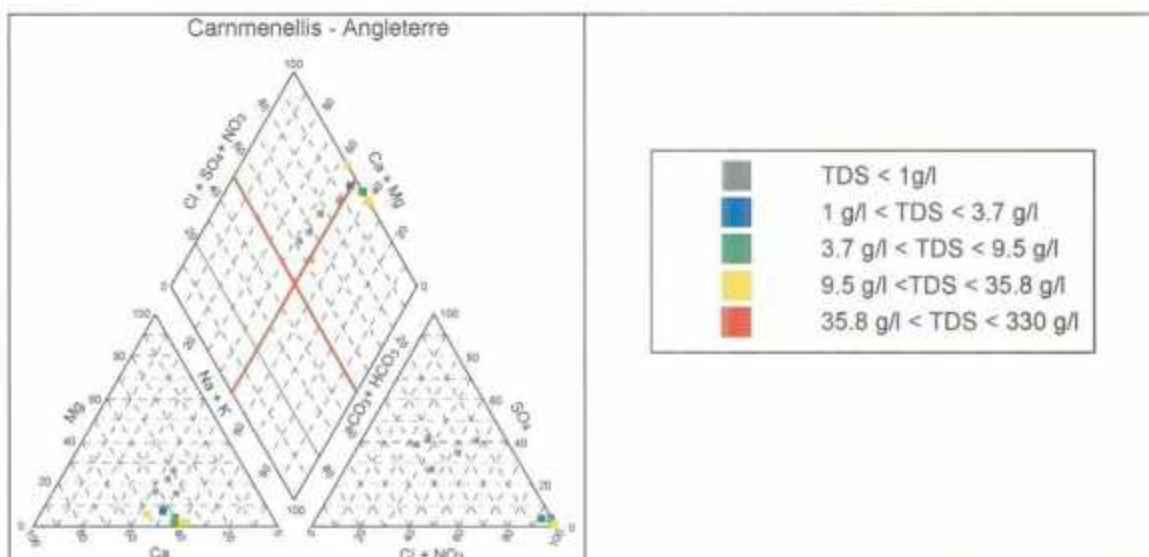


Figure 11 : Classification des eaux des mines de Carnmenellis (Angleterre)

Les eaux profondes des mines de Carnmenellis en Angleterre sont de type Na-Ca-Cl ($\pm \text{HCO}_3$) avec un TDS qui peut atteindre 19 g/l et les eaux de surface de type Na-Ca-Cl (nitratée) (Figure 11). On note une certaine similitude entre ces eaux et celles de Bretagne qui pourrait s'expliquer par la formation d'eaux superficielles dans un climat relativement identique et bordure de mer et une contribution importante de ces eaux dans les eaux souterraines. Edmunds et al. (1984) notent par ailleurs l'intrusion d'eau marine en profondeur dans certaines mines, comme on en retrouve également en Bretagne.

2.4.3.6 Types dominants : eaux bicarbonatées de faibles salinités, eaux sulfatées de faibles moyennes salinités, eaux chlorurées de moyennes à fortes salinités

- A l'est de l'Allemagne, les deux analyses d'eaux prélevées à 4000 m de profondeur (forages KTB) ont des salinités de 60 à 67 g/l et sont de type Ca-Cl.
- En Antarctique, 3 analyses d'eaux souterraines et une analyse d'eau d'un étang alimenté par une eau souterraine, ce sont des eaux de type Ca-Cl qui montrent que les eaux souterraines en domaine glaciaire peuvent atteindre des salinités très élevées (entre 97 et 244 g/l). Un article sous presse de Doran et al. indique qu'on peut également trouver des saumures de type Na-Cl dont la salinité est 7 fois celle de la mer dans un autre lac en Antarctique.
- Dans le Bouclier Ukrainien, sept analyses d'eaux provenant de mines indiquent la présence de saumures très salées (jusqu'à 130 g/l) de type Na-Cl.
- Dans le Bouclier Canadien, les eaux de salinité inférieure à 1 g/l sont hydrogénocarbonées (Figure 12), calciques ou sodiques à l'exception de quelques eaux de la mine d'East Bull Lake, de type Na-Cl (où les types Ca-HCO₃ et Na-HCO₃ sont également présents).

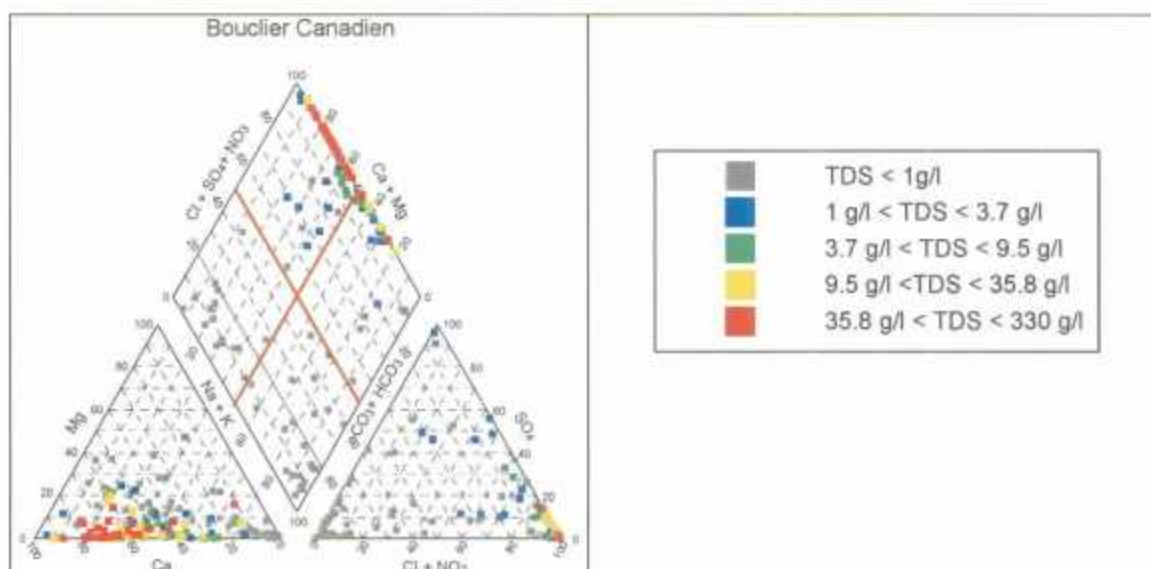


Figure 12 : Classification des eaux du bouclier canadien

Les eaux dont la salinité est comprise entre 1 et 5 g/l sont de type chloruré ou sulfaté, sodiques ou calciques. Au-delà toutes les eaux sont de type chloruré, calcique ou sodique.

Les eaux de salinité comprise entre 9.5 g/l et 17 g/l sont chlorurées sodiques ou calciques, au-delà de cette salinité, les eaux sont de type Ca-Cl ou Ca-Na-Cl (44 analyses) à l'exception d'une eau Na-Cl provenant de la mine de Lupin et de deux eaux Na-Ca-Cl provenant de Yellowknife et de Stanleigh. Ces eaux atteignent des salinités allant jusqu'à 320 g/l.

Les saumures de type Ca-Cl et Na-Cl ont été prélevées dans des roches de compositions extrêmement variées, basiques à acides (granitoïdes, diorites, metabasaltes, metasédiments).

- Dans le Bouclier Fennoscandien, les eaux de faibles salinités sont de types Ca-HCO₃, Na-HCO₃, Na-Cl, Na-SO₄ (Figure 13). Au-dessus de 1.5 g/l, toutes les eaux sont chlorurées, elles sont de type Na-Cl et Na-Ca-Cl jusqu'à 13 g/l. Puis principalement de type Ca-Cl au delà (TDS maximum de 75.5 g/l). Seules deux eaux provenant de la Lithuanie sont de type Na-Cl (jusqu'à 58g/l).

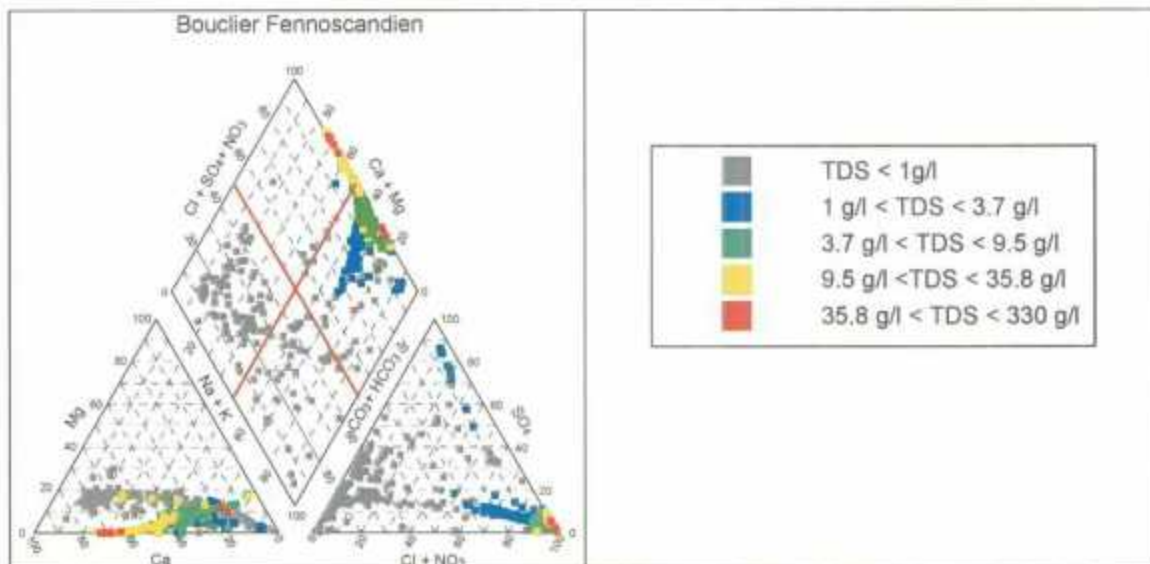


Figure 13 : Classification des eaux du bouclier fennoscandien

- Dans la région d'Aspö, au-dessous de 1g/l, les eaux sont de type Ca-HCO₃, Na-HCO₃ et Na-Cl, entre 1 et 12g/l les eaux sont de type Na-Cl et Na-Ca-Cl, la teneur en Ca augmentant avec TDS ; de 12g/l à 75g/l (la salinité maximale à Laxemar) toutes les eaux sont de type Ca-Cl.
- La région de Palmottu est très particulière pour ces eaux sulfatées : les eaux de salinité inférieure à 400mg/l sont de type Na-HCO₃ et Ca-HCO₃ (\pm SO₄). Entre 400 mg/l et 1.6 g/l elles sont de type Na-SO₄, Na-Cl et Na-Cl-SO₄.

2.4.4 Typologie des eaux en fonction de la profondeur

Un grand nombre d'analyses provient de sources, en particulier toutes les eaux de type NaHCO_3 du Massif Central. Une profondeur de 0 m a été attribuée à ces eaux prélevées en surface mais prenant leur charge dissoute en profondeur (Figure 14).

Les eaux hydrogénocarbonées calciques sont présentes localement jusqu'à 450 m au moins (forages El Berrocal) et les eaux hydrogénocarbonées sodiques jusqu'à au moins 1500 m. Par ailleurs, les températures souvent élevées dans les sources du Massif Central (plus de 80°C) et l'utilisation de géothermomètres minéraux indiquent que les réservoirs des eaux Na-HCO_3 peuvent se situer à 3 ou 4 km de profondeur. La présence de fractures remplies de calcite en profondeur dans les granitoïdes laissent aussi supposer qu'on peut trouver des eaux hydrogénocarbonées calciques à une profondeur supérieure à 1km (Bottomley, 1987 ; Fourcade et al., 2002).

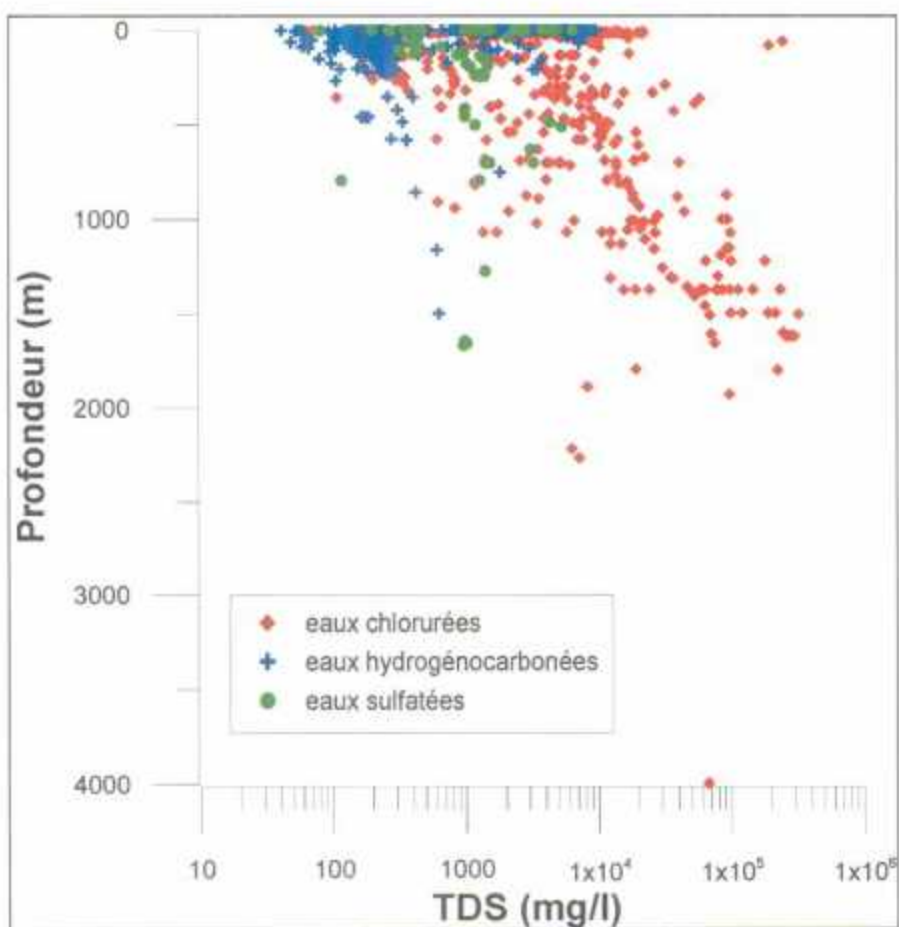


Figure 14 : Typologie des eaux en fonction de la profondeur

On trouve également des eaux sulfatées calciques à des profondeurs supérieures à 500 m et sulfatées sodiques jusqu'à 1700 m.

Les eaux chlorurées très salées, principalement calciques, se retrouvent en plus grand nombre à des profondeurs supérieures à 1000 m qu'en surface.

Dans les régions où l'on dispose de suffisamment d'analyses et qui présentent plusieurs types d'eaux dominants, on observe qu'il existe deux systèmes d'organisation des types d'eaux en fonction de la profondeur :

- Augmentation croissante de la salinité avec la profondeur, qui s'accompagne d'un changement de types d'eaux, bicarbonaté puis chloruré avec ou non un stade intermédiaire sulfaté (Forêt Noire, Stober, 1997 ; forage KLX2 à Laxemar, Aspö ; la plupart des mines du Canada par exemple le site du Lac Du Bonnet au Canada, Gascoyne and Cramer, 1987);
- Coexistence en surface et en profondeur d'eaux de types et de salinités très variées, mais qui sont associés à des réseaux de fractures distincts, cette organisation pouvant être naturelle ou induite par les activités minières (Ukraine ; Yellowknife, Douglas et al., 2000)

3. Monitoring du site de Sail sous Couzan (Loire)

Le projet PALEOHYD II a pour objectif principal le monitoring, à l'échelle d'un cycle annuel, de la variabilité hydrogéochimique d'un forage en milieu granitique en France.

3.1 CRITERES DE SELECTION ET CHOIX DU SITE

3.1.1 Objectifs du monitoring

1. Le but recherché est d'évaluer, dans le temps, la variabilité des paramètres physico-chimiques ainsi que l'influence des eaux de recharge sur la composition chimique globale de l'eau échantillonnée en profondeur. Ces eaux profondes doivent être le reflet d'interactions relativement longues avec l'encaissant granitique, afin de disposer d'un système potentiellement sous l'effet de la recharge, donc à deux pôles d'eaux au minimum.
2. L'intérêt de cette approche pour l'Andra est essentiellement méthodologique. Il s'agit de mettre en œuvre les outils et analyses isotopiques et élémentaires disponibles au BRGM afin d'évaluer leur potentiel en terme de compréhension de cette problématique, et de modéliser les processus de mélange et d'interactions entre masses d'eaux. Il s'agit donc tout d'abord d'identifier un site test, c'est-à-dire présentant des analogies avec un site granitique de plus grande profondeur du point de vue des processus de mélange et d'interactions. Le site doit être suffisamment représentatif du contexte géologique français dans son ensemble.

3.1.2 Choix des processus intervenants sur la variabilité et l'évolution hydrogéochimique d'un site à l'échelle régionale

Principes de base de la recherche de sites : les candidats peuvent être soit des sources, soit des puits déjà forés. Les sources ont été écartées car elles ne permettent pas d'envisager d'obtenir des eaux salées et d'un chimisme représentatif d'interactions eaux-roches longues avec le milieu granitique. Les puits donnent par contre plus aisément cette possibilité. Ils permettront d'étudier l'influence éventuelle des eaux de recharge sur la composition chimique des eaux salées du milieu pour le couplage d'outils géochimiques et isotopiques.

3.1.3 Recherche de sites potentiels pour analyse de la variabilité temporelle hydrochimique

Résultats de la recherche de sites : la liste a été renseignée grâce aux banques de données du sous-sol et des eaux minérales et thermales. Une quinzaine de puits ont été identifiés. Seuls 4 d'entre eux (Maizières, Santenay, Arcens, St Galmier) présentent au moins deux critères optimums. D'abord, ils sont situés en contexte granitique strict et sont soit :

- (1) en cours d'exploitation (eaux minérales, Arcens, St Galmier), mais de salinité assez faible. L'exploitation du puits garantie la faisabilité technique, mais le chimisme n'est pas en totale adéquation avec le but recherché.

- (2) inexploité actuellement (Maizières, Santenay), mais de salinité élevée, marqueur recherché. Les eaux des sites de Maizières et de Santenay dans le Morvan présentent également des faciès chimiques du type $\text{Na-Cl-HCO}_3 \pm \text{SO}_4$ favorables à l'étude, car reflétant des interactions eaux-roches longues.

Les premiers mois de l'étude ont consisté à identifier les candidats potentiels à une telle étude en France. La première liste a été renseignée grâce aux banques de données du sous-sol et des eaux minérales et thermales. Une quinzaine de puits avaient été identifiés. Parmi ces derniers, quelques sites semblaient à la fois techniquement (accessibilité) et scientifiquement prometteurs. Cependant, après étude et vérification des informations ayant servi à la sélection et issues des bases de données, plusieurs critères se sont avérés incorrects, éliminant de ce fait ces sites.

Face à ces difficultés rencontrées depuis la première sélection de site présentée lors de la réunion du 28 Octobre 2002, une seconde phase de recherche a été entreprise. Le site de Sail sous Couzan (identifié récemment par le BRGM suite au montage d'un dossier de demande d'exploitation en eaux) a été présenté en réunion.

La commune de Sail sous Couzan présente de nombreux avantages ou analogies recherchées avec un site de plus grande profondeur:

Aspects scientifiques :

1. La commune est située en contexte granitique strict. Des basaltes ont été repérés sur la carte géologique, mais à quelques km.
2. Il n'y a pas de couverture sédimentaire.
3. L'eau du puits est salée (environ 3 g/l). La chimie indique une eau ayant interagi avec le milieu granitique (eau bicarbonatée, sodique). De plus, l'eau est enrichie en K, comme le granite local. Il n'y a pas d'anomalie en température. L'eau présente un peu de CO_2 .
4. Il existe plusieurs sources à proximité pouvant permettre l'échantillonnage d'eaux ayant éventuellement interagi avec le milieu dans des proportions variées par rapport à l'eau du puits, simulant en quelque sorte un site avec différents puits.
5. D'un point de vue hydrogéologique, la commune est située au pied d'une colline granitique. Les écoulements semblent dirigés vers les puits et sources identifiées en contrebas. Les eaux échantillonnées sont donc probablement exclusivement issues d'un contexte granitique. Le système semble assez local, bien que des failles soient présentes et pourraient favoriser des arrivées d'eaux et que le CO_2 soit d'origine mantellique.

Aspects opérationnels :

1. Lors de la constitution de la demande d'exploitation, Antea a ré-équipé à neuf la tête du puits Brault 3.
2. Le puits a une profondeur d'environ 100 m.
3. L'eau est pompée en continu depuis plusieurs mois afin démontrer la pérennité de la ressource.
4. La mairie est disposée à laisser un accès en échange de toute donnée permettant d'enrichir le dossier de connaissances du site.
5. Un périmètre de protection existe depuis 1908 autour du puits Brault 3.

En conséquence, il a été décidé que le site de Sail sous Couzan constitue un site test adapté pour entreprendre des études hydrogéochimiques à des fins méthodologiques.

3.2 LE SITE DE SAIL SOUS COUZAN

3.2.1 Contexte géologique du monitoring

Le site de Sail sous Couzan est situé dans le complexe granito-migmatitique du Velay-Forez (Gagny et al., 1989), incluant en particulier le Granophyre de Boën-sur-Lignon et le Granite de Cezay (Figures 15 à 18).

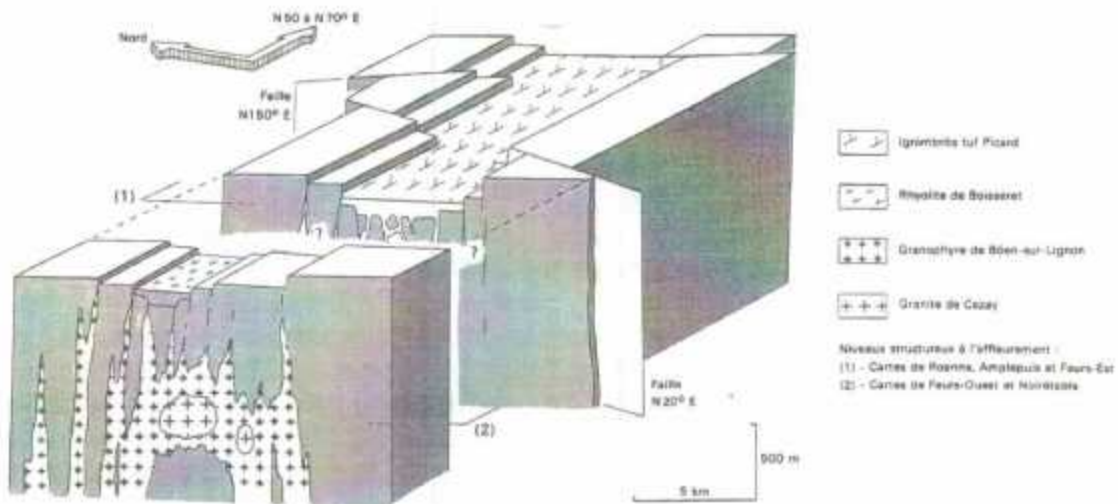


Figure 15 – Schéma des relations structurales proposées entre la gouttière ignimbrétique du tuf Picard, la zone d'épanchement de la rhyolite de Boisseret et le caisson granophyrique de Boën-sur-Lignon : le fossé volcano-tectonique (Gagny et al., 1989)

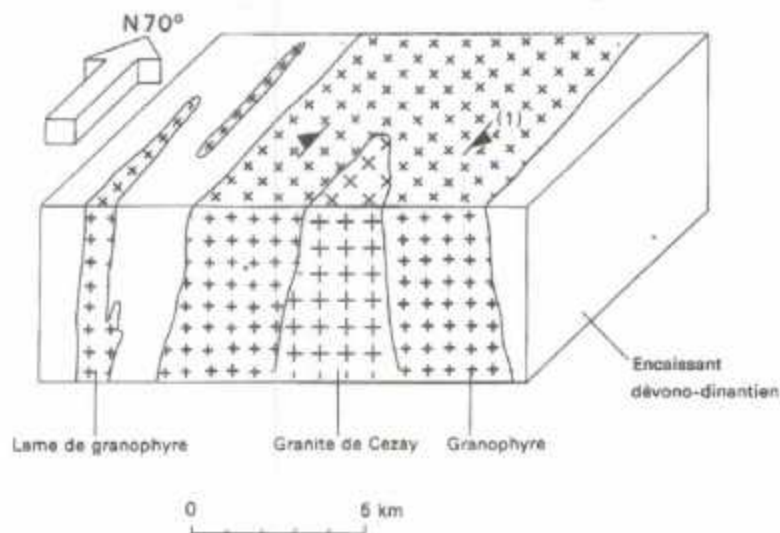


Figure 16 – Schéma de la structure en caisson du granophyre. Le granite de Cezay marque l'axe de cette structure, les fluidalités planaires magmatiques (1) sont parallèles aux parois du caisson (d'après Leistel et Gagny, 1984)

L'étude de pétrologie structurale du Granophyre de Boën-sur-Lignon et du Granite de Cezay (Gagny et al., 1989) a montré que leur mise en place se fait essentiellement dans une structure en caisson d'axe N 50 à N 70°E, à cœur de granite de Cezay (Figure 16).

Ce faciès forme un massif d'environ 100 km². La roche est grise à rose, plus ou moins porphyroïde avec environ 45% de phénocristaux : quartz (10%), feldspath potassique (5%), plagioclase (20%) et biotite (10%). Les minéraux accessoires sont apatite, zircon, et plus rarement allanite. La matrice (jusqu'à 60%) est micropegmatitique, formée d'une association symlématique de quartz, albite et orthose. Cette texture témoigne d'un refroidissement relativement rapide d'un magma granitique hypovolcanique. Le chimisme de ces deux faciès est identique, marquant une composition granitique riche en K₂O.

3.2.2 Localisation du monitoring

Le site est le puits **"Brault 3 nouveau"** (ex-Château, ex- Brault n°2) de Sail sous Couzan (Loire; X=727.08; Y=2082.74; Z=450 m; n°BSS0696/5X/0078). Cette commune a déposé une demande d'exploitation de la ressource et entrepris une restauration du puits principal situé dans l'ancienne usine (fig. 19). Le puits a une profondeur d'environ 100 m et sa tête (fig. 20), ré-équipée à neuf récemment, se trouve dans un local fermé et équipé (table, électricité...). L'eau est pompée en continu depuis plusieurs mois afin de démontrer la pérennité de la ressource. Un périmètre de protection existe depuis 1908 autour du puits Brault 3.



Figure 19 - Vue générale de l'ancienne usine d'exploitation de la source BRAULT "eau vivante des Monts du Forez - COUZAN BRAULT" déclaré d'intérêt public le 22 avril 1908.

La mairie s'est proposée de faciliter l'accès au puits ainsi que sur les différents autres ouvrages non-réhabilités en échange de toute donnée permettant d'enrichir le dossier de connaissances du site et de ses ressources en eaux minérales.

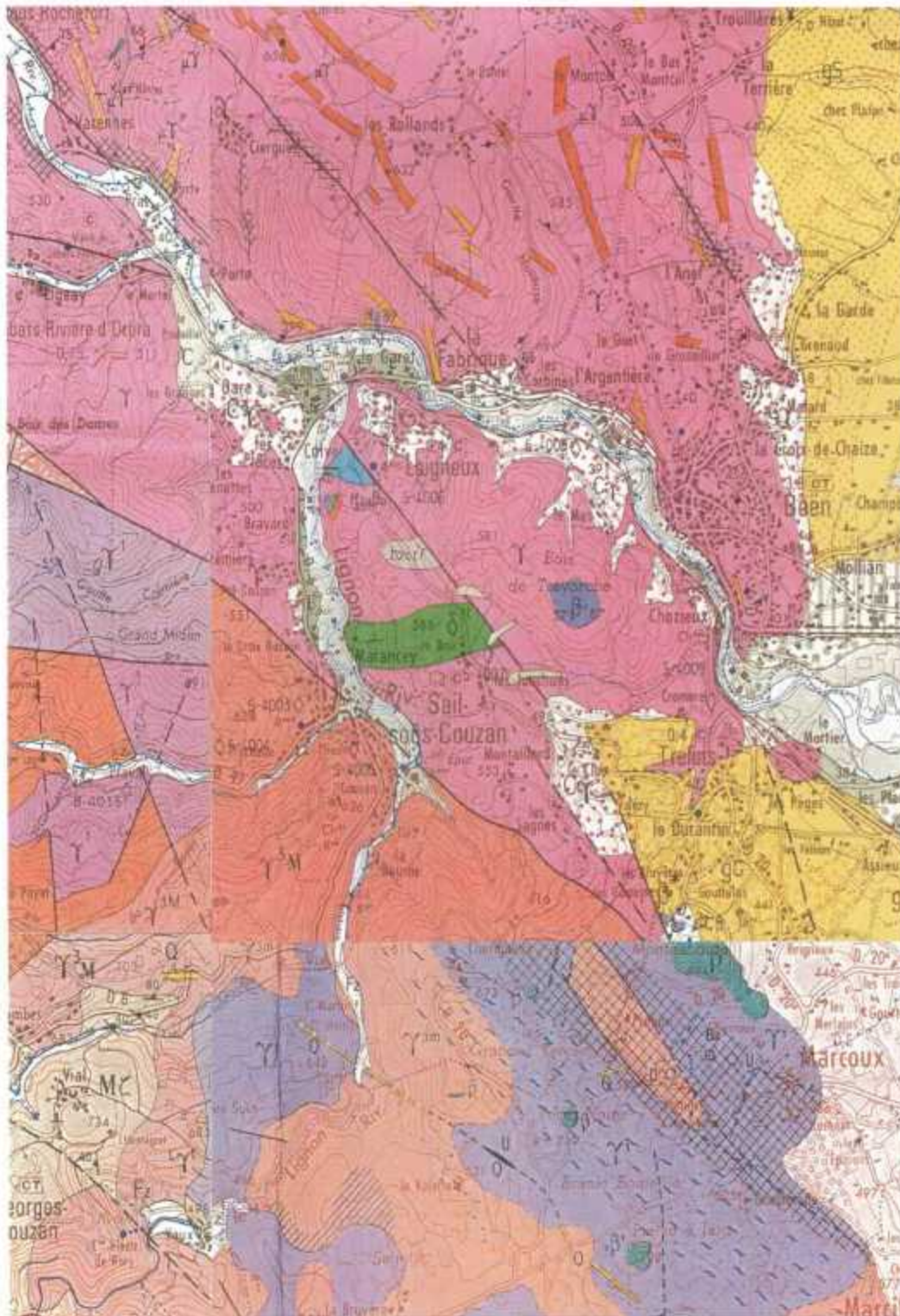


Figure 17 - Carte géologique régionale de Sail sous Couzan - Mozaïque composée à partir des feuilles (1/50.000) de FEURS, MONTBRISSON, AMBERT et NOIRETABLE. γ^{3M} : complexe granito-migmatitique du Velay-Forez ; γ : granophyre de Boën ; β : volcanisme tertiaire sur socle ; δ^1 : schistes amphibolitiques de Sail sous Couzan

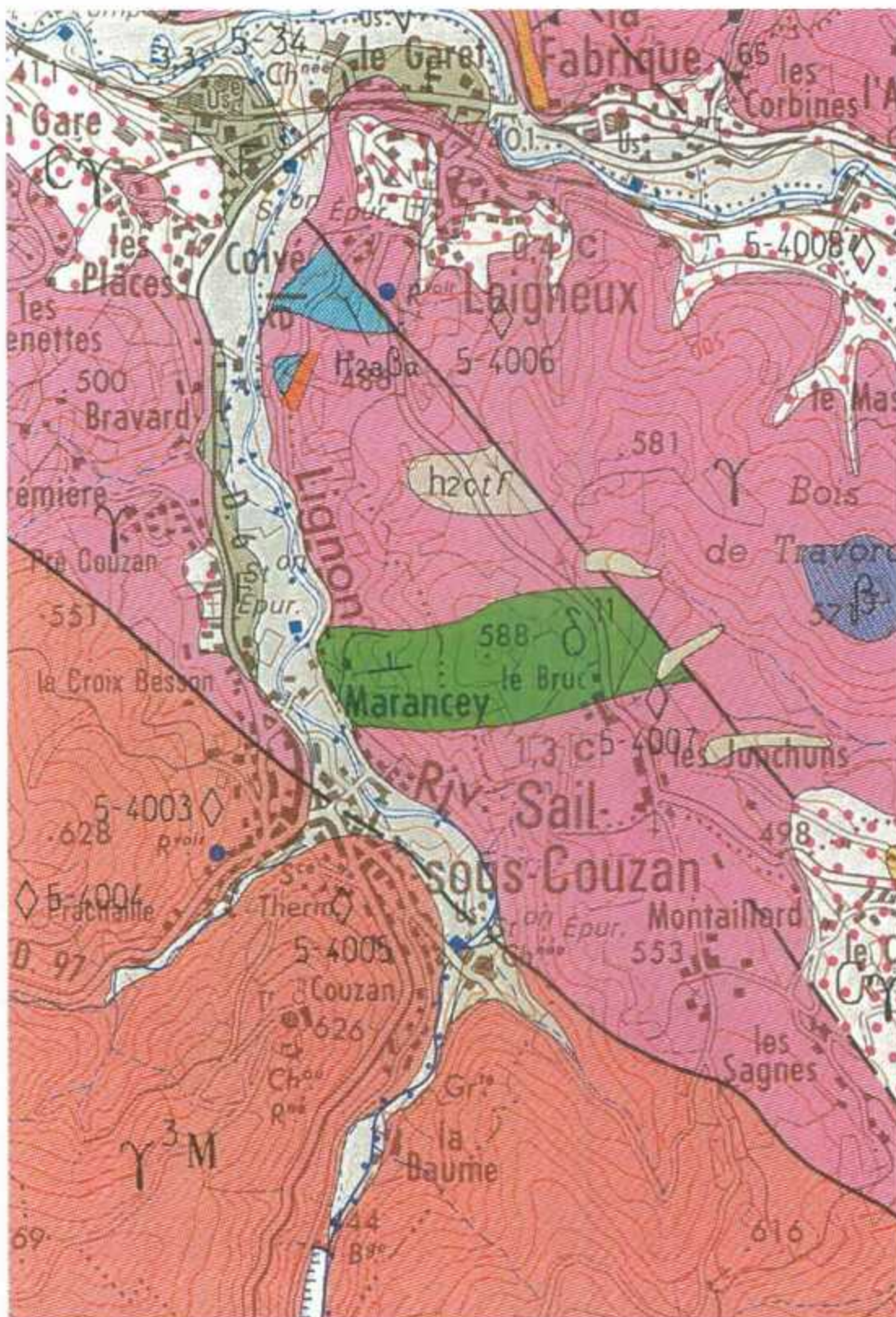


Figure 18 - Carte géologique locale de Sail-sous-Couzan - extrait de la feuille (1/50.000) de FEURS. γ^{3M} : complexe granito-migmatitique du Velay-Forez ; γ : granophyre de Boën ; β : volcanisme tertiaire sur socle ; δ : schistes amphibolitiques de Sail sous Couzan.



Figure 20 - Tête du puits "Brault 3 nouveau" (ex-Château, ex- Brault n°2) de Sail sous Couzan et piquage d'échantillonnage sur le pompage en continu.

Durée du monitoring : la période d'échantillonnage, répartie sur 18 mois, est destinée à recouvrir une éventuelle variabilité hydrogéochimique liée à l'alternance de périodes de recharge et de période d'étiage des eaux de surface. Cette période sera a priori comprise entre février 2003 et juin 2004.

Périodicité du monitoring : l'échantillonnage mensuel a lieu au cours de la 2^{ème} semaine de chaque mois. Sa date, idéalement située vers le 12, est fixée en début de chaque mois en fonction des disponibilités du BRGM (1 homme-jour par mission d'échantillonnage) et de la Mairie de Sail sous Couzan (travail sous contrôle du fontainier municipal).

3.2.3 Composition du monitoring

La prise de l'ensemble des échantillons spécifiquement conditionnés par type d'analyse s'effectue sur une base mensuelle. Les mesures physico-chimiques systématiques incluent : Q, T°, pH, Eh, conductivité, O₂ dissous, alcalinité (Fig. 21).

Analyses réalisées au pas mensuel :

- Chimie de TYPE CA (31 éléments)
- Rapports isotopiques ¹⁸O/¹⁶O et D/H de l'eau par spectrométrie source gazeuse
- Terres rares et éléments traces (Ag, Al, As, B, Ba, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Li, Mn, Ni, Pb, Sr, Zn, Rb, U, Th, V, Zr, Br) par ICP-MS
- Rapport isotopique ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr de l'eau par TIMS
- Rapport isotopique ¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd de l'eau par TIMS
- Rapport isotopique ¹¹B/¹⁰B de l'eau par TIMS



Figure 21 - Echantillonnage en sortie du piquage sur pompage du puits "Brault 3 nouveau"

Analyses réalisées au pas trimestriel (les analyses par ICP-MS-MC NEPTUNE sont mentionnés sous réserve de l'avancement de leur mise au point au Service ANA)

- Rapport isotopique $^7\text{Li}/^6\text{Li}$ de l'eau par ICP-MS-MC NEPTUNE
- Rapport isotopique $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ et $^{234}\text{U}/^{230}\text{Th}$ de l'eau par ICP-MS-MC NEPTUNE
- Rapport isotopique $^{35}\text{Cl}/^{37}\text{Cl}$ de l'eau par spectrométrie source gazeuse

Analyses réalisées au pas semestriel :

- Rapport isotopique $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ des sulfates dissous de l'eau par spectrométrie source gazeuse
- Rapport isotopique $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ des sulfates dissous de l'eau par spectrométrie source gazeuse
- Mesure de l'activité du Tritium de l'eau par comptage après enrichissement
- Mesure de l'activité du ^{14}C ITD par AMS
- Mesure du ^{13}C ITD par spectrométrie source gazeuse
- Analyse des Gaz Libres et des Gaz Dissous

Analyses réalisées au pas annuel :

- Rapport isotopique (Chimie, Terres rares et éléments traces, $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ et D/H, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) sur quelques sources situées à proximité et pouvant permettre l'échantillonnage d'eaux ayant éventuellement interagi avec le milieu dans des proportions variées par rapport à l'eau du puits, simulant en quelque sorte un site avec différents puits. L'échantillonnage des puits « Astrée », « Fonfort », « Gatier » et « Brault 2 » représentant d'anciennes résurgences de la ressource principale (Fig. 22), a été complété par la source de « La Baume », ressource secondaire localisée à proximité de la rivière du Lignon, et du « Chorsin », 15 km à l'ouest de la commune de Sail (Fig. 23).
- Afin de pouvoir identifier d'éventuelles proportions de mélange entre la ressource minérale et les eaux de surface, l'échantillonnage a été étendu au captage amont de « St Just », considéré comme représentatif de l'impluvium du

bassin hydrologique, au captage aval « des Places », au puits « *Manu* » représentatif de la nappe des eaux superficielles, ainsi qu'à la rivière du Lignon au niveau des sources de « *La Baume* » (Fig. 23).

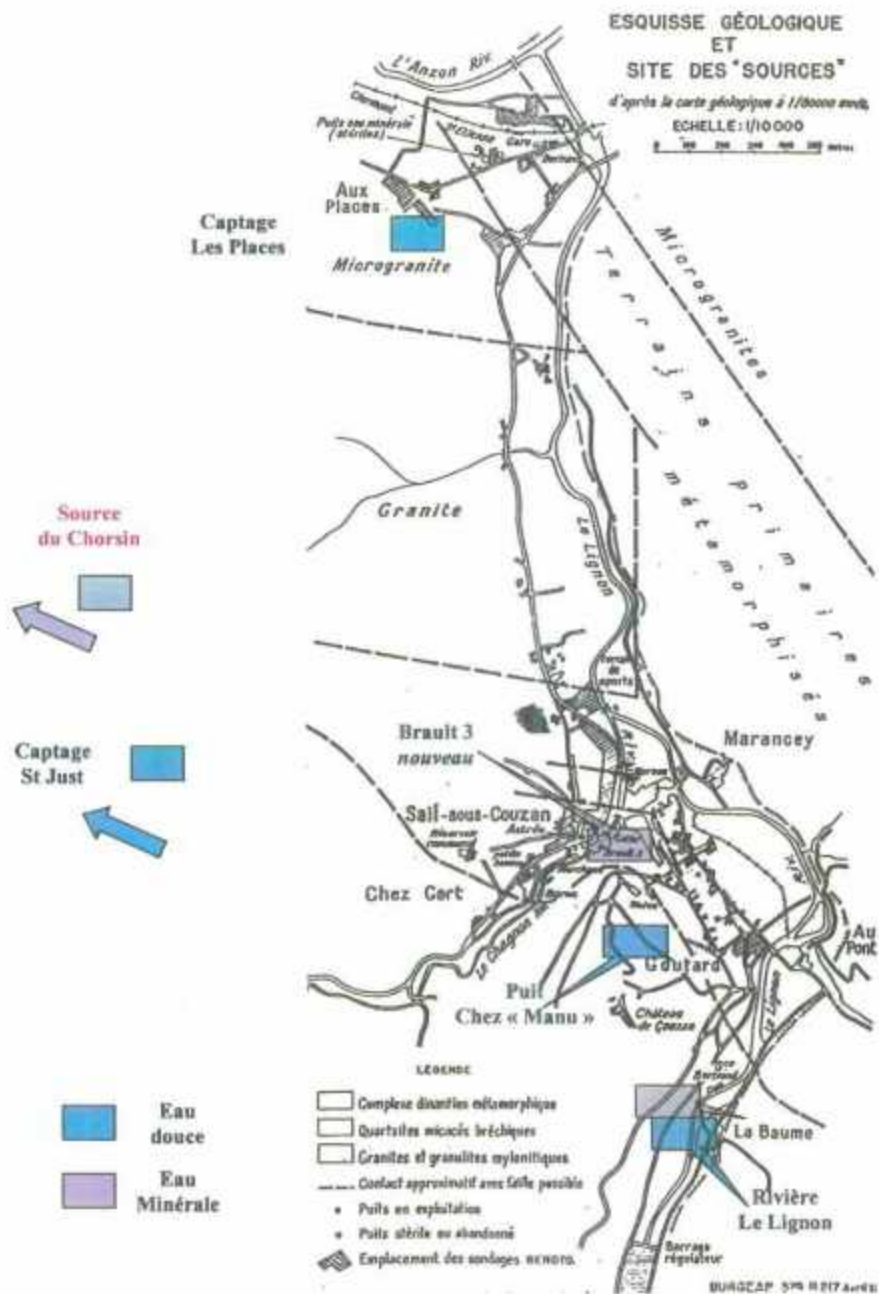


Figure 23 – Localisation des échantillonnages complémentaires (sources minérales et eaux de surface) situés à l'extérieur du périmètre de protection du puits Brault n°3

3.3 RESULTATS ET PREMIERES TENDANCES DU MONITORING

3.3.1 Diagraphies multiparamètres de puits situés dans le périmètre de protection

La méthodologie utilisée repose sur les mesures des paramètres physico-chimiques T°, Cond., pH, Eh et O₂ dissous, dans toute la colonne d'eau du forage et/ou de la source, au moyen d'une sonde multiparamètres. Ces profils, nommés diagraphies, permettent une première visualisation des eaux en fonction de la profondeur et une identification des éventuelles stratifications de la colonne d'eau.

La sonde utilisée pour les monitorings des sources est une OCEAN SEVEN 320 CTD multiparamètres de la société Idronaut (www.idronaut.it). Cette sonde travaille avec une résolution de 24-bit via un interface RS232C et un système de télémétrie de 100m. L'ensemble des capteurs réponds sur des pas de temps très courts de l'ordre de 50 millisecondes pour les paramètres physiques (Conductivité, température) avec une vitesse de remontée de 1 m/s et de 3 secondes pour les paramètres chimiques (pH, Eh, Oxygène dissous), voir le schéma XX et le tableau XX. Les données sont stockés par l'intermédiaire du logiciel REDAS (REmote DAta Software) conçus pour une acquisition en temps réels.

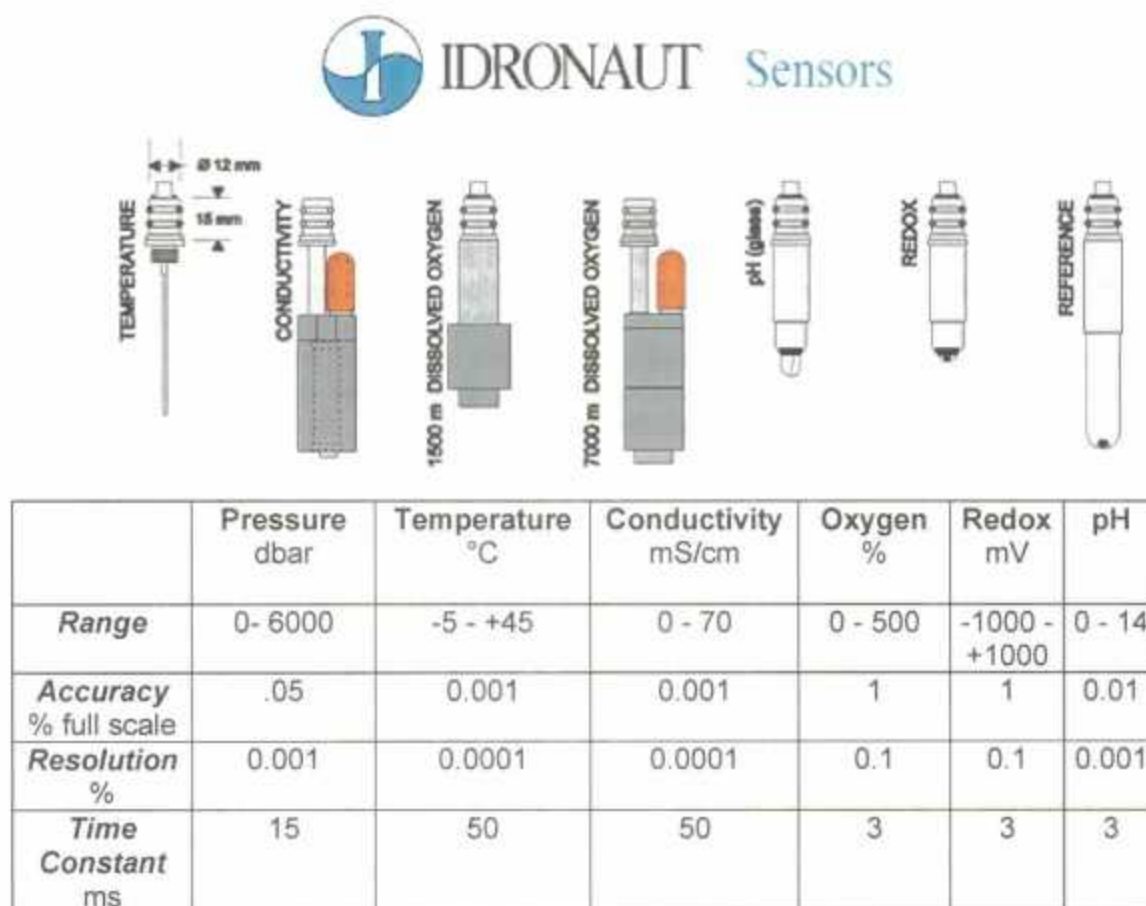


Figure 24 – Caractéristiques techniques des sondes multiparamètres Idronaut

Dans chacun des puits Brault 2, Gatier et Astrée une diagraphie a été réalisée afin d'identifier les éventuelles stratifications de chaque colonne d'eau et ainsi définir l'homogénéité des tranches d'eau.

Les figures 25 à 27 illustrent les phases du monitoring des sources. Une première investigation a été menée afin de déterminer la profondeur du puits et la tranche d'eau à explorer. Sur les sources Brault 2 et Gatier, une tranche d'eau de 14 mètres a été explorée ; sur Astrée, la tranche d'eau est de 9 mètres.

Les résultats des paramètres physiques montrent :

- sur **Brault 2**, la température de l'eau diminue depuis 13°C en surface jusqu'à 10 °C à 6 mètres. La valeur de la température se stabilise ensuite à 10°C. La conductivité de l'eau diminue légèrement entre la surface et 1 mètre pour se stabiliser aux alentours de 725 mS/cm.
- sur **Gatier**, la température montre une évolution similaire à celle de la source Brault 2 sauf que la valeur de départ est plus élevée (16.5°C) et la valeur d'arrivée également (12°C). La profondeur de stabilisation de la température est également à 6 mètres. La conductivité, bruitée, montre de très faibles variations le long de la tranche d'eau explorée, aux environs de 506 mS/cm.
- Sur **Astrée**, la température suit la même courbe que sur Gatier hormis la profondeur de stabilisation qui est à 8 mètres. La conductivité est plus élevée que sur les deux sources précédentes et augmente avec la profondeur pour atteindre 2200 mS/cm.

Les résultats des paramètres chimiques montrent :

- sur **Brault 2**, le pH montre un pic important près de la surface, pouvant être relié à de l'interaction eau-ciment (valeur maximale de 8.84). Depuis 2 mètres jusqu'à 14 mètres, le pH varie peu entre 8.72 et 8.76. Toutefois ces valeurs sont très élevées pour ce type d'eau minéralisée et conforte l'hypothèse d'interaction eau-ciment. Le potentiel redox Eh diminue progressivement entre la surface et 8 mètres pour se stabiliser à 520 mv. L'oxygène dissous montre un pic près de la surface et se stabilise ensuite vers 20-25% reflétant un milieu assez confiné avec peu de renouvellement.
- sur **Gatier**, le pH montre une augmentation importante depuis la valeur en surface (8.4) jusqu'à la valeur maximale de 9.2 atteinte à la profondeur de 6 mètres et qui reste inchangée jusqu'à 14 mètres. Les valeurs élevées et l'augmentation avec la profondeur conforte l'hypothèse d'interaction eau-ciment. Le potentiel redox Eh diminue progressivement entre la surface et 2 mètres pour se stabiliser à 450 mv. L'oxygène dissous montre une diminution dans le premier mètre puis une rupture de la mesure ; ce paramètre ne peut donc être pris en compte.
- Sur **Astrée**, le pH montre une augmentation depuis la valeur en surface (8.3) jusqu'à la valeur maximale de 8.4 atteinte à la profondeur de 9. Le potentiel redox Eh diminue depuis la valeur en surface (430 mv) jusqu'à 340 mv à 9 mètres. L'oxygène dissous montre une diminution dans le premier mètre puis une rupture de la mesure ; ce paramètre ne peut donc être pris en compte.

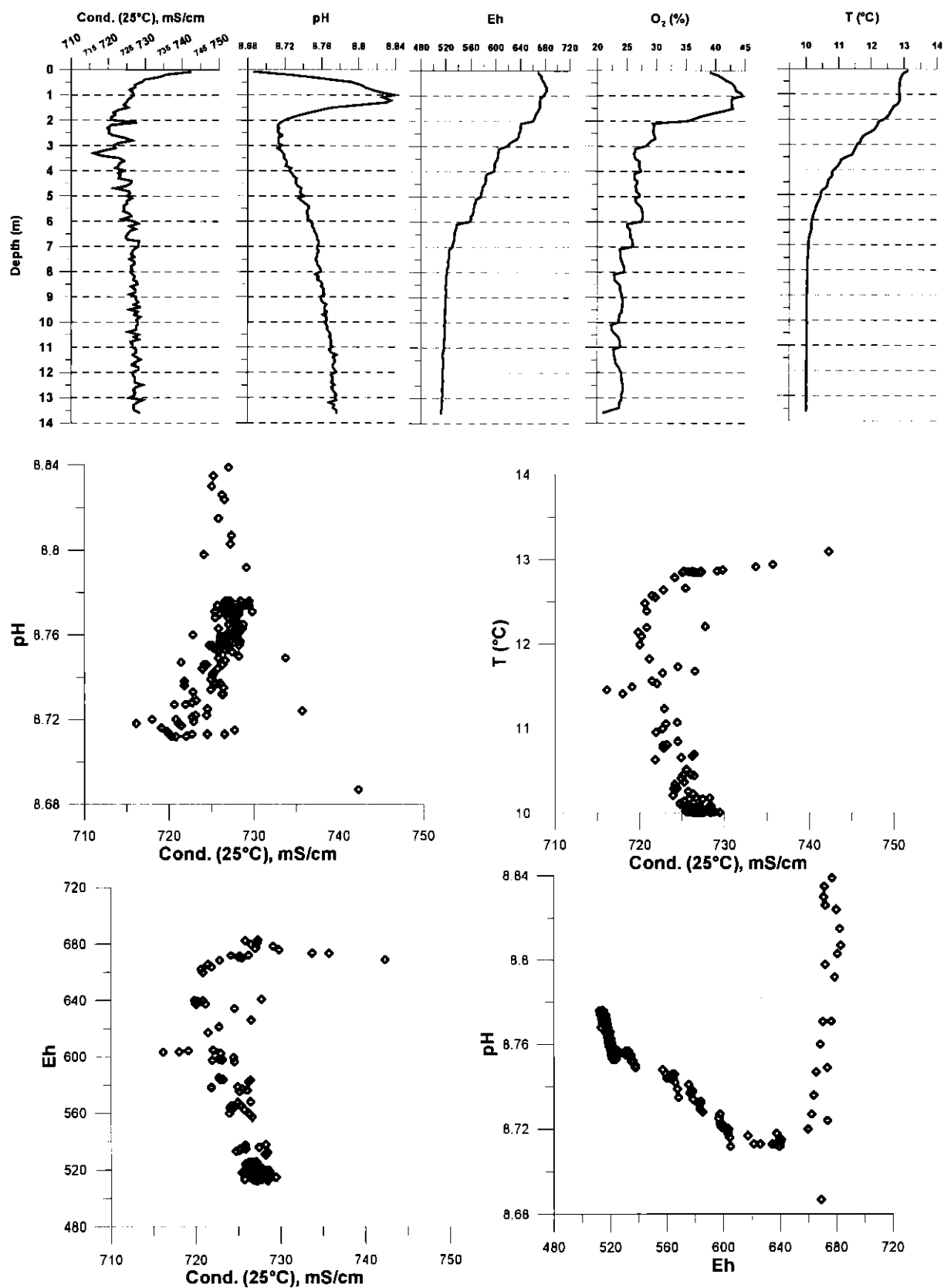


Figure 25 - Diagraphie multiparamètres du puits Brault 2 (24.09.2003)

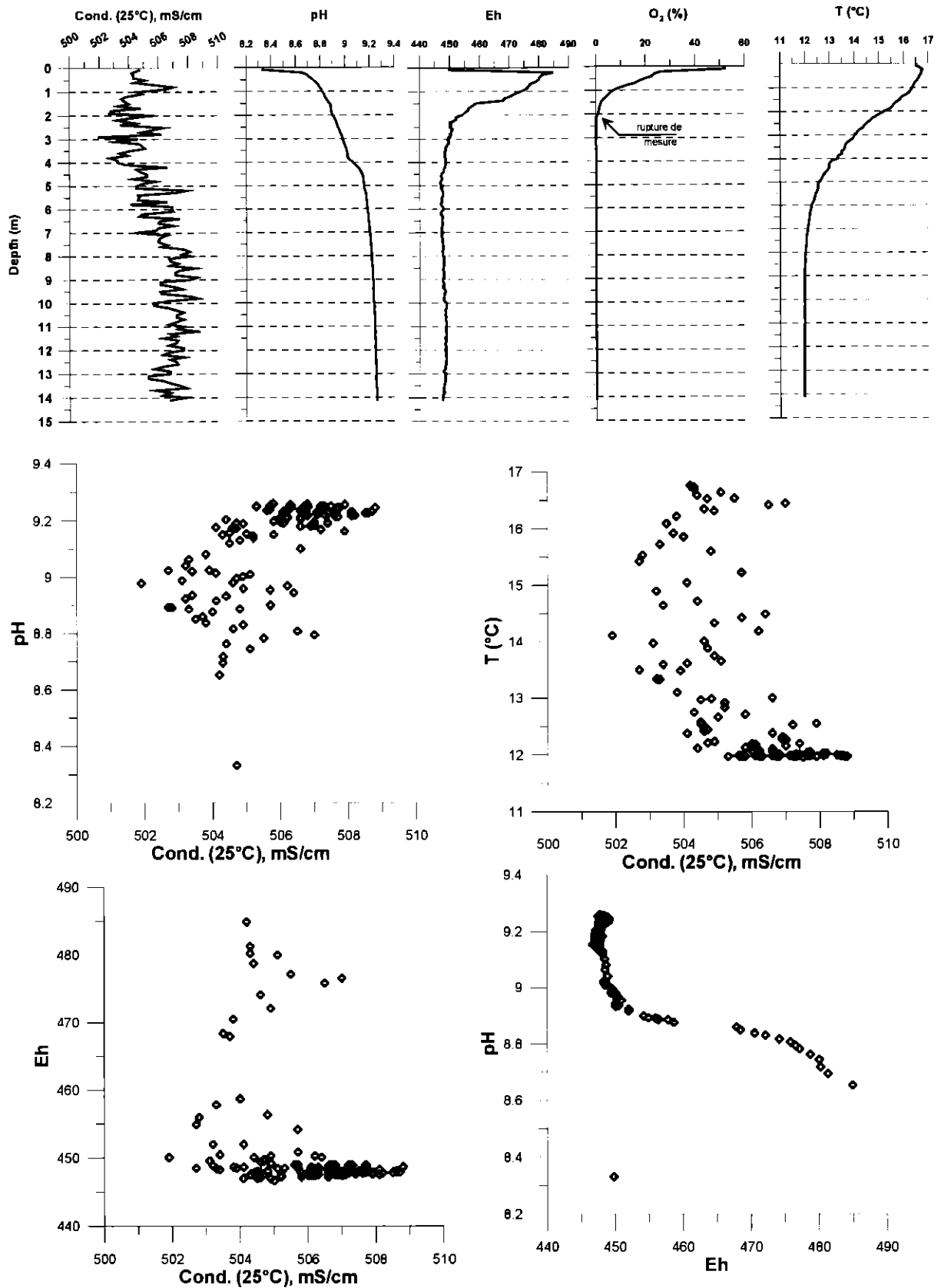


Figure 26 - Diagraphie multiparamètres du puits Gatier (24.09.2003)

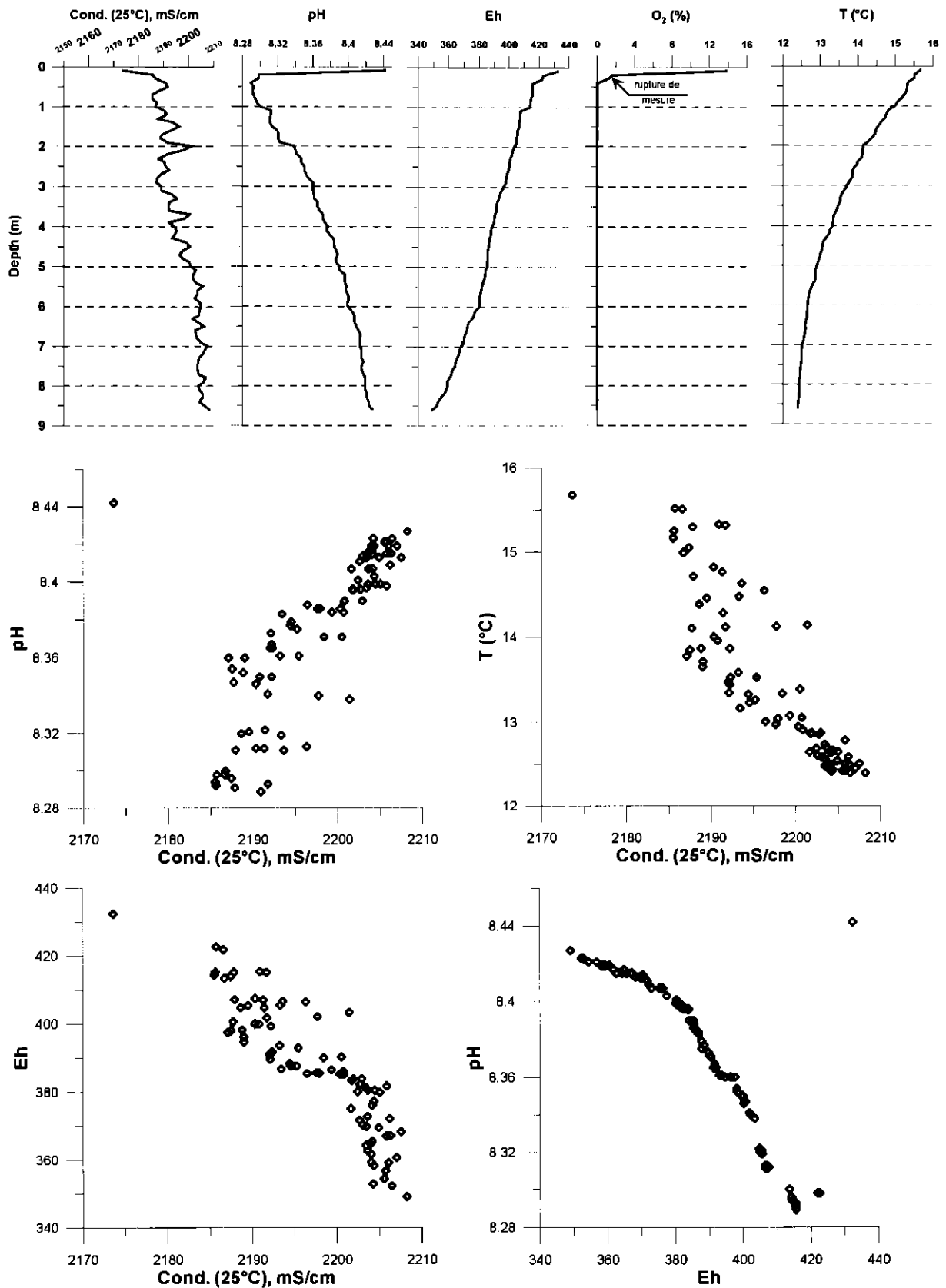


Figure 27 - Diagraphie multiparamètres du puits Astrée (24.09.2003)

3.3.2 Monitoring du puits "Brault 3 nouveau"

Débuté en février 2003, le monitoring des eaux minérales du site de Sail sous Couzan, comprends actuellement 13 échantillons. Eu égard à leur périodicité d'échantillonnage et à leur complexité de réalisation, les différentes analyses programmées n'ont pas le même niveau d'acquisition mais permettent de dégager des tendances. A titre de comparaison, deux analyses historiques et limitées en terme d'éléments étudiés, sont disponibles : LNEHT1988 (Carmes et al, 1998) et BRGM1994 (Berthier et Duboeuf, 1994). On trouvera, par ailleurs, l'historique de l'exploitation des eaux minérales de la commune de Sail sous Couzan ainsi qu'une coupe technique et géologique du puits Brault 3, dans le rapport de Duboeuf et Eberentz (1989).

La figure 28 présente l'évolution des paramètres physico-chimiques (pH, T, C, Eh) du puits « Brault 3 nouveau » sur les premiers mois du monitoring. La température, après des valeurs hivernales conformes aux valeurs historiques, augmente au cours de l'été de façon significative par rapport à l'incertitude de la mesure, pour se stabiliser en fin d'année sur une valeur attendue proche de 13.5°C. Le cycle climatique ne devant pas avoir d'incidence sur la température d'eaux profondes, cette variation sera interprétée en fin de monitoring. Les variations du pH ne sont pas significatives à ± 0.1 unités pH. Les mesures de conductivité sont significativement plus élevées que les valeurs historiques sans pour autant montrer de tendance particulière. Les valeurs du Eh, à une exception près, sont stables.

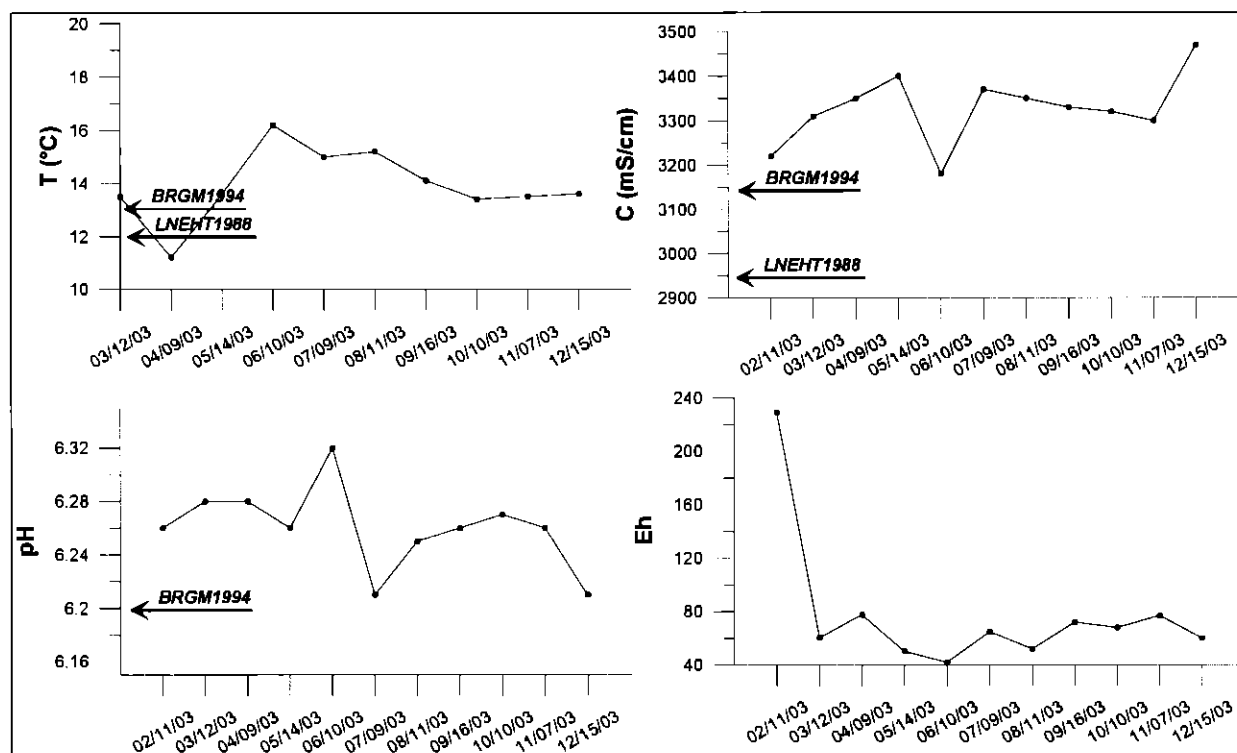


Figure 28 – Evolution de paramètres physico-chimiques (pH, T, C, Eh) du puits « Brault 3 nouveau »

La figure 29 présente l'évolution de paramètres chimiques (Cl, Na, Ca, K, Mg, SO₄, SiO₂, HCO₃) du puits « Brault 3 nouveau » sur les premiers mois du monitoring. La plupart des majeurs sont affectés par des variations de teneurs peu significatives par

rapport à l'incertitude de la mesure (de l'ordre de 10%) et comparables aux valeurs historiques, notamment le chlore. Certains éléments (Ca, Mg, SiO₂) montrent, toutefois, une tendance à la baisse qui devra être interprétée en fin de monitoring.

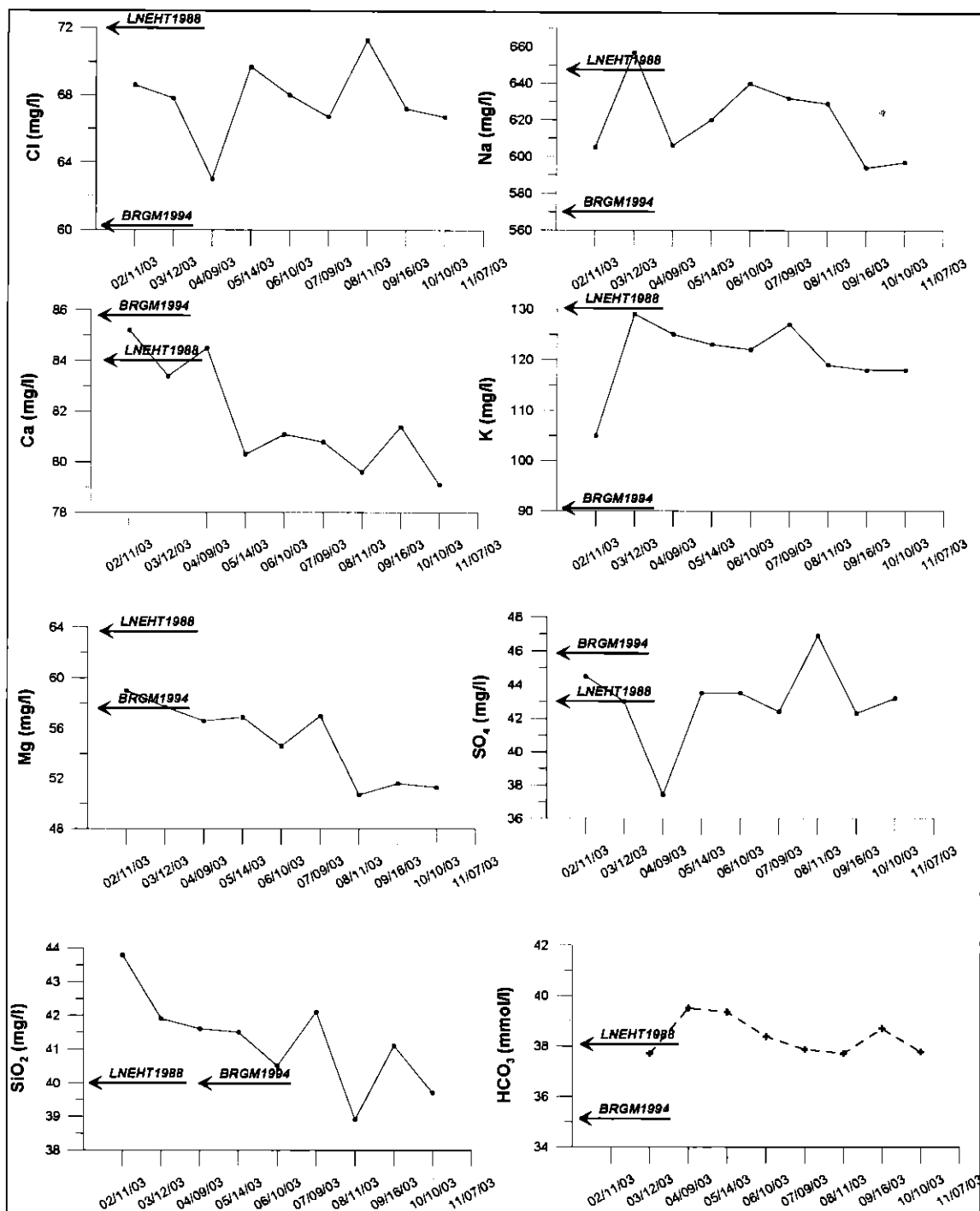


Figure 29 – Evolution de paramètres chimiques (Cl, Na, Ca, K, Mg, SO₄, SiO₂, HCO₃) du puits « Brault 3 nouveau »

La figure 30 présente l'évolution d'un autre groupe de paramètres chimiques (Li, F, Br, Fe, Sr, B) du puits « Brault 3 nouveau » sur les premiers mois du monitoring. Ces éléments présentent des variations de teneurs significatives par rapport à l'incertitude de la mesure (de l'ordre de 10%) et caractérisées par des évolutions tendancielle qui devront être interprétées en fin de monitoring. Le brome, notamment, présente une brusque augmentation de teneur qui n'est pas enregistrée par l'évolution du chlorure (fig. 29).

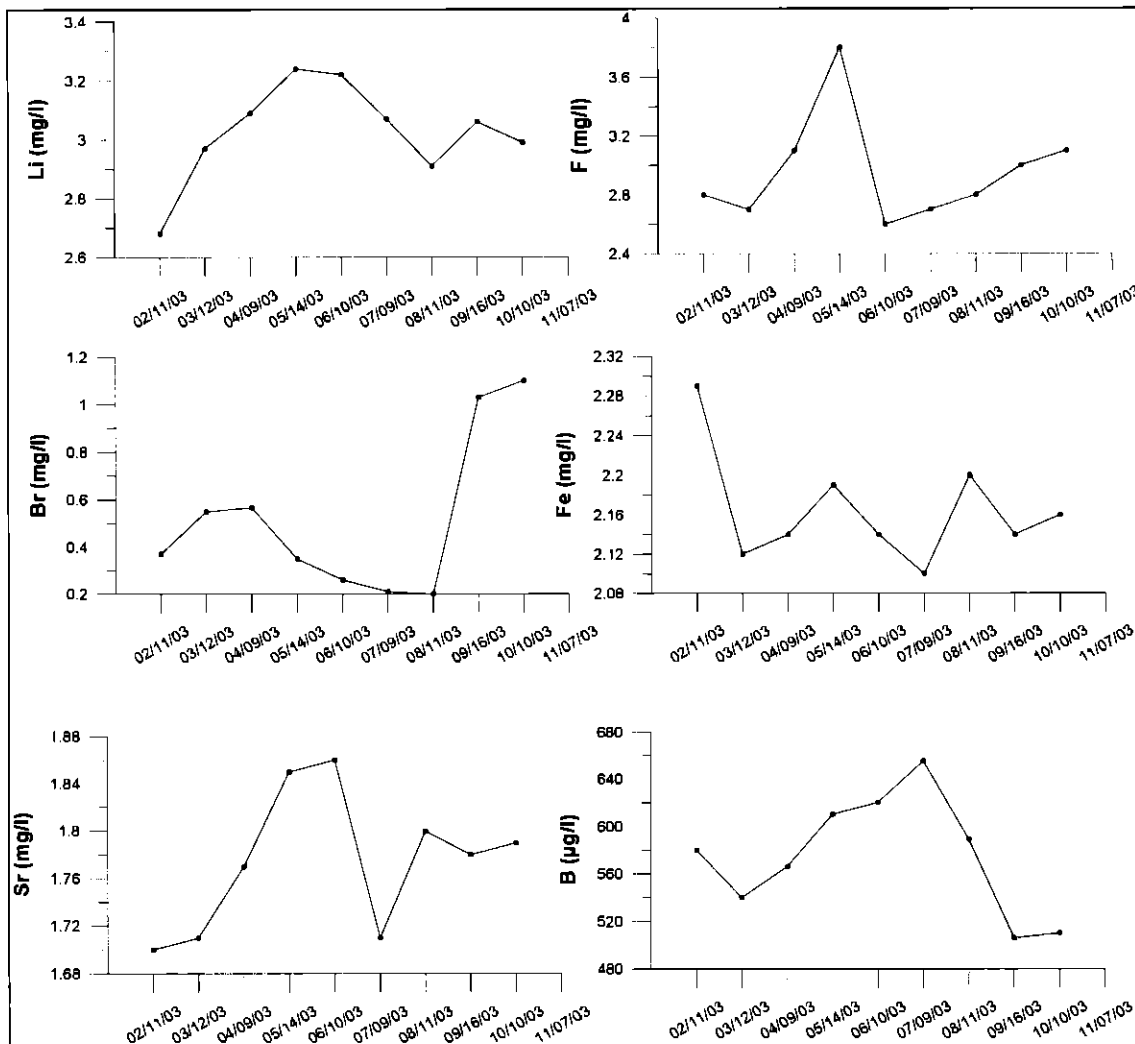


Figure 30 – Evolution de paramètres chimiques (Li, F, Br, Fe, Sr, B) du puits « Brault 3 nouveau »

La figure 31 présente l'évolution de rapports isotopiques ($^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$, D/H, $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$, $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$) du puits « Brault 3 nouveau » sur les premiers mois du monitoring. Les isotopes stables de la molécule d'eau fluctuent faiblement mais de façon significative par rapport à l'incertitude de la mesure (0.1‰ pour l'oxygène et 0.8‰ pour le deutérium) sans que l'on puisse, en l'état, relier ces variations à des facteurs hydroclimatiques. Les autres rapports isotopiques varient également de façon significative et l'importance de ces variations devra être estimée par rapport aux valeurs des termes de mélanges potentiels (eaux minérales et eaux de surface).

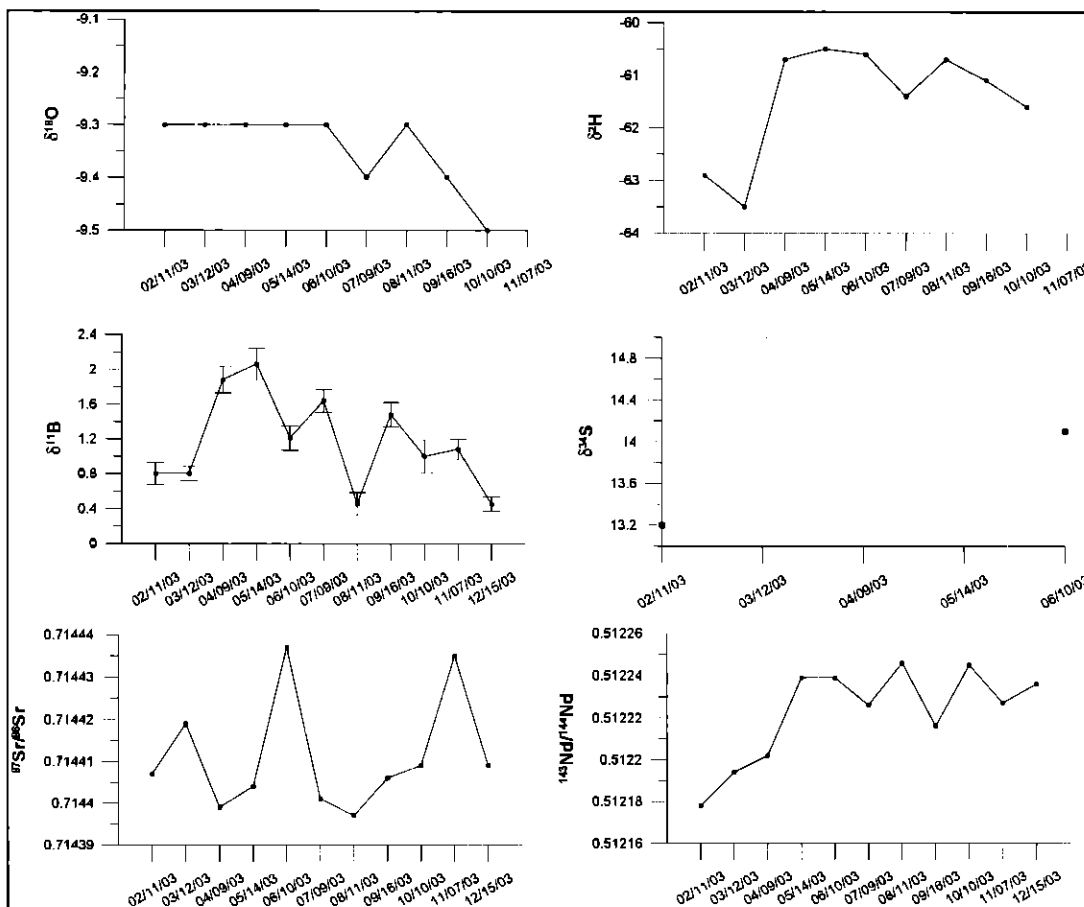


Figure 31 – Evolution de rapports isotopiques ($^{18}O/^{16}O$, D/H, $^{11}B/^{10}B$, $^{34}S/^{32}S$, $^{87}Sr/^{86}Sr$, $^{143}Nd/^{144}Nd$) du puits « Brault 3 nouveau »

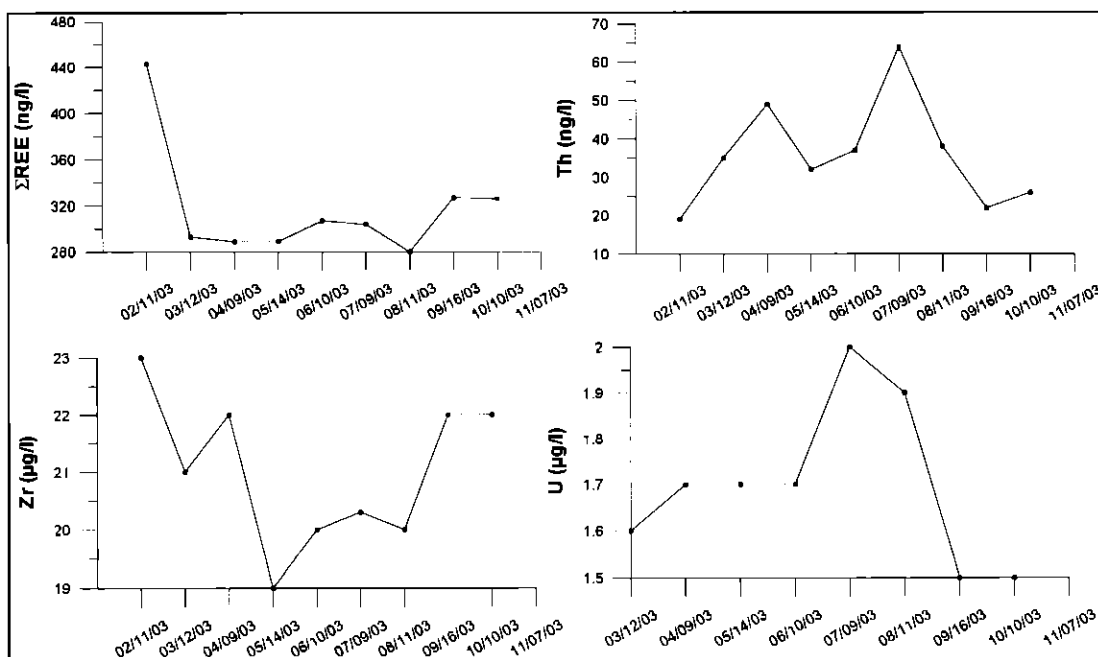


Figure 32 – Evolution de paramètres chimiques (ΣREE , Th, Zr, U) du puits « Brault 3 nouveau »

La figure 32 présente l'évolution de paramètres chimiques (somme des Terres rares Σ REE, Th, Zr, U) du puits « Brault 3 nouveau » sur les premiers mois du monitoring. La plupart des éléments traces sont affectés par des variations de teneurs significatives par rapport à l'incertitude de la mesure (de l'ordre de 5%). A nouveau, des interprétations factuelles ne pourront être proposées qu'en fin de monitoring, certains éléments très peu solubles (Th, Zr) ayant des évolutions tendancielle inverses.

Le monitoring a été conçu pour couvrir largement un cycle hydroclimatique complet qui seul peut permettre d'apprécier l'influence potentielle de contamination de la ressource profonde par des eaux de surface. De ce point de vue, le cycle 2004-2005, marqué par des situations extrêmes (fig. 33), devrait avoir valeur de test.

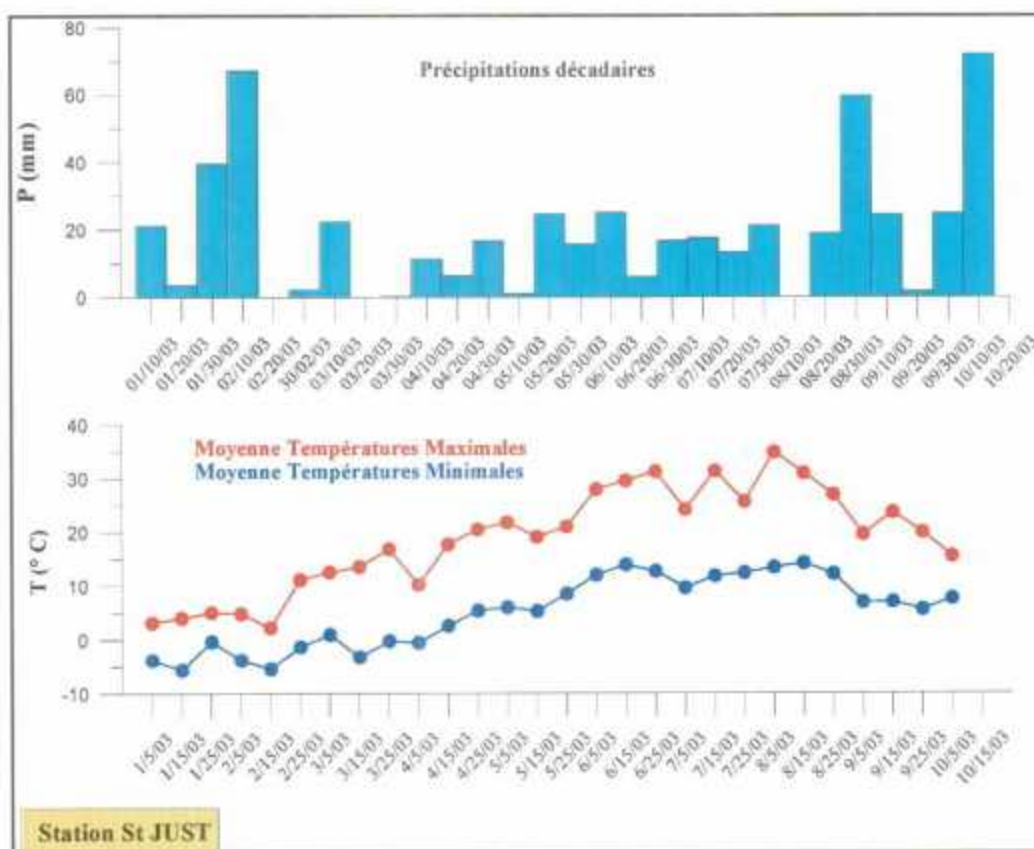


Figure 33 – Chronogrammes de quelques paramètres hydroclimatiques du cycle 2004-2005 à la station St Just, considérée comme représentative de l'impluvium de la zone étudiée

4. Conclusions

Cette étude a été réalisée dans le cadre du projet de recherche en partenariat PALEOHYD II : Paléohydrologie et géoprospective : modèles conceptuels et processus d'acquisition de la chimie des eaux dans les massifs granitiques. Les résultats présentés concernent deux axes principaux.

Etat des connaissances disponibles sur la variabilité hydrogéochimique des massifs granitiques

La tâche d'acquisition et de traitement des données bibliographiques sur la variabilité hydrogéochimique des massifs granitiques en fonction de différents contextes géodynamiques et hydroclimatiques a permis, dans un premier temps, la réalisation d'une base de données. Celle-ci regroupe des informations sur la composition physico-chimique des eaux souterraines ainsi que sur la localisation géographique des échantillons et la lithologie des roches encaissantes. Plus de 3000 séries de données ont été saisies.

Les séries de données sont plus ou moins bien renseignées. Dans la majorité des cas, seule la composition en éléments majeurs de l'eau est disponible. Plusieurs analyses peuvent avoir été réalisées au même point à des dates différentes. Le formalisme des différents paramètres renseignés (Roches, Référence, Date, Site de prélèvement, Echantillon, Type d'eau, Paramètres de localisation de l'échantillon, Paramètres physico-chimiques de l'eau, Isotopes, Eléments majeurs, Eléments traces et infra-traces, Paramètres de contrôle) facilite le traitement de cet ensemble de données.

La **typologie** des eaux souterraines localisées dans les milieux cristallins permet d'avoir une vue d'ensemble, en terme de problèmes non résolus, avant d'envisager des hypothèses, en terme de processus et/ou de liens de causalité. Les eaux souterraines sont majoritairement des eaux dont les anions principaux sont Cl et HCO₃. Dans de très rares cas, SO₄ est l'ion dominant.

Les eaux hydrogéo-calciques et sulfato-calciques ont les gammes de salinité les plus restreintes et les plus basses (< 3.6 g/l). Les eaux sulfatées sodiques peuvent atteindre des salinités un peu plus élevées, jusqu'à 5 g/l et les eaux hydrogéo-carbonées sodiques jusqu'à 9.5 g/l. Au-delà, toutes les eaux sont chlorurées, sodiques ou calciques, mais alors que les eaux chlorurées sodiques sont représentées dans toutes les classes de TDS, les eaux chlorurées calciques n'ont jamais un TDS inférieur à 1.8 g/l. Les eaux de type Ca-Cl sont les eaux dominantes dans les eaux hypersalées mais ces eaux ne sont pas restreintes aux seules roches cristallines acides et se trouvent également dans des roches sédimentaires.

Il existe une variabilité des types d'eaux dominants en fonction de leur localisation géographique. Toutefois, les eaux très salées de type Ca-Cl et Na-Cl se trouvent dans les roches cristallines les plus anciennes (boucliers canadien, fennoscandien, ukrainien et Antarctique) à l'exception des eaux provenant des forages KTB d'Allemagne et de Soultz dans les Vosges.

Des eaux de type sulfaté, hydrogénocarboné ou chloruré ont été identifiées à plus de 1000 m de profondeur. Lorsqu'il existe une séquence de types d'eaux, elle suit le modèle suivant : des eaux peu profondes et peu salées de type Ca-HCO₃, puis des eaux de type Na-HCO₃ plus salées ainsi que des sulfatées, calciques ou sodiques, et enfin des eaux chlorurées, sodique ou calciques.

Monitoring, à l'échelle d'un cycle annuel, de la variabilité hydrogéochimique d'un forage en contexte granitique français

Cette tâche consiste à monitorer sur une période de 18 mois les eaux souterraines d'un site peu ou pas perturbé afin d'obtenir les ordres de grandeur de ces variations et leur éventuel couplage avec les eaux de surface. Le but recherché est d'évaluer dans le temps, la variabilité des paramètres physico-chimiques, ainsi que l'influence des eaux de recharge sur la composition chimique globale de l'eau échantillonnée en profondeur.

Dans ce cadre, le site de Sail sous Couzan (Loire) a été sélectionné car il présente de nombreux avantages ou analogies recherchées avec un site de plus grande profondeur : (1) les eaux profondes doivent être le reflet d'interactions relativement longues avec l'encaissant granitique, afin de disposer d'un système potentiellement sous l'effet de la recharge, donc à deux pôles d'eaux au minimum ; (2) le puits d'une profondeur de 100 m, a été ré-équipé à neuf en 1998 par Antea en vue de son exploitation par la Commune. Par ailleurs, le BRGM a obtenu l'accord de la Mairie, qui facilite l'accès à ses installations pour cette étude.

Débuté en février 2003, le monitoring des eaux minérales du site de Sail sous Couzan, comprends actuellement 13 échantillons. Les différentes analyses programmées n'ont pas le même niveau d'acquisition, compte tenu de leur périodicité d'échantillonnage et de leur complexité de réalisation, mais permettent de dégager des tendances. Sur les premiers mois du monitoring, de nombreux paramètres physico-chimiques, chimiques et isotopiques sont affectés de variations faibles mais significatives par rapport à l'incertitude de la mesure. Les interprétations proposées en fin de monitoring prendront en compte la totalité des échantillons programmés ainsi que le contexte hydrologique local (eaux minérales et eaux de surface) pour lequel une série de prélèvement a été effectué.

Le monitoring a été conçu pour couvrir largement un cycle hydroclimatique complet qui seul peut permettre d'apprécier l'influence potentielle de contamination de la ressource profonde par des eaux de surface. De ce point de vue, le cycle 2004-2005, marqué par des situations extrêmes, devrait avoir valeur de test.

Bibliographie

Aitken J.D. 1991. Two late Proterozoic glaciations Mackenzie Mountains, northwestern Canada. *Geology* 19, 445-448.

Aires-Barros L., Marques J.M., Graça R.C. 1995. Elemental and isotopic geochemistry in the hydrothermal area of Chaves, Vila Pouca de Aguir (northern Portugal). *Environmental Geology* 25, 232-238.

Alaux-Négrel G. 1991. Etude de l'évolution des eaux profondes en milieux granitiques et assimilés. Comportement des éléments traces. Thèse de Doctorat, Université Paris VII, 217p.

Andra, 1995. Projet Sud Vienne : Résultats et interprétations des analyses hydrogéochimiques effectuées sur les forges CHA106 et CHA107. Rapport B RP 0ANT 95-150/B.

Andra, 1996. Projet Sud Vienne- Analyses hors site sur prélèvements de fluides dans les forages CHA112, CHA113 et CHA115 en 1995. Rapport BRP 0ANT 96-130/A.

Banwart S., Gustafsson E., Laaksoharju M., Nilsson A-C., Tullborg E-L., Wallin B. 1994. Large scale intrusion into a vertical fracture zone in crystalline bedrock : initial hydrochemical perturbation during tunnel construction at the Aspö Hard Rock Laboratory, southeastern Sweden. *Water Resources Research* 30, 1747-1763.

Baranger Ph., Bodéan F., Conil P., Crouzet C., Le Guern C., Sanjuan B. 1999. Etude de la mobilité d'éléments chimiques dans des eaux soumises à des conditions de changements d'oxydation et de dégazage. Exemple du Cézallier. Rapport EPI/DEM n°99/234.

Barth S.R. 2000. Geochemical and boron, oxygene and hydrogen isotopic constraints on the origin of salinity in groundwaters from the crystalline basement of the Alpine Foreland. *Applied Geochemistry* 15, 937-952.

Beaucaire C., Criaud A., Michard G. 1987. Contrôle des concentrations de certains éléments trace (As, Sb, Ge, U, Ra, Ba) dans les eaux du Cézallier (Massif Central, France). *Chemical Geology* 63, 85-99.

Berthier M., Duboeuf Ph. 1994. Evaluation par pompage simultané des ressources en eaux minérales du puits Brault n°3 et du forage du Château. Rapport BRGM, N1628 RHA 4S 94, 7p+ annexes.

Blomqvist R., Ruskeeniemi T., Kaija J., Ahonen L., Paananen M., Smellie J., Grundfelt B., Pedersen K., Bruno J., Pérez del Villar L., Cera E., Rasilainen K., Pitkänen P., Suksi J., Casanova J., Read D., Frape S., 2000. The Palmottu analogue project. Phase II : transport of radionuclides in a natural flow system at Palmottu. Final Report, European Communities, 174p.

Bottomley D.J. 1987. The isotope geochemistry of fracture calcites from the Chalk River area, Ontario, Canada. *Applied Geochemistry* 2, 81-91.

Bottomley D.J., Conrad G.D., Raven K.G. 1994. Saline groundwaters and brines in the Canadian Shield : geochemical and isotopic evidence for a residual evaporite brine component. *Geochimica Cosmochimica Acta* 58-5, 1483-1494.

Bottomley D.J., Gascoyne M., Kamineni D.C. 1990. The geochemistry, age, and origin of groundwater in a mafic pluton, East Bull Lake, Ontario, Canada. *Geochimica Cosmochimica Acta* 54, 933-1008.

Bottomley D.J., Katz A., Chan L.H., Starinsky A., Douglas M., Clark I.D., Raven K.G. 1999. The origin and evolution of Canadian Shield brines : evaporation or freezing of seawater? New lithium isotope and geochemical evidence from the Slave craton. *Chemical Geology* 155, 295-320

Bottomley D.J., Ross J.D., Clarke W.B. 1987. Helium and neon isotope geochemistry of some groundwaters from the Canadian Precambrian Shield. *Geochimica Cosmochimica Acta* 48, 1973-1985.

Bottomley D.J., Veizer J. 1992. The nature of groundwater flow in fractured rock: evidence from the isotopic and chemical evolution of recrystallized fracture calcites from the Canadian Precambrian Shield. *Geochimica Cosmochimica Acta* 56, 369-388.

Bucher K. Stober I., 2000. The composition of groundwater in the continental crystalline crust, I. Stober and K. Bucher (eds). *Hydrogeology of Crystalline Rocks*, 141-175.

Bullis H.R., Hureau R.A. and Penner B.D., 1994. Distribution of Gold and Sulfides at Lupin, Northwest Territories. *Economic Geology* 89, 1217-1227.

Carmes J., Koenig J.C., Lopoukhine M., Papciak E., Popoff G., Vigouroux P. 1998. Les eaux minérales naturelles. *Réalités industrielles, annales des mines*, vol. mai, 124p.

Cartwright K., Harris H.J.H. 1981. Hydrogeology of the Dry Valley Region Antarctica. In *Dry Valley Drilling Project. Antarctica Research Series (L. McGinnis)*, 33, 193-214.

Castaing C., Chantraine J., Chevremont Ph., Genter A., Gros Y., Ledru P., Rabu D., Terrier M. 1999. Présentation des granites français en contexte géodynamique stable. *Rapport Antea D RP 0ANT 99-018/A*, 73 p.

Doran P.T., Fritsen C.H., Mc Kay C.P. Priscu J.C., Adams E.E. sous presse. Formation and character of an ancient 19-m ice cover and underlying trapped brine in an « ice-sealed » east Antarctic lake. *Proceedings of the National Academy of Sciences of United States of America*, 100-1, 26-31.

Douglas M., Clark I.D., Raven K., Bottomley D. 2000. Groundwater mixing dynamics at a Canadian Shield mine. *Journal of Hydrology* 235, 88-103.

Duboeuf Ph., Eberentz P., 1989. Exploitation des eaux minérales au puits Brault n°3. *Audit hydrogéologique. Rapport R 30249 RHA 4S 89*, 9 p.

Edmunds W.M., Andrews J.N., Burgess W.G., Kay R.L.F., Lee D.J. 1984. The evolution of saline and thermal groundwaters in the Carnmenellis granite. *Mineralogical Magazine* 48, 407-424.

Fedo C.M., Young G.M., Nesbitt H.W., Hanchar J.M. 1997. Potassic and sodic metasomatism in the Southern province of the Canadian Shield : evidence from the paleoproterozoic Serpent Formation, Huronian supergroup, Canada. *Precambrian Research* 84, 17-36.

Fourcade S., Michelot J.L. Buschaert S., Cathelineau M., Freiberger R., Coulibaly Y., Aranyossy J.F. 2002. Fluid transfers at the basement/cover interface. Part I. Subsurface recycling of trace carbonate from granitoid basement rocks (France). *Chemical Geology* 192, 99-119.

Franklyn M.T., McNutt R.H., Kaminien D.C., Gascoyne M. Frape S.K. 1991. Groundwater $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ values in the Eye-Dshwa Lakes pluton, Canada : evidence for plagioclase-water reaction. *Chemical Geology* 86, 111-122.

Frape S.K., Fritz P. 1982. The chemistry and isotopic composition of saline groundwaters from the Sudbury Basin, Ontario. *Canadian Journal Earth Sciences* 19, 645-661.

Frape S.K., Fritz P. 1987. Geochemical trends for groundwaters from the Canadian Shield. In *Saline water and gases in crystalline rocks*, Editors : Fritz P. and Frape S.K. Geological Association of Canada Special Paper 33, 19-38.

Gagny C., Leistel J.M., Bouiller R., Kerrien Y., 1989. Notice explicative, Carte géol. France (1/50 000), feuille FEURS (696). Editions du BRGM, 59 p.

Gascoyne M., Davison C.C., Ross J.D., Pearson R. 1987. Saline groundwaters and brines in plutons in the Canadian Shield. In *Saline water and gases in crystalline rocks*, Editors : Fritz P. and Frape S.K., Geological Association of Canada Special Paper 33, 53-68.

Gibbs R.J. 1970. Mechanisms controlling world water chemistry. *Science* 170, 1088-1090.

Gomez P., Turrero M.J., Martinez B., Melon A., Mingarro M. Rodriguez V., Gordienko F., Hernandez A., Crespo M.T., Ivanovich M., Reyes E., Caballero E., Plata., Fernandez J.M. 1996. Characterization and validation of natural radionuclide migration processes under real conditions on the fissured granitic environment. El Berrocal Project, topical report, volume 2, hydrogeochemistry, 1-193.

Irwin J.J., Reynolds J.H. 1995. Multiple stage of fluid trapping in the Stripa granite by laser microprobe analysis of Cl, Br, I, K, U and nucleogenic plus radiogenic Ar, Kr and Xe in inclusions. *Geochimica Cosmochimica Acta* 59, 355-369.

Kaminien D.C., Mc Crank G.F., Stone D. 1987. Multiple alteration events in the East bull Lake anorthosite-gabbro layered complex, NE Ontario, Canada : evidence from fracture mineralogy and ^{40}Ar - ^{39}Ar dating. *Applied Geochemistry* 2, 73-80.

Kloppmann W., Matray J.M., Aquilina L. 1997. Projet Sud Vienne : Résultats et interprétation des analyses hydrogéochimiques hors site, forages CHA212 et CHA312, Rapport ANTEA n°A08726, BRP OANT 97-015/A, 57pages + annexes.

Krimissa M. 1995. Application des méthodes isotopiques à l'étude des eaux thermales en milieu granitique (Pyrénées, France). Thèse de doctorat, Université Paris XI, 237p.

Laaksoharju M., Smellie J., Nilsson A-C., Skarman C. 1995. Groundwater sampling and chemical characterisation of the Laxemar deep borehole KLX02. SKB Technical report TR 95-05, 74p.

Laaksoharju M., Tullborg E-V., Wilkberg P., Wallin B., Smellie J. 1999. Hydrogeochemical conditions and evolution at the Aspö HRL, Sweden. Applied Geochemistry 14, 835-859.

Leistel J.M., Gagny C. 1984. Mise en évidence d'une fosse volcano-tectonique au Viséen supérieur dans le Nord-Est du Massif central français. Revue Géologie Dynamique Géographie Physique 25, 17-29.

Lodemann M., Fritz P., Wolf M., Ivanovich M., Hansen B.T., Nolte E. 1998. On the origin of saline fluids in the KTB (Continental Deep Drilling Project of Germany). Applied Geochemistry 13, 653-671.

Lowenstein T.K., Spencer R.J. 1990. Syndepositional origin of potash evaporites : petrographic and fluid inclusion evidence. American Journal of Science 290, 1-42.

Marin C., Campos R., Perez del Villar L., Pardillo J. 1996. Characterization and validation of natural radionuclide migration processes under real conditions on the fissured granitic environment. El Berrocal Project, topical report, volume 1, geological studies, 7-273.

McNutt R.H., Gascoyne M., Kamineni D.C. 1987. $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ values in groundwaters of the East Bull Lake Pluton, Superior Province, Ontario, Canada. Applied Geochemistry 2, 93-101.

McNutt R.H., Frape S.K., Fritz P. 1984. Strontium isotopic composition of some brines from the Precambrian Shield of Canada. Isotope Geoscience 2, 205-215.

McNutt R.H., Frape S.K., Fritz P., Jones M.G., MacDonald I.M. 1990. The $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ values of Canadian Shield brines and fracture minerals with applications to groundwater mixing, fracture history and geochronology. Geochimica Cosmochimica Acta 54, 205-215.

McNutt R.H., Frape S.K., Dollar P. 1987. A strontium, oxygen and hydrogen isotopic composition of brines, Michigan and Appalachian Basins, Ontario and Michigan. Applied Geochemistry 2, 495-505.

Mercier F., Ausseur Y. 1987. Fichier des eaux minérales du Puy de Dôme. Rapport BRGM, 87 SGN 780 AUV, 221p.

- Michard G., Fouillac C., Vuataz F.D., Criaud A. 1987. Etude chimique et modèle d'évolution des eaux minérales du Cézallier. *Géologie de la France* 4, 133-144.
- Négel Ph., Fouillac C., Brach M. 1997. Occurrence of mineral water springs in the stream channel of the Allier River (Massif Central, France): chemical and Sr isotope constraints. *Journal of Hydrology* 203, 143-153.
- Négrel Ph., Fouillac C., Brach M. 1997. A Strontium isotopic study of mineral and surface waters from the Cézallier (Massif Central, France): implications for mixing processes in areas of disseminated emergences of mineral waters. *Chemical Geology* 135, 89-101.
- Négrel Ph., Fouillac C., Brach, M. 1997. Variations spatio-temporelles de la composition chimique et des rapports $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ des eaux minérales de la Limagnes d'Allier. *CR Académie Sciences* 325, 119-124
- Nordstrom D.K., Ball J.W., Donahoe R.J., Whittemore D. 1989. Groundwater chemistry and water-rock interactions at Stripa. *Geochimica Cosmochimica Acta* 53, 1727-1740.
- Nurmi P.A., Kukkonen I.T., Lahermo P.W. 1988. Geochemistry and origin of saline groundwaters in the Fennoscandian Shield. *Applied Geochemistry* 3, 185-203.
- Paukstys B. 1993. Groundwater in the crystalline basement of Lithuania. *Memoires of the XXIV Congress of IAH, As, Oslo, 1993*, 1067-1074
- Pauwels H, Fouillac C., Fouillac A.M. 1997. Chemistry and isotopes of deep geothermal saline fluids in the Upper Rhine Graben : origin of compounds and water-rock interactions. *Geochimica Cosmochimica Acta* 57, 2737-2749.
- Pauwels H., Fouillac C., Goff F., Vuataz F.D. 1997. The isotopic and chemical composition of CO₂-rich thermal waters in the Mont-Dore region (Massif Central, France). *Applied Geochemistry* 12, 411-417.
- Peterman Z.E., Wallin B. 1999. Synopsis of strontium isotope variations in groundwater at Aspö, southern Sweden. *Applied Geochemistry* 14, 939-951.
- Petrychenko O., Peryt T.M. and Roulston B. 2002. Seawater composition during deposition of Visean evaporites in the Moncton Subbasin of New Brunswick as inferred from the fluid inclusion study of halite. *Canadian Journal Earth Sciences* 39, 157-167.
- Pomies C. 1999. Traçage isotopique des migrations d'uranium dans l'environnement granitique de la minéralisation uranifère de Palmottu (Sud-Ouest Finlande). Thèse Université de Montpellier II, 222p.
- Stanfors R., Rhen I., Tullborg E-V., Wilkerg P. 1999. Overview of geological and hydrological conditions of the Aspö hard rock laboratory site. *Applied Geochemistry* 14, 819-834.
- Starinsky A., Katz A. 2003. The formation of natural cryogenic brines. *Geochimica Cosmochimica Acta* 67, 1475-1484.
- Stober I. 1997. Permeabilities and chemical properties of water in crystalline rocks of the Black Forest, Germany. *Aquatic geochemistry* 3, 43-60.

Touchard F. 1999. Caractérisation hydrogéologique d'un aquifère en socle fracturé, site de ploëmeur (Morbihan). Mémoire de Géosciences-Rennes n°87, 271p.

Tran H.T., Ansdell K., Bethune K., Watters B., Asthon K. 2003. Nd isotope and geochemical constraints on the depositional setting of Paleoproterozoic metasedimentary rocks along the margin of the Archean Hearne craton, Saskatchewan, Canada. *Precambrian Research* 123, 1-28.

Vovk I.F., Vysotskii V.I. 1982. Isotopic composition and geochemical characteristics of subsurface waters of the Krivoi Rog Basin as indicators of their interrelation and origin. *Water Resource* 9, 15-21.

Wadleigh MA, Veizer J., Brooks C. 1985. Strontium and its isotopes in Canadian Rivers : fluxes and global implications. *Geochimica Cosmochimica Acta* 49, 1727-1736.

Wallin B. 1995. Paleohydrological implications in the Baltic area and its relation to the groundwater at Aspö, south-eastern Sweden- A literature study. SKB Technical Report TK 95-06, 68p.

Webster J.G. 1994. Trace metal behavior in oxic and anoxic Ca-Cl brines of the Wright Valley drainage, antarctica. *Chemical Geology* 112, 255-274.

Wilson AT 1979. Geochemical problems of the antarctic dry areas. *Nature* 280, 205-208.