

Partenariat 2010 – Savoirs – Action n°3



Méthodologie de diagnostic de l'origine de la salinité des masses d'eau.

Emploi des outils géochimiques, isotopiques et géophysiques

Rapport final

W. Kloppmann, A. Bourhane, F. Asfirane (BRGM)

Juillet 2011

Contexte de programmation et de réalisation

Les travaux présentés dans ce rapport ont été réalisés dans le cadre des activités de Service Public du BRGM avec le soutien de l'ONEMA (convention de partenariat n°1900/09 – Année 2010).

Les auteurs

Wolfram Kloppmann
Chef de Projet
w.kloppmann@brgm.fr
BRGM 3 Av. C. Guillemin, 45060 Orléans

Les correspondants

Onema : Pierre-François Staub, DAST, pierre-françois.staub@onema.fr

Référence du document :

Partenaire : Ariane Blum, BRGM, Service EAU, a.blum@brgm.fr

Référence du document : Rapport BRGM/RP-60026-FR

En bibliographie, ce rapport sera cité de la façon suivante : Kloppmann W., Bourhane A., Asfirane F. (2011) Méthodologie de diagnostic de l'origine de la salinité des masses d'eau. Emploi des outils géochimiques, isotopiques et géophysiques.

Droits d'usage :	<i>Accès libre</i>
Couverture géographique :	<i>Nationale</i>
Niveau géographique [un seul choix] :	<i>National</i>
Niveau de lecture [plusieurs choix possibles] :	<i>Professionnels, experts</i>
Nature de la ressource [plusieurs choix possibles] :	<i>Document</i>

Méthodologie de diagnostic de l'origine de la salinité des masses d'eau.

Emploi des outils géochimiques,
isotopiques et géophysiques

Rapport final
BRGM/RP-60026-FR
Mai 2011

Étude réalisée dans le cadre des projets
de Service public du BRGM 2010

W. Kloppmann, A. Bourhane, F. Asfirane

Vérificateur :

Nom : P. Ollivier

Date : 02/09/2011

Signature :



Approbateur :

Nom : S. Lallier

Date : 02/09/2011

Signature :



En l'absence de signature, notamment pour les rapports diffusés en version numérique,
l'original signé est disponible aux Archives du BRGM.

Le système de management de la qualité du BRGM est certifié AFAQ ISO 9001:2008.

Mots clés : Mots clés (thématique et géographique): salinité, salinisation, évaporites, saumures, intrusion saline, géophysique, indicateurs géochimiques, traceurs isotopiques.

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

Kloppmann W., Bourhane A., Asfirane F. (2011) Méthodologie de diagnostic de l'origine de la salinité des masses d'eau. Emploi des outils géochimiques, isotopiques et géophysiques. BRGM/RP-60026-FR

© BRGM, 2011, ce document ne peut être reproduit en totalité ou en partie sans l'autorisation expresse du BRGM.

Synthèse

Les sources et mécanismes qui peuvent conduire à une salinisation des masses d'eau sont multiples et liés aussi bien à des processus naturels qu'induits par l'homme. On rencontre fréquemment des situations complexes où plusieurs sources et vecteurs de salinisation se superposent. Le présent rapport traite du rôle que peuvent jouer des méthodes géophysiques, géochimiques et isotopiques dans le cadre plus général d'une étude de la salinisation d'une masse d'eau. Ces outils s'intègrent dans une méthodologie de diagnostic et de suivi à plusieurs niveaux et dans différentes phases, commençant avec le constat initial, et passant par l'établissement et le peaufinage du modèle conceptuel, la mise en place éventuelle d'un modèle de prédiction, jusqu'au suivi des actions de remédiation. Les deux domaines, géochimie et géophysique, offrent un choix très large d'outils et de techniques individuelles, qui peuvent être choisis et combinés selon le cas à traiter et au fur et à mesure que l'acquisition des connaissances avance. Cet état des lieux sur les outils actuellement utilisés ou utilisables dans le cadre d'études de salinisation comprend une analyse critique de leurs performances et de leurs limites.

De façon très générale, ces outils permettent :

1. de **définir la géométrie** de la salinisation et en déduire des hypothèses sur les mécanismes en jeu,
2. de **caractériser les pôles de mélange**, eaux salines et douces, au sein de l'hydrosystème et les attribuer à des sources de salinité et mécanismes de salinisation,
3. d'**établir la structure des « âges » des eaux salines** et douces dans l'aquifère concerné par la salinisation et en conclure sur l'origine anthropique ou naturel de la salinité.

La **géophysique** permet d'étudier la répartition de la résistivité/conductivité et donc du phénomène de la salinisation dans une dimension (logs de puits/forages/piézomètres), dans deux dimensions (profils verticaux, carte de conductivité...), voire trois dimensions (tomographie). Une contrainte majeure pour l'étude de la salinisation d'une nappe est l'accessibilité à l'information. En règle générale, on ne dispose que d'un accès ponctuel à la qualité des eaux souterraines via des prélèvements effectués dans des puits, piézomètres, forages, ou encore au niveau des sources. Les informations obtenues sur ces points d'accès sont généralement trop fragmentaires pour rendre compte de la complexité des interfaces eaux douces – eaux salines fréquemment observée. Les méthodes géophysiques permettent d'interpoler entre ces observations ponctuelles, dans les parties de l'aquifère non accessibles à l'observation directe. Il devient alors possible d'augmenter la résolution des observations sur des zones ciblées, comme l'interface eau douce-eau marine dans les aquifères côtiers.

En ce qui concerne les **paramètres géochimiques et isotopiques**, certains sont facilement mesurables sur le terrain ou en laboratoire à des coûts permettant de larges séries d'analyses et donc une caractérisation spatiale et temporelle des phénomènes de salinisation à l'échelle d'une masse d'eau. Il s'agit notamment de la **conductivité** et des concentrations en **chlorures**. La première reflète la minéralisation sous forme ionique, sachant que la conductivité est essentiellement déterminée par les ions Cl⁻, à un moindre degré par les autres ions. Sa mesure par sonde rend possible des diagraphies dans des forages. Des mesures systématiques de la conductivité permettent d'établir la répartition de la salinisation (latérale ou verticale), en complément des méthodes géophysiques. Les **chlorures** sont un indice direct de la salinisation, même s'il existe des eaux assez fortement minéralisées non chlorurées (sulfatées notamment) mais leurs salinités sont limitées par la solubilité des phases minérales. Les concentrations des **éléments majeurs**, Na, K, Ca, Mg, Cl, SO₄, HCO₃, NO₃, déterminent le faciès chimique de l'eau. Leur interprétation graphique permet d'identifier des mélanges et pôles de mélange, donc de caractériser le ou les pôles salins dans le système, notamment l'eau de mer, pure, évaporée et/ou diagénétiquement modifiée ou des saumures issues de la dissolution d'évaporites. Il est également possible de distinguer une salinisation en progression d'une salinisation en régression.

Une fois l'ampleur et la géométrie de la salinisation établies sur la base des techniques géophysiques et par des outils géochimiques simples, les premières hypothèses sur les sources et les mécanismes de salinisation peuvent être testées et peaufinées, de façon ciblée, par moyen de traceurs environnementaux plus sophistiqués. Notamment, certains **éléments traces** (Br, B, F, Sr, Rb, As, Li...) et **traceurs isotopiques** sont applicables.

Souvent interprétés sous forme de rapports X/Cl ou dans des diagrammes binaires X vs. Cl, ou bien X/Cl vs. Cl, les **éléments traces** permettent de mieux différencier saumures primaires et secondaires, eau de mer, eau de mer évoluée par interaction eau-roche... Seuls le Br peut être considérés comme conservatifs dans la plupart des nappes, le comportement des autres éléments traces dépend de la présence de certains minéraux (notamment argiles et hydroxydes de Fe et Mn, sulfures) de matière organique et de l'activité bactérienne.

Les **terres rares** ont été utilisées dans quelques cas comme indicateur indirect des sources de salinité. Elles renseignent en effet sur les mélanges entre masses d'eau ayant interagit avec les minéraux du sol/des aquifères et indiquent donc des flux/échanges entre aquifères. Les eaux usées qui peuvent être sources de salinité sont marquées par une anomalie en Gd dans les pays développés.

Les **isotopes stables de l'eau** $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^2\text{H}$ sont des traceurs conservatifs de la molécule d'eau en dehors du contexte des eaux géothermales ou carbogazeuses. Ils permettent l'identification d'eau marine ou d'eau marine évaporée ainsi que celle de l'évaporation d'eaux de surface. Ils constituent des traceurs parfaits de mélanges entre masses d'eau. Les **isotopes stables du S et O des sulfates** ($\delta^{34}\text{S}$, $\delta^{18}\text{O}$) permettent d'identifier les sources de sulfates (gypse, anhydrite, S organique, oxydation de sulfures), de tracer de l'eau de mer actuelle ou ancienne (changement de signature au

cours du temps), d'estimer l'âge géologique des évaporites dissoutes si elles sont à l'origine de la salinisation. Leur signature peut être impactée par la réduction bactérienne des sulfates. Les **isotopes stables du B ($\delta^{11}\text{B}$)** constituent un co-traceur de la salinisation avec la possibilité de distinguer l'eau de mer (évaporée ou non) de la dissolution d'évaporites. Certaines sources anthropiques de la salinisation sont marquées par des signatures spécifiques du bore, notamment les eaux usées et la salinisation d'origine agricole (irrigation). **Les isotopes du Sr ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$)** sont des traceurs fiables des interactions eau-aquifère qui permettent d'identifier des mélanges et la nature des pôles salins (dissolution d'évaporites, eau de mer). Ils ne montrent pas de fractionnement lors de l'évaporation de l'eau de mer mais des variations caractéristiques selon l'âge géologique ce qui permet de les utiliser pour dater les évaporites ou saumures primaires.

En complément de ces outils validés par des centaines d'études partout dans le monde, certains isotopes émergent comme nouveaux traceurs de la salinité. Il paraît au premier regard particulièrement séduisant d'utiliser les **isotopes stables du Cl ($\delta^{37}\text{Cl}$)** comme traceur direct et conservatif de la chlorinité.

Cependant, les variations isotopiques liées aux différentes sources de salinité sont faibles du fait que le fractionnement est essentiellement lié à des processus physiques (diffusion...). Ceci qui conduit à une superposition des signatures des évaporites et des saumures marines résiduelles qui limite fortement l'utilisation de cet outil.

Les **isotopes stables du Li ($\delta^7\text{Li}$)**, portent un potentiel certain comme co-traceur de la salinisation, avec leur large gamme de variations naturelles et le bon pouvoir discriminant qui en résulte. Mais, loin d'être un traceur conservatif, le lithium est très sensible aux interactions eau-roche, en fonction de la température.

Au-delà de la question des sources de salinité on peut s'interroger sur la **chronologie** et donc sur les raisons d'une salinisation. Les outils de « datation » des eaux, qui permettent d'estimer leur temps de résidence dans l'aquifère, offrent la possibilité de séparer des zones dans l'aquifère où potentiellement un impact humain est envisageable pour expliquer la salinisation. Nous disposons d'un certain nombre d'indicateurs d'eaux récentes (<50 ans, Tritium ^3H , ^{129}I , ^{36}Cl , CFC, SF_6) qui marquent les composantes jeunes, salines (ex. eau de mer actuelle) ou douces (précipitations), dans un système salinisé. Ils se révèlent utiles notamment dans l'étude du biseau salé et des systèmes anthropisés (irrigation, salage des routes...) et donc dans la distinction de salinisation anthropogénique et géogénique.

A une échelle temporelle beaucoup plus longue, les isotopes stables et radioactifs du carbone ($\delta^{13}\text{C}$, A^{14}C) ont été utilisés comme indicateurs d'eaux anciennes (centaines à milliers d'années) pour lesquelles on doit assumer une salinisation d'origine naturelle, géogénique. Ces isotopes aident notamment à distinguer une intrusion marine récente dans des aquifères côtiers d'intrusion anciennes (transgressions, eau de mer « fossile »).

Ces renseignements influent directement sur le choix des options d'action et de remédiation face à une salinisation d'un aquifère. Ce sont notamment les sources de

salinité géogéniques qui limitent fortement les possibilités d'agir. Si la source de la salinité se situe au sein même de la masse d'eau ou dans les aquifères sous- ou sus-jacents, il s'avère impossible de l'éliminer, contrairement aux sources anthropiques, situées en surface, dont on peut restreindre l'impact par des actions directes. Les options de gestion seront donc plutôt de nature indirecte. On peut essentiellement jouer sur les prélèvements afin d'éviter des remontées d'eaux salines et/ou les mélanges entre eaux douces et eaux salines. La recharge active d'un aquifère salin par des eaux douces de surface (y compris des eaux non conventionnelles comme les eaux usées) est une autre piste, exploitée de plus en plus fréquemment face à des situations où l'état de salinisation est trop grave pour toute autre remédiation.

Sommaire

1. Introduction : Sources de salinité dans le cycle de l'eau.....	14
2. Méthodologie d'identification des sources	18
2.1. INTEGRATION DES METHODES GEOPHYSIQUES ET GEOCHIMIQUES DANS UN CONCEPT GENERAL DE DIAGNOSTIC ET REMEDIATION DE LA SALINISATION D'UNE MASSE D'EAU	18
2.2. PRINCIPES DE L'APPLICATION DES METHODES GEOPHYSIQUES AUX PROBLEMES DE LA SALINISATION	27
2.3. PRINCIPES DE LA DISCRIMINATION DES SOURCES DE SALINITE PAR DES METHODES GEOCHIMIQUES.....	28
3. Méthodes géochimiques et isotopiques appliquées à la salinisation des nappes	34
3.1. MESURES DE CONDUCTIVITE ET DE CHLORINITE	34
3.2. ELEMENTS MAJEURS	34
3.2.1. Balance ionique et qualité de l'analyse.....	34
3.2.2. Facies chimique des eaux salines, interprétation par diagramme de Piper	35
3.2.3. Spectres des éléments majeurs, interprétation par diagramme de Schoeller	39
3.2.4. Relations ions majeurs-chlorures et ions-ions, interprétation des rapports ioniques et par diagrammes binaires.....	41
3.3. ELEMENTS MINEURS ET TRACES.....	45
3.3.1. Eléments mineurs et traces : rapports éléments/chlorures et interprétation par diagrammes binaires	45
3.3.2. Terres rares.....	47
3.4. ISOTOPES STABLES	48
3.4.1. Isotopes stables de la molécule d'eau	49
3.4.2. Isotopes du bore	53
3.4.3. Isotopes du soufre et de l'oxygène dans les sulfates.....	56
3.4.4. Isotopes du strontium ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$).....	61
3.4.5. Autres isotopes stables à utilisation potentielle ($\delta^7\text{Li}$, $\delta^{37}\text{Cl}$, $\delta^{81}\text{Br}$, ...).....	63
3.5. OUTILS DE DATATION	67

3.5.1. Indicateurs de temps de résidence courts (<60 ans), CFCs, SF ₆ , ³ H, ⁸⁵ Kr, ³⁶ Cl et ¹²⁹ I	67
3.5.2. Isotopes stables et radioactifs du carbone (δ ¹³ C, A ¹⁴ C)	72
3.5.3. Isotopes stables de l'eau	77
3.6. SYNTHÈSE DE L'APPROCHE GEOCHIMIQUE ET ISOTOPIQUE	79
4. Méthodes géophysiques applicables aux problèmes de salinisation	85
4.1. GENERALITES	85
4.1.1. La résistivité électrique	85
4.2. METHODES ELECTRIQUES	86
4.2.1. Principe de la méthode	86
4.2.2. Dispositif de mesure	87
4.2.3. Sondage électrique	89
4.2.4. Le traîné électrique	91
4.2.5. Les panneaux électriques ou tomographie électrique	91
4.2.6. La méthode magnétotellurique	95
4.3. METHODES ELECTROMAGNETIQUES	97
4.3.1. Principe du Transient ElectroMagnetic (TEM) ou Time-Domain ElectroMagnetic (TDEM)	99
4.3.2. Frequency-Domain ElectroMagnetic (FDEM)	101
4.3.3. VLF (Very Low Frequency) : Système électromagnétique à très basse fréquence	102
5. Bibliographie	105

Liste des illustrations

Illustration 1 : Mécanismes naturels de salinisation des eaux de surface et souterraines.	16
Illustration 2 : Représentation schématique des mécanismes anthropogéniques (directs ou indirects) de salinisation des eaux de surface et souterraines (en rouge) qui se superposent aux mécanismes naturels de salinisation des eaux.	17
Illustration 3 : Rôle des méthodes géophysiques et géochimiques dans un plan de diagnostic et remédiation d'une salinisation de masse d'eau	22
• Illustration 4 : Panaches de pollution saline en Alsace et au Pays de Bade (Aprona, 2007)	26
Illustration 5 : Carte de la langue de sel potentiellement naturelle en aval d'Ungersheim (Kloppmann et al. 2009)	27
Illustration 6 : Principaux outils physico-chimiques et isotopiques applicables aux problèmes de salinisation.....	32
Illustration 7 : Isotopes actuellement utilisés dans les études hydrogéochimiques et sélection des traceurs isotopiques appliqués dans les études de salinisation	33
Illustration 8 : Facies principaux dans le losange du diagramme de Piper. La taille des étoiles symbolise la minéralisation potentielle.	37
Illustration 9 : Diagramme de Piper des eaux douces et salines du granite d'Åspö (Suède). Les couleurs différencient la chlorinité (Cl ⁻)	38
Illustration 10 : Eaux de la nappe d'Alsace, panache de salinité en aval des terrils Alex et Rodolphe ; la taille des cercles correspond à la chlorinité (Kloppmann et al., 2009).	39
Illustration 11 : Exemple de l'utilisation d'un diagramme type Schoeller, complété par certains éléments mineurs (B, Sr, B, Ba). Les concentrations sont normalisées par rapport à l'eau de mer (d'après Möller et al., 2008, eaux salines du bassin de l'Allemagne du Nord).....	40
Illustration 12 : Corrélation sodium versus chlorures pour l'ensemble des eaux des langues de sel de part et d'autre dans la nappe d'Alsace (Kloppmann, 2010)	43
Illustration 13 : Interactions eau-roche lors de la salinisation et re-dilution : étude expérimentale sur colonnes de sédiment (triangles : salinisation, carrés re-dilution) et modélisation PHREEQC (ligne rouge : salinisation, ligne bleue re-dilution), Russack et Sivan (2010)	44
Illustration 14 : Evolution du chimisme de l'eau de mer par évaporation et précipitation successive des évaporites (gypse, halite, chlorures et sulfates de Mg, K, ...), données de Fontes et Matray (1993).....	45
Illustration 15 : Diagramme Cl/Br vs. Cl pour l'évaporation de l'eau de mer (SW) et les sels précipités successivement, ainsi que pour des eaux profondes fortement salines du Bassin de Paris (Fontes et Matray, 1993).....	47
Illustration 16 : Concentrations en terres rares, normalisées au PAAS (Mc Lennan); dans les eaux de surface et les eaux salines de la nappe d'Alsace ainsi que dans les saumures du socle cristallin et de la couverture mésozoïque dans le Fossé rhénan, ainsi que les eaux de surface du Rhin, des Vosges et de la plaine d'Alsace (Tricca et al., 1999, Kloppmann et al., 2009)	48

Illustration 17 : Variations de la composition isotopique de l'eau, associées aux différents processus de salinisation. Diagramme $\delta^{18}\text{O}$ /salinité (d'après Gat, 1981).	50
Illustration 18 : Variations de la composition isotopique de l'eau, associée aux différents processus de salinisation. Diagramme $\delta^{18}\text{O}$ vs. $\delta^2\text{H}$ (d'après Gat, 1981).	51
Illustration 19 : Diagramme des isotopes stables de l'eau ($\delta^2\text{H}$ vs. $\delta^{18}\text{O}$) dans la nappe rhénane (Kloppmann et al., 2009, reprenant des données de Hydroisotop, 1998 et Kloppmann, 2000)	52
Illustration 20 : Signature isotopique du bore ($\delta^{11}\text{B}$) de sources de salinité en fonction du rapport molaire B/Cl (d'après Vengosh, 2003)	54
Illustration 21 : Diagramme $\delta^{11}\text{B}$ versus [B] des eaux souterraines échantillonnées dans les aquifères sableux de l'Éocène (Bassin Aquitain, France). Les différents pôles de mélange sont représentés (carbonates, silicates, évaporites, argiles, eau de pluie, eau de mer) ainsi que les hyperboles de mélange calculées (Negrel et al., 2008).....	56
Illustration 22 : Salinisation des eaux dans le bassin de Llobregat (Espagne, Otero et Soler, 2002). Diagramme $\delta^{34}\text{S}$ vs. concentration en sulfates. Les eaux ont été classées selon leur origine probable dans ou hors du contexte de l'exploitation de la potasse.	59
Illustration 23 : Salinisation des eaux de la nappe rhéane (Kloppmann, 2010): composition isotopique des sulfates ($\delta^{34}\text{S}$, $\delta^{18}\text{O}$) dans les évaporites du Bassin Potassique (Fontes et al. 1991, Cendón et al. 2008) et dans les fluides du bassin (Rhin, eaux souterraines, saumoduc; Kloppmann et al., 1999, 2001, 2009)	61
Illustration 24 : Diagramme $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ versus $1/\text{Sr}$ ($1/\mu\text{mol/L}$) des eaux souterraines échantillonnées dans les aquifères des sables de l'Éocène du Bassin Aquitain, France (Projet CARISMEAU, Négre et al., 2009).	63
Illustration 25 : Saumures (triangles pleins), eaux salines (triangles grisés), eaux saumâtres (triangles vides) des avants-fossés appennins (Boschetti et al., 2011) : $\delta^{37}\text{Cl}$ vs. Br/Cl et $\delta^{37}\text{Cl}$ vs. $\delta^{81}\text{Br}$	65
Illustration 26 : Isotopes du Li vs. concentration en Li pour l'aquifère côtier de St. André (côte flamane, Be), rechargé artificiellement par des eaux usées dessalées (Kloppmann et al., 2008).	67
Illustration 27 : Teneurs en tritium (en UT, unités tritium) dans un forage dans l'aquifère côtier d'Israël pénétrant l'interface eau salée-eau douce (Sivan et al., 2005)	70
Illustration 28 : Tritium vs. profondeur dans la nappe rhénane (Kloppmann <i>et al.</i> 2010 et références citées).	72
Illustration 29 : Ages ^{14}C vs. teneurs en chlorures pour la masse d'eau du « Bathonien-Bajocien de la plaine de Caen et du Bessin » (Barbecot et al., 1998)	75
Illustration 30 : Activités ^{14}C vs. $\delta^{18}\text{O}$ de l'eau pour la nappe rhénane (Kloppmann, 2010 et références citées)	76
Illustration 31 : Eaux douces, salines et saumures des sédiments alluvio-glaciaires sur et autour du diapir de Gorleben (Allemagne), diagramme des rapports $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ vs. $\delta^{18}\text{O}$ (Kloppmann et al., 2002)	78
Illustration 32 : Caractéristiques géochimiques des sources de salinité.	79
Illustration 33 : Utilisation des principaux outils physico-chimiques et isotopiques applicables aux problèmes de salinisation	82

Illustration 34 : Schéma de la mesure géoélectrique à 4 électrodes (électrodes d'injection du courant : A+B, électrodes de mesure : M+N)	86
Illustration 35 : Géométrie du dispositif à 4 électrodes sur un sous-sol hétérogène avec 3 couches de résistivité différente.....	87
Illustration 36 : Pénétration des lignes de courant en fonction de l'espacement des électrodes.....	87
Illustration 37 : Lignes de courant dans un espace à deux couches de résistivité différentes. Le courant se concentre dans le premier terrain de faible résistivité $\rho_1 = 30$ ohm.m.	88
Illustration 38 : Lignes de courant dans un espace à deux couches de résistivité différentes parcouru par un sillon à forte résistivité. Le courant se concentre autour du sillon résistant $\rho_3 = 400$ ohm.m	89
Illustration 39 : Configuration d'électrodes du panneau électrique et distribution de la résistivité apparente.....	92
Illustration 40 : Modèle inverse de la résistivité montrant l'intrusion saline dans le lagon de Venise. Evolution de novembre à juillet. L'augmentation de la résistivité entre avril et juillet serait due à un apport d'eau douce de l'arrière-pays du lagon (De Franco et al., 2009)	94
Illustration 41 : Tomographie électrique pour un aquifère détritico-côtière dans un contexte deltaïque (Espagne du Sud, Martinez et al., 2009).....	95
Illustration 42 : Modèle combiné d'une structure diapirique par des mesures sismique 3D (reflecteurs = lignes noires) et magnétotelluriques (Key et al., 2006).....	97
Illustration 43 : Principe des mesures électromagnétiques	98
Illustration 44 : Mesures de EM au sol.....	99
Illustration 45 : Systèmes VTEM de Geotech Ltd. (à gauche) et MegaTEM développé par Fugro (à droite)	100
Illustration 46 : Systèmes SkyTEM	100
Illustration 47 : Dispositif FDEM aéroporté. (a) Système Dighem, développé par Fugro, en plein vol, (b) Schéma de l'oiseau tracté par le Dighem	101
Illustration 48 : Système JAC (Join Airborne-geoscience Capability).....	101
Illustration 49 : Pénétration des mesures FDEM en fonction de la fréquence utilisée et de la conductivité moyenne du sous-sol.....	101
Illustration 50 : Cartes de résistivité apparente EM aux fréquences 41 kHz (en haut) et 380 Hz (en bas). La profondeur d'investigation est environ 10 fois plus grande à 380 Hz qu'à 41 kHz. La distance entre 2 croix est de 1 km.	103
Illustration 51 : Pseudo-coupe de résistivité 1D inversée à partir des données EM sur le profil nord-sud « AB ». Les couleurs correspondent à des résistivités en ohm.m.....	104
Illustration 52 : Salinité moyenne des océans exprimée en psu, c'est-à-dire en gramme de sel par kilogramme d'eau de mer (National Oceanographic Data Center, USA).	118
Illustration 53 : Gammes de concentrations et terminologie. (D'après Kharaka et Hanor, 2005).	118
Illustration 54 : Minéraux évaporitiques (http://sigminesfrance.brgm.fr/res_salifere.asp)	120

Liste des annexes

Annexe 1 Glossaire des termes liés à la salinisation des eaux souterraines.....	115
---	-----

1. Introduction : Sources de salinité dans le cycle de l'eau

Le cycle de la salinité¹ dans les eaux continentales (Illustration 1) peut être subdivisé en deux grands domaines, le domaine "marin" lié directement ou indirectement à l'eau de mer, et le domaine "continental/interactions eaux-roches" pour lequel les sels dissous sont issus essentiellement de l'interaction avec des roches sédimentaires (hors évaporites marines) et cristallines et concentrés par l'évaporation.

Le **cycle marin** passe par 1) les aérosols marins et les précipitations qui s'infiltrent, après évaporation partielle, dans les nappes, 2) l'intrusion directe de l'eau de mer dans les aquifères côtiers ou 3) par les saumures sédimentaires. Les eaux marines syngénétiques des sédiments marins peuvent être préservées au sein même de ces sédiments (eaux connées). L'évaporation de l'eau de mer résulte en la formation de saumures sédimentaires, dites "primaires", qui peuvent conduire à la formation de roches évaporitiques. Ces dernières, lorsqu'elles entrent en contact avec des eaux souterraines ou de surface peuvent se dissoudre, ce qui donne naissance à des saumures dites "secondaires". Des faibles proportions de ces saumures mélangées aux eaux souterraines suffisent pour induire une salinisation significative des nappes, interdisant certains usages.

Dans le **domaine "continental/interactions eaux-roches"**, les eaux de surface, initialement faiblement minéralisées, peuvent, par interaction avec les roches du bassin versant et par évaporations successives, devenir salines. Les concentrations en sel, peuvent augmenter jusqu'à la précipitation d'évaporites, notamment dans les zones arides ou semi-arides. Les lieux principaux de la formation de sels solides sont les sols agricoles irrigués et les bassins endoréiques où l'évaporation atteint ou excède l'influx d'eaux continentales. Une autre source de salinité, abondamment discutée dans la littérature sur l'hydrochimie des boucliers scandinaves et canadiens, est l'interaction avec des roches cristallines qui contiennent des inclusions fluides de taille microscopique mais souvent très concentrées en sels (Nordstrom *et al.*, 1989a, b). L'interaction avec les roches est favorisée par des températures et pressions élevées (fluides hydrothermales). Les gaz volcaniques, souvent riches en chlorures, soufre et autres composés, sont une autre source de salinité dans des secteurs d'activités tectonique et volcanique récente.

Malgré l'éloignement de la mer, le cycle "marin" joue un rôle prépondérant pour les bassins sédimentaires à l'intérieur du continent. Différents types de saumures naturelles ont été observés dans les systèmes multi-aquifères du Bassin de Paris (Fontes et Matray, 1993 a, b), des saumures primaires que l'on peut attribuer à l'évaporation d'eaux de mer, ainsi que des saumures secondaires issues de la dissolution des évaporites marines.

¹ La terminologie de la salinisation des eaux continentale est donnée en Annexe 1

Un certain nombre d'actions humaines se superposent à ce cycle naturel des sels et de l'eau (*Illustration 2*). Ces actions ont tendance à renforcer certains mécanismes et donc à contribuer à la salinisation des nappes. Ainsi, l'exploitation des nappes par pompage génère en règle générale un changement du champ des flux qui peut engendrer des intrusions salines dans des aquifères côtiers (biseau salé) ou favoriser des échanges verticaux faisant remonter des eaux salines profondes. L'irrigation est également un facteur majeur de la salinisation des sols et, en conséquence, des nappes dans les climats arides et semi-arides. D'autres activités produisent des flux riches en chlorures (eaux usées, exhaures miniers, drainage des routes soumises au salage hivernal, exploitation de fluides profonds à des fins géothermales, exploitation de la potasse, dessalement, production de soude) ou des déchets solides qui à leur tour peuvent se dissoudre et contribuer à la salinisation des nappes. Ce dernier mécanisme est, à titre d'exemple, la cause principale de la salinisation de la nappe d'Alsace, avec la dissolution des déchets solides de l'exploitation de la potasse stockés en surface (terrils, Elsass, 2005). Enfin, d'autres sources anthropiques de salinité peuvent jouer un rôle à l'échelle locale ou régionale, avec une pollution diffuse d'origine agricole, des impacts localisés de certaines stations d'épuration et le salage des routes.

Face à une salinisation d'une masse d'eau et ses conséquences se posent donc deux questions fondamentales auxquelles il est nécessaire de répondre afin de gérer cette ressource sans aggraver le phénomène ou même d'y remédier :

- 1- Quelles sont les sources de la salinité rencontrée ? Le terme source signifie en fait soit une solution saline concentrée qui se mélange ensuite avec l'eau douce, soit un sel solide qui peut se dissoudre dans l'eau douce.
- 2- Quels sont les mécanismes en cause ? Par quels processus naturels ou par quelles actions humaines la salinité affecte-t-elle la masse d'eau étudiée et où pose-t-elle un risque pour certains usages ?

L'objet du présent rapport est de présenter une méthodologie basée sur des outils susceptibles de fournir des éléments de réponse aux deux questions, outils qui relèvent de deux domaines des géosciences : la géochimie, et plus particulièrement la géochimie isotopique, et la géophysique.

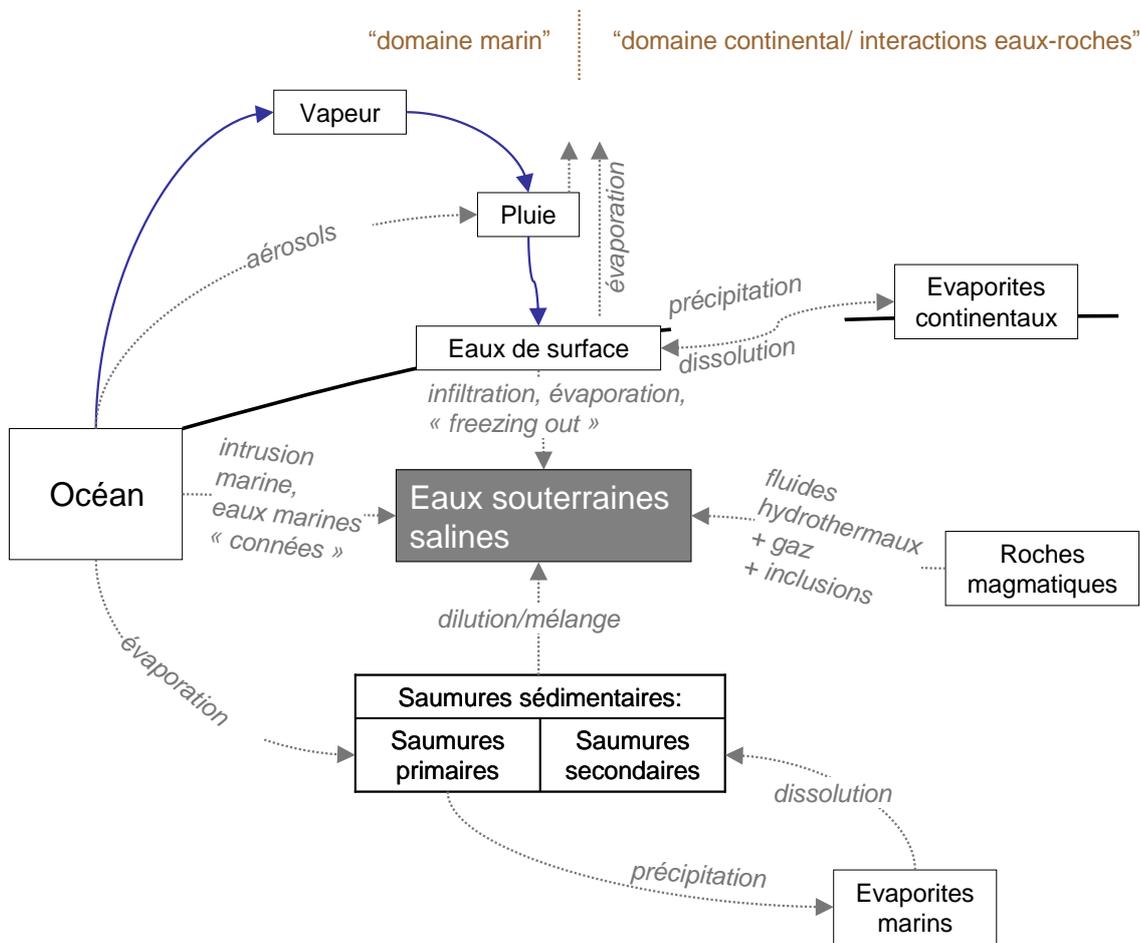


Illustration 1 : Mécanismes naturels de salinisation des eaux de surface et souterraines.

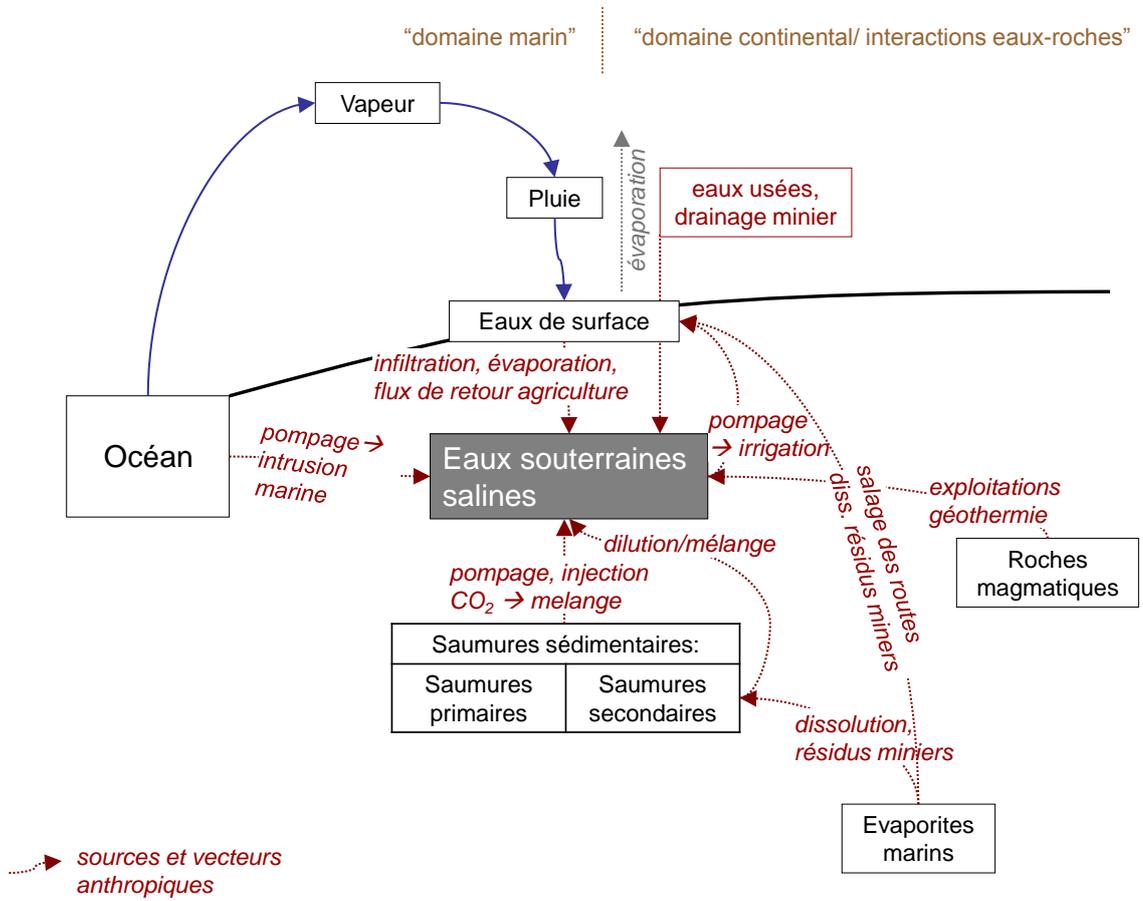


Illustration 2 : Représentation schématique des mécanismes anthropogéniques (directs ou indirects) de salinisation des eaux de surface et souterraines (en rouge) qui se superposent aux mécanismes naturels de salinisation des eaux.

2. Méthodologie d'identification des sources

2.1. INTEGRATION DES METHODES GEOPHYSIQUES ET GEOCHIMIQUES DANS UN CONCEPT GENERAL DE DIAGNOSTIC ET REMEDIATION DE LA SALINISATION D'UNE MASSE D'EAU

L'application des méthodes géophysiques et géochimiques (comprenant les outils isotopiques) s'inscrit dans une démarche générale face à des problèmes de salinisation des aquifères, allant du constat du problème jusqu'à sa simulation numérique et à la mise en place et au suivi des actions de remédiation :

1. **Constat du problème** : Le déclencheur d'une étude sur la salinisation d'une ressource en eau souterraine est en général l'observation, sur des puits, piézomètres, sources ou autres points d'accès à l'eau souterraine, d'une salinité s'approchant ou excédant des valeurs « seuils critiques ». Ces valeurs seuils sont définies par rapport à un ou plusieurs usages de la ressource.
2. **Suivi du problème** : Une première mesure à mettre en place peut être un suivi de la salinité dans le temps sur un ou plusieurs points d'observation. Ce suivi permet d'évaluer des variations temporelles et notamment des tendances d'aggravation du problème, par rapports aux seuils prédéfinis.
3. **Modèle conceptuel de la salinisation** : Un premier modèle conceptuel hydrogéologique et hydrochimique sera basé sur l'ensemble des informations géologiques, hydrogéologiques, géophysiques et géochimiques/minéralogiques disponibles sur le système. Il prendra également en compte les observations initiales sur la salinisation et l'ensemble des sources potentielles (naturelles et anthropiques) soupçonnées dans le contexte local et régional. Au fur et à mesure que l'acquisition de nouvelles données avance, ce modèle sera adapté et peaufiné.
4. **Modèle numérique de simulation et prédiction des phénomènes de salinisation** : Un tel modèle sera basé sur le modèle conceptuel évolutif défini auparavant. Il devrait, à minima, prendre en compte l'hydrodynamique de l'aquifère et le transport conservatif de la salinité. Souvent, il s'avère indispensable d'inclure des effets densitaires. Dans certaines conditions, on ne peut négliger des réactions chimiques qui se déroulent dans l'aquifère (par exemple : dissolution d'évaporitiques, autres échanges avec l'encaissant...). Compte tenu de la relative lourdeur de l'approche, un modèle numérique ne peut être établi systématiquement pour tout problème de salinisation d'aquifère. Néanmoins, il s'agit d'un outil incontournable s'il on souhaite simuler les processus de salinisation et les extrapoler dans le temps. Notamment, il permettra de prédire les effets d'actions de remédiation, souvent coûteuses, avant et pendant leur mise en place. Il sera également possible de simuler l'effet de variations hydro-climatiques sur le phénomène de salinisation.

5. **Actions de remédiation et suivi de leurs effets** : Les actions à entreprendre peuvent se classer en deux catégories. Il s'agit d'une part d'agir sur les causes anthropiques directes (exemple : résidus minières en surface, saumures d'origine industrielle) et indirectes (sur-pompage entraînant une intrusion saline, irrigation en climat aride...) qui ont déclenché la salinisation. D'autre part, des actions directes sur l'aquifère concerné par la salinisation sont envisageables, notamment la recharge artificielle par de l'eau douce de provenances diverses (eaux de pluie, eaux superficielles, eaux usées traitées). Ces actions, relevant du concept de la « gestion active », auraient pour effet, soit de créer un écran hydraulique empêchant une progression d'une intrusion marine, soit de créer une « bulle d'eau douce » pouvant être exploitée au sein d'un aquifère qui autrement ne serait pas exploitable du fait de sa salinité.

Les méthodes géophysiques et géochimiques qui sont au centre du présent manuel soutiennent et accompagnent cette démarche générale dans ses différentes étapes. De façon très générale, ces outils permettent :

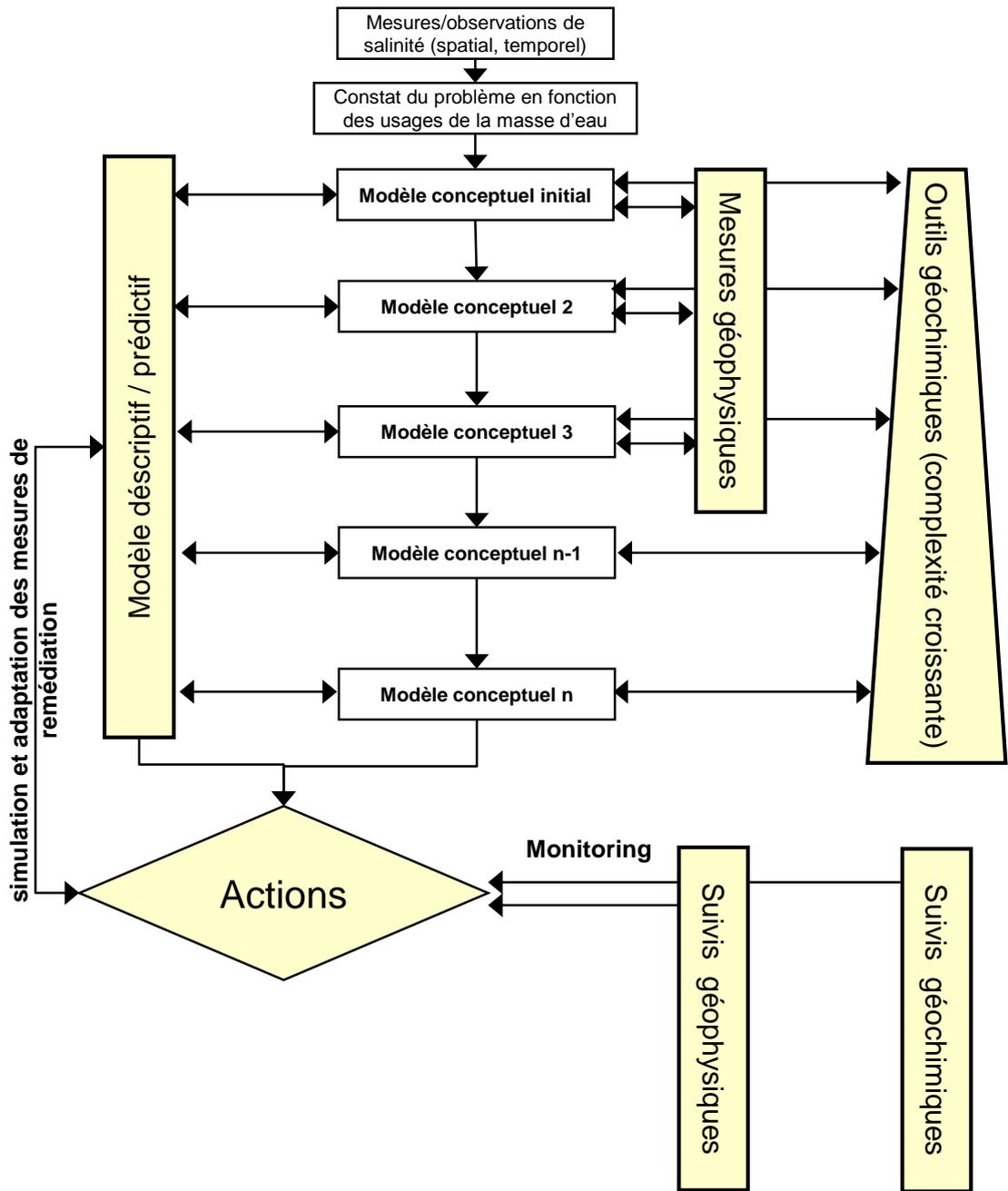
4. de **définir la géométrie** de la salinisation et en déduire des hypothèses sur les mécanismes en jeu,
5. de **caractériser les pôles de mélange**, eaux salines et douces, au sein de l'hydrosystème et les attribuer à des sources de salinité et mécanismes de salinisation,
6. d'**établir la structure des « âges » des eaux salines** et douces dans l'aquifère concerné par la salinisation et en conclure sur l'origine anthropique ou naturelle de la salinité.

La combinaison de méthodes géophysiques et géochimiques peut donc contribuer à l'efficacité des investigations conduites au cours de plusieurs étapes de la méthodologie générale esquissée ci-dessus. Elles servent à mieux définir le système et donc mieux contraindre le modèle conceptuel initial. Ensuite, c'est l'acquisition progressive de données qui permettra de peaufiner le modèle conceptuel par itérations successives et de valider ou invalider des hypothèses sur les sources et mécanismes de la salinisation. En même temps, ces méthodes peuvent apporter leur appui aux modèles prédictifs censés reproduire, voire prédire, les phénomènes observés en fournissant des contraintes supplémentaires à ces modèles.

L'illustration 3 montre la place des méthodes géophysiques et géochimiques comme outils complémentaires pour le diagnostic et la remédiation d'une salinisation de masse d'eau. Leur utilisation intervient en général après des mesures ou observations initiales qui mettent en évidence des phénomènes ou risques de salinisation et donc après le constat du problème. C'est souvent pour vérifier un premier modèle conceptuel qu'on fait appel à ces outils de caractérisation. Ce modèle conceptuel de la salinisation va évoluer au fur et à mesure que des nouvelles données géophysiques et géochimiques permettent de corriger ou peaufiner la compréhension du phénomène. Si un modèle

numérique prédictif est mis en place, il sera basé sur un des modèles conceptuels et évoluera à son tour au gré de l'amélioration des modèles conceptuels. Des actions de remédiation pourront être entreprises sur la base de simulations d'un tel modèle prédictif. Dans cette phase, les méthodes géophysiques et géochimiques ont à nouveau leur place, cette fois pour suivre et contrôler l'efficacité des mesures entreprises. Le suivi géochimique se limitera à une sélection de paramètres indicateurs qui se sont révélés pertinents lors des phases de diagnostic. Un tel suivi doit permettre d'évaluer et de quantifier la régression de la salinisation en fonction du temps.

Des boucles de rétroaction entre suivi, modèle numérique et mesures de contrôle de la salinité permettront par la suite d'adapter et d'optimiser les actions entreprises.



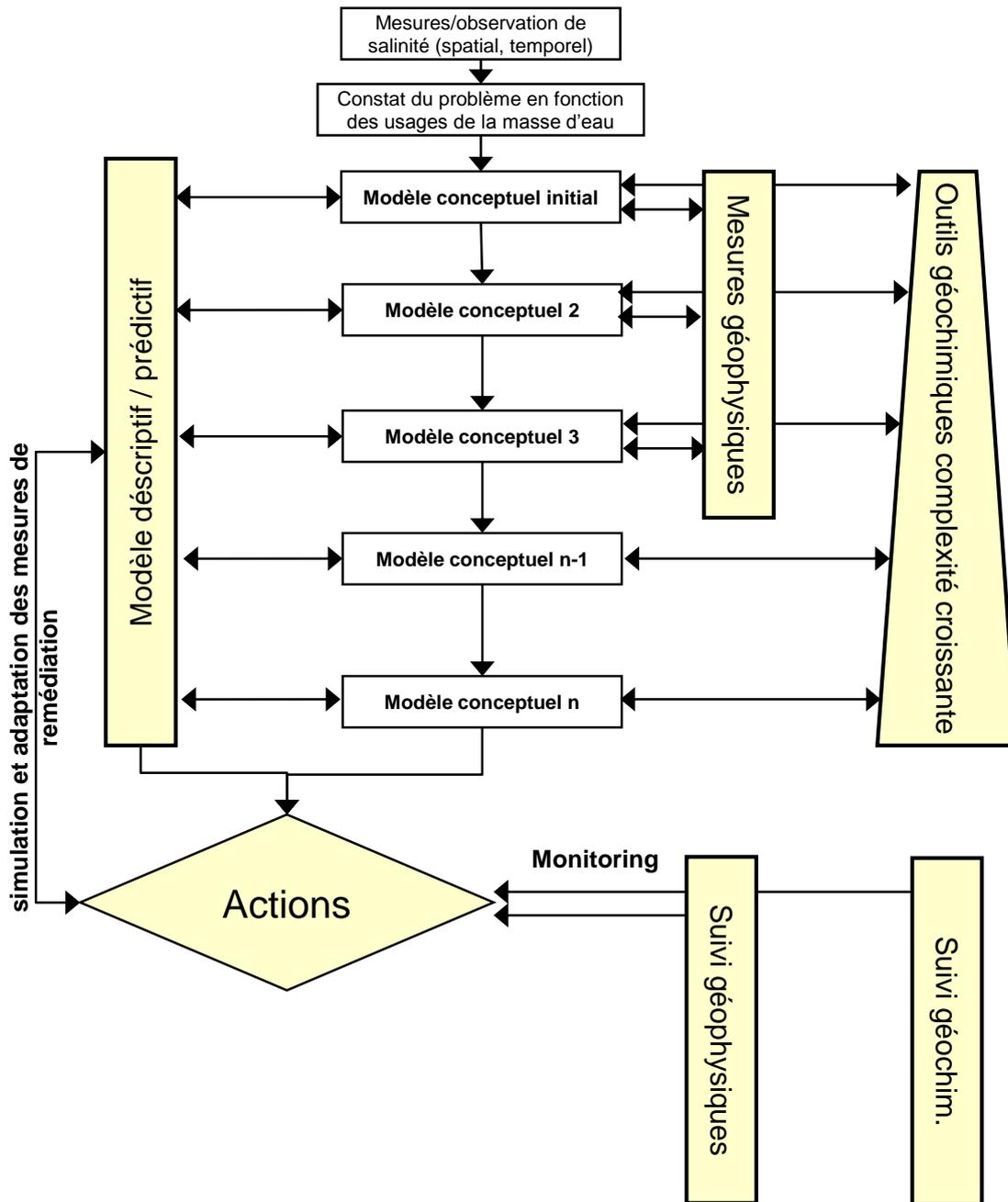


Illustration 3 : Rôle des méthodes géophysiques et géochimiques dans un plan de diagnostic et remédiation d'une salinisation de masse d'eau

Exemple d'application :

Un exemple typique de l'application de cette méthode est le suivi de la **réhabilitation des zones salinisées de la nappe d'Alsace**. En Alsace, l'exploitation du gisement de potasse dans les couches salifères de l'oligocène supérieur a donné lieu à d'importants résidus solides stockés en surface. Leur dissolution a engendré une pollution de la nappe sous forme de trois grandes langues de sel, sur une longueur supérieure à 60 km, partant au Nord-Ouest de Mulhouse et se rejoignant à hauteur de Sélestat (Illustration 4). Cette pollution saline est connue pratiquement depuis le début de l'exploitation. Les premières expertises sur la contamination de la nappe datent des années 1920. Depuis, pour le seul côté français, environ 300 rapports et travaux scientifiques ont été publiés. Un suivi rapproché de la salure dans la nappe a été instauré à partir de 1971 (Contrôle de la salinité de la nappe phréatique dans le département du Haut-Rhin) avec des rapports trimestriels, puis annuels (dernier en date : Urban et Elsass, 2009). Des **études géophysiques** ont permis de caractériser finement les langues de sel, notamment en ce qui concerne leur structure verticale (synthèse récente sur la période 2002-2005 dans Elsass, 2005).

Les premières tentatives de **modélisation hydrogéologique** datent des années 1970 mais il a fallu attendre les années 1990 pour disposer d'un premier véritable modèle multicouche de l'écoulement de la nappe des alluvions quaternaires et du transport de la salure issue des terrils du Bassin Potassique (Noyer et al., 1998). Ce modèle a été affiné progressivement et sa version actuelle prend en compte les nouvelles conclusions sur la géométrie des couches issues des études géophysiques et d'un historique précis des terrils et de leur impact en fonction des travaux de dépollution (Noyer et Elsass, 2006a et 2006b). Du côté allemand, le programme INTERREG III a permis de mettre au point un modèle de transport régional prenant en compte l'ensemble des données sur la nappe des deux côtés du Rhin (Lang et al., 2005, Regierungspräsidium Freiburg, 2008).

Des **mesures de contrôle et de remédiation** ont été entreprises à partir des années 1970 pour réduire l'impact des terrils sur la nappe avec :

- des puits de fixation, situés directement en aval des terrils et agissant comme barrières hydrauliques en pompant les saumures qui sont par la suite transportées vers le Rhin via le saumoduc,
- la dissolution accélérée et contrôlée des terrils avec une récupération des saumures résultantes (élimination vers le Rhin),
- la neutralisation des terrils à faibles teneurs de sel par étanchéifiasson/végétalisation

Le défi le plus important à relever pour les **méthodes géochimiques** réside dans la filiation des sources de salinisation : un certain nombre parmi elles convergent vers une origine commune : les évaporites de l'éocène – oligocène du Bassin Potassique. En effet, c'est la dissolution de ces mêmes évaporites qui donne lieu à une grande diversité des chemins de contaminations : érosion des terrils, dissolution naturelle, saumures résiduelles du traitement, salage des routes etc... Ces évaporites ont une gamme d'âge restreinte et donc une signature géochimique et isotopique relativement

proche. Il en résulte une signature isotopique similaire des saumures issues du lessivage des terrils en surface et celles issues de l'érosion souterraine des diapirs (Kloppmann 1999, 2000; Kloppmann *et al.*, 2001a, 2009). La distinction entre ce fond géochimique et l'apport dû au lessivage des terrils et aux apports directs de saumures issues de l'exploitation par des outils géochimiques s'avère, en conséquence, difficile. Le travail du géochimiste consistera donc en l'identification des variations plus subtiles des signaux liées

- aux différences entre les niveaux des dépôts salifères (niveaux potassiques exploités vs. niveaux sus- et sous-jacents),
- aux altérations des signaux initiaux lors du traitement du sel et du transport et du stockage des déchets, marquant ainsi certaines voies de contamination,
- aux temps de résidence des eaux salines comparés à la chronologie des pollutions.

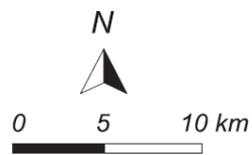
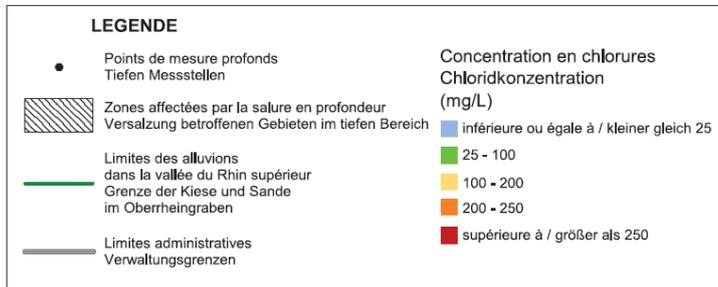
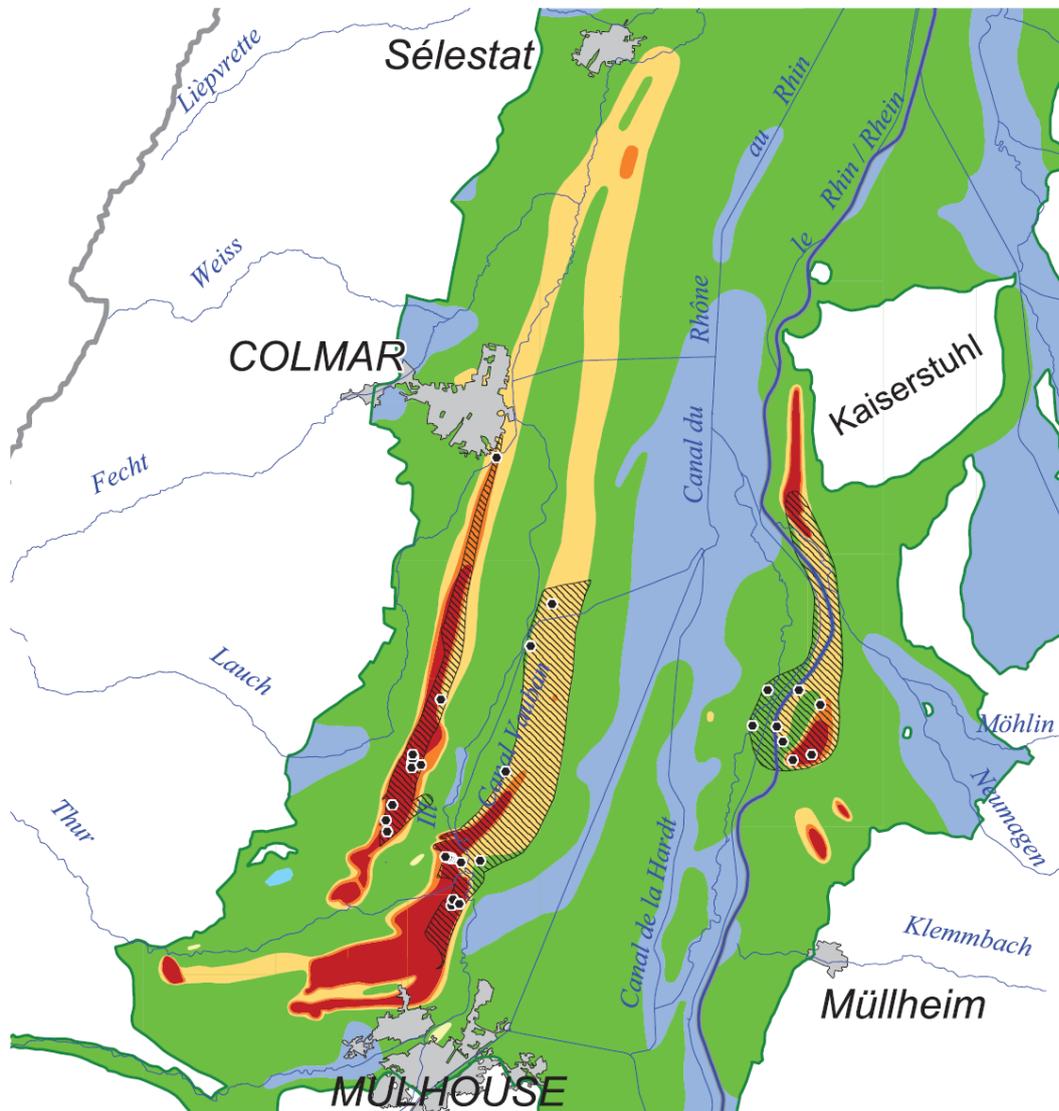
Au fur et à mesure du suivi des mesures de contrôle de la salure/décontamination, des questions spécifiques sont apparues dans certains secteurs. Certains puits AEP en aval des terrils montrent une constante augmentation des teneurs en chlorures depuis environ 1980 en dépit des pompages de fixation et de dépollution qui interceptent la salure provenant des terrils. Ceci semble indiquer une source de salure complémentaire et probablement d'origine naturelle. Il paraît en effet que la langue de contamination en question se propage selon deux axes dont l'origine était à élucider (Illustration 5).

Les **profils géophysiques** réalisés sur le secteur (Dupont et Miehé, 2005) ont permis d'identifier une anomalie fortement conductrice dans des alluvions aquifères d'après les contrôles faits avec la méthode de la résonance magnétique protonique (RMP). Il s'agirait donc, avec une très forte probabilité, d'eau salée dans des alluvions provenant d'une source dans le substratum. Une première campagne d'échantillonnage et d'**analyses géochimiques** avait permis de différencier les faciès chimique de la langue principale et la langue secondaire. Cette dernière appartient à un faciès Ca-Na-Cl alors que la majorité des puits directement en aval des terrils sont prédominés par le sodium (Na-Cl, Illustration 5). La salure profonde pourrait donc être composée de chlorures calciques et dans ce cas participer majoritairement à la pollution du champ captant.

Les études isotopiques et géochimiques (Kloppmann *et al.*, 2009) ont fait appel à une combinaison de traceurs de salinité et de l'âge de l'eau et ont démontré que cette saumure a des caractères d'eaux profondes, même si elle contient des composantes jeunes. Elle est néanmoins très différente de l'eau de dissolution des terrils et il s'agit vraisemblablement d'une venue de saumure naturelle en provenance d'un aquifère gréseux dans les marnes tertiaires à la faveur d'une faille qui aurait été réactivée à différentes périodes.

Cet exemple illustre comment des suivis géochimiques et géophysiques, incluant, si nécessaire, des études ponctuelles approfondies :

- permettent un diagnostic initial de la salinisation,
- servent de base pour un modèle conceptuel et numérique de la masse d'eau concernée et
- accompagnent et contrôlent les mesures de décontamination de nappes salinisées selon le schéma esquissé en Illustration 3.



Réalisation / Bearbeitung : APRONA
Données / Datengrundlage : Région Alsace, LUBW,
Regierungspräsidium Freiburg

Fond de carte / Kartengrundlage :
© IGN BD Carthage / BD Carthage
© Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie
© Daten aus dem RIPS der LUBW
© Landesamt für Umwelt, Wasserwirtschaft und Gewerbeaufsicht

- *Illustration 4 : Panaches de pollution saline en Alsace et au Pays de Bade (Aprona, 2007)*

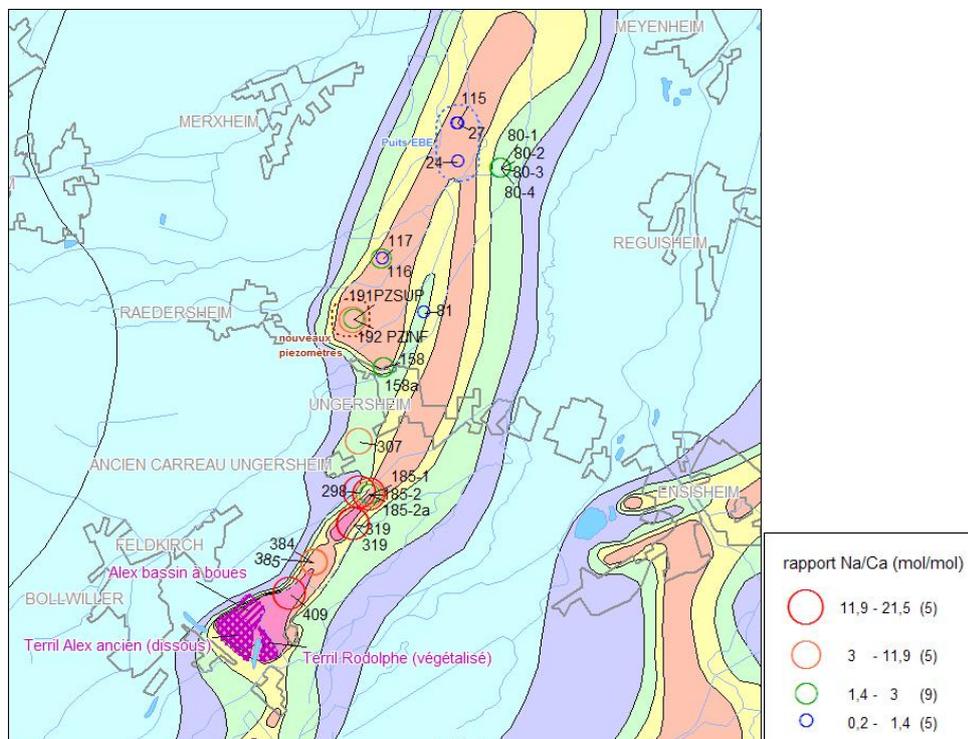


Illustration 5 : Carte de la langue de sel potentiellement naturelle en aval d'Ungersheim (Kloppmann et al. 2009)

2.2. PRINCIPES DE L'APPLICATION DES METHODES GEOPHYSIQUES AUX PROBLEMES DE LA SALINISATION

La **géophysique** permet d'établir la répartition de la résistivité/conductivité et donc du phénomène de la salinisation dans une dimension (logs de puits/forages/piézomètres), deux dimensions (profils verticaux, carte de conductivité...), voire trois dimensions (tomographie). Une contrainte majeure pour l'étude de la salinisation d'une nappe est l'accessibilité à l'information. En règle générale, on ne dispose que d'un accès ponctuel à la qualité des eaux souterraines via des prélèvements dans des puits, piézomètres, forages, ou encore des sources. Les informations obtenues sur ces points d'accès sont généralement trop fragmentaires pour rendre compte de la complexité des interfaces eaux douces – eaux salines fréquemment observée. Les méthodes géophysiques permettent d'interpoler entre ces observations ponctuelles, dans les parties de l'aquifère non accessibles à l'observation directe. Il devient alors possible d'augmenter la résolution des observations sur des zones ciblées, comme l'interface eau douce-eau marine dans les aquifères côtiers.

2.3. PRINCIPES DE LA DISCRIMINATION DES SOURCES DE SALINITE PAR DES METHODES GEOCHIMIQUES

L'hydrogéochimie et la géochimie isotopique offrent une panoplie d'outils d'analyse et d'interprétation des phénomènes de salinisation qu'on peut **classifier selon plusieurs critères**.

Traceurs conservatifs ou non conservatifs : Les concentrations des **traceurs conservatifs** ne sont modifiées dans la nappe que par des mélanges entre eaux de minéralisation différente. Dans ce groupe se trouvent les chlorures et bromures ainsi que leurs isotopes. Ces deux éléments restent, sur une large gamme des concentrations, sous-saturés par rapport à l'ensemble des phases minérales. Ce n'est que par évaporation très avancée ou par contact direct avec des évaporites que ces éléments atteignent des concentrations proches de la saturation en halogénures (sel gemme, sylvite, carnallite,...). Même si les bromures sont plus sensibles à la sorption, notamment sur de la matière organique, ils sont conservés dans la plupart des nappes.

Il est de même pour les isotopes stables de l'eau, qui, une fois que l'eau de recharge a atteint la nappe, ne sont sensibles qu'aux mélanges entre différents types d'eau, à l'exception près des systèmes géothermaux ou pour de forte présence de CO₂. Les traceurs conservatifs sont des outils précieux car leurs teneurs ou rapports permettent des calculs quantitatifs des mélanges entre eaux de provenances et minéralisations différentes.

Les **traceurs non conservatifs** n'évoluent pas seulement par mélange mais aussi par interactions diverses avec la matrice de l'aquifère ou avec des gaz, la matière organique et les bactéries. Des interactions avec l'encaissant ou d'autres processus géochimiques et biogéochimiques (biodégradation, réduction des sulfates, dénitrification...) peuvent en effet changer les signatures chimiques initiales des sources de salinité pour des éléments majeurs comme le Ca et Na ou la plupart des autres éléments majeurs mineurs et traces. Ils peuvent interagir et donc évoluer au sein de l'aquifère (exemple : échanges cationiques qui modifient les rapports Na/Ca et Na/Cl). Il est de même pour les rapports isotopiques de ces éléments qui peuvent être modifiés par des processus d'oxydo-réduction (isotopes du soufre, de l'azote) ou des processus d'interaction eau-roche (isotopes du strontium, du bore...). Si l'on connaît les conditions sous lesquelles ces processus opèrent ou pas et si l'on peut quantifier ces changements, on peut alors déduire des conclusions sur l'origine de la salinité à partir des traceurs non conservés et déduire des informations précieuses sur les réactions géochimiques au sein d'un aquifère affecté par la salinisation.

Traceurs directs et indirects de la salinité : Les **traceurs directs** contribuent eux-mêmes de façon significative à la minéralisation des eaux salines. Du côté des anions il s'agit essentiellement des chlorures et sulfates et leurs rapports isotopiques ($\delta^{37}\text{Cl}$, $\delta^{34}\text{S}$, $\delta^{18}\text{O}$), associés avec des cations majeurs, surtout le sodium et le calcium. Les autres éléments, majeurs, mineurs et traces et isotopes associés accompagnent la salinisation et peuvent donner des indications plus indirectes sur son origine. Dans la famille des **traceurs indirects** figurent aussi les isotopes stables de l'eau, qui donnent des indications sur l'origine de l'eau et non pas directement de la salinité. Ils

conservent néanmoins les traces de processus qui peuvent induire une salinisation, notamment l'évaporation. A cette famille appartiennent aussi les outils de datation (tritium, ^{14}C , CFCs, SF_6 , ^{85}Kr ...) qui nous renseignent non pas sur les sources de salinité mais sur la temporalité de la salinisation : s'agit-il d'intrusion marine induite par la surexploitation récente de la nappe ou, au contraire, d'une transgression vieille de quelques milliers d'années ?

Classification par complexité croissante : A partir des simples mesures physico-chimiques (conductivité), en passant par l'analyse chimique des chlorures, puis des autres éléments majeurs, puis mineurs et traces, on arrive à des outils plus sophistiqués tel que les isotopes stables de l'eau et d'éléments dissous et aux outils de datations chimiques ou radio-isotopiques. L'approche est progressive, dans la complexité et dans les coûts. On balayera d'abord largement à l'aide de paramètres simples, au minimum la conductivité et les teneurs en chlorures, souvent en éléments majeurs, afin de caractériser un grand nombre de points d'accès à la nappe. Ceci donne, épaulé par la géophysique, une image de la répartition des phénomènes de salinisation et de sa nature. Souvent, on cible ensuite un nombre restreint de points pour une caractérisation plus fine (éléments traces, isotopes) dans des secteurs clefs identifiés auparavant. Les données contenues dans les bases de données géochimiques établies pour des aquifères concernés par une salinisation illustrent bien cette approche : le nombre d'analyses en chlorures seules est souvent de plusieurs ordres de magnitude plus grand que le nombre des analyses qui concernent l'ensemble des éléments majeurs. Des données sur des éléments traces et isotopes sont, en règle générale, issues de projets de recherche et donc plus ciblées et plus rarement intégrées dans les bases de données publiques.

L'

Illustration 6 résume cette progression. Nous allons par la suite adopter cette classification des outils des plus simples au plus complexes pour présenter les outils géochimiques et isotopiques. Cette progression correspond bien à la logique de la méthodologie généralement appliquée à des cas de salinisation. L'ensemble des outils est synthétisé et évalué à la fin du chapitre 3.6 (Illustration 33).

Deux conditions fondamentales doivent être respectées pour pouvoir utiliser des traceurs environnementaux (donc pas volontairement introduits dans la nappe), dans les meilleures conditions :

Tout d'abord, les « signatures » géochimiques des sources de salinité (rapports élémentaires comme Br/Cl, rapports isotopiques...) doivent montrer des **contrastes significatifs** et être **stables dans le temps**. En effet, les teneurs en éléments dissous dans les sources de salinité sont souvent plusieurs ordres de magnitude plus élevées que celles de la nappe non impactée. C'est donc le pôle salin qui impose sa composition chimique et isotopique et les eaux contaminées reflètent celle des saumures ou des minéraux évaporitiques, ce qui permet de remonter à l'origine de la salinité, à condition que les sources se distinguent par leurs caractéristiques chimiques.

Deuxièmement, ces signatures ne doivent **évoluer dans l'aquifère que par des processus de mélange entre les eaux**. Cette condition n'est généralement respectée que pour les traceurs idéaux ou conservatif (voir ci-dessus), tel que Cl, Br, isotopes stables de l'eau. Les autres éléments sont échangés entre l'eau, les roches de l'aquifère, les gaz, par des réactions (bio-)géochimiques. La compréhension de ces processus est donc fondamentale pour l'application des traceurs non conservatifs aux questions que pose la salinisation d'une masse d'eau.

Nous disposons à présent d'une « boîte à outils » géochimiques et isotopiques bien fournie qui permet de choisir une combinaison pertinente de traceurs en fonction (1) des sources de salinité potentiellement présentes dans le système, (2) de la nature de l'aquifère (minéralogie, propriétés hydrodynamiques) et (3) du temps de résidence de l'eau dans l'aquifère. L'

Illustration 6 présente l'ensemble de ces outils. Leur application est ensuite détaillée, expliquée et illustrée par des exemples dans le chapitre 3 en suivant la même logique. L'illustration 7 montre les outils isotopiques plus couramment utilisés sur les questions de salinisation.

Illustration 6 : Principaux outils physico-chimiques et isotopiques applicables aux problèmes de salinisation

Complexité/ coût	Outil
	Conductivité
	Chlorures
	Eléments majeurs : Na, K, Ca, Mg, Cl, SO ₄ , HCO ₃ , NO ₃
	Eléments traces : Br, B, F, Sr, Rb, As, Li...
	Terres rares
	Isotopes stables de l'eau δ ¹⁸ O, δ ² H
	Isotopes stables du S et O des sulfates (δ ³⁴ S, δ ¹⁸ O)
	Isotopes stables du B (δ ¹¹ B)
	Isotopes du Sr (⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr)
	Isotopes stables du Cl (δ ³⁷ Cl)
	Isotopes stables du Li (δ ⁷ Li)
	Tritium (³ H), ¹²⁹ I, ³⁶ Cl
	CFC, SF ₆
	Isotopes stables et radioactifs du C (δ ¹³ C, A ¹⁴ C)

***Lanthanides**

58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
140,10	140,90	144,20	(145)	150,40	152,00	157,30	158,90	162,50	164,90	167,30	168,90	173,00	175,00

****Actinides**

90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
232,00	231,00	238,00	237,00	239,10	(243)	(247)	(247)	(251)	(254)	(257)	(256)	(254)	(258)

traceurs de salure : ○ directs ○ indirects (datation)

C	"Classiques", applications courantes en hydrogéologie
U	Recherche, applications en hydrogéologie
Fe	Recherche, en cours de développement ou applications isolées

Illustration 7 : Isotopes actuellement utilisés dans les études hydrogéochimiques et sélection des traceurs isotopiques appliqués dans les études de salinisation

3. Méthodes géochimiques et isotopiques appliquées à la salinisation des nappes

3.1. MESURES DE CONDUCTIVITE ET DE CHLORINITE

Les paramètres de base de toute étude de salinisation sont la conductivité électrique de l'eau et la concentration en chlorures. Le plus souvent, des valeurs élevées de ces deux paramètres, couramment mesurés en routine lors des suivis de qualité des masses d'eau, donnent l'alerte sur un risque de salinisation de la nappe. Comme ils sont mesurés de façon quasi-systématique, il devient possible d'établir des cartes de conductivité, des profils de conductivité au sein de puits, ainsi que des chroniques de l'évolution de la salinité dans des ouvrages individuels. On obtient ainsi une image en trois dimensions de l'étendue du problème ainsi que de son évolution dans le temps. Cette image partielle (puisque les points discrets de mesure, *i.e.* puits, piézomètres..., nécessitent des interpolations) peut être complétée par des mesures géophysiques. Ces dernières seront calibrées par les mesures de conductivité sur le terrain, permettant ainsi une inversion des mesures brutes de résistivité/conductivité.

3.2. ELEMENTS MAJEURS

3.2.1. Balance ionique et qualité de l'analyse

La connaissance des teneurs en éléments majeurs permet d'établir le bilan ionique (E) de l'analyse qui doit vérifier le fait que la somme des concentrations équivalentes des anions doit compenser celle des cations :

$$E^{\pm} (\%) = \left| \frac{\sum epm_{cat} - \sum epm_{an}}{\sum epm_{cat} + \sum epm_{an}} \right| \times 100$$

epm (équivalents par million) = moles/kg * 1000 * valence (pour des solutions diluées, mol/kg \approx mol/L)

La limite pour une analyse exploitable est fixée à un écart maximal de 10% entre cations et anions. Ce paramètre ne permet certes pas une interprétation géochimique quelconque mais permet d'éviter de baser quelque interprétation sur des données peu fiables. Si l'on interprète des bases de données hydrochimiques sur un secteur donné, une étape importante consiste en la sélection des données dont l'erreur sur la balance ionique reste sous un seuil raisonnable. Il s'avère souvent que le seuil des 10% élimine un nombre significatif d'analyses, souvent effectuées à des époques et par des laboratoires différents. Dans ce cas, on peut fixer un seuil plus haut sans pour autant dépasser les 20% et en accordant une confiance limitée à ces points particuliers. Une mauvaise balance ionique peut indiquer (1) qu'un paramètre qui contribue significativement au bilan ionique n'a pas été mesuré ou (2) qu'une ou

plusieurs analyses sont erronées. Un bilan parfait (0% d'écart) par contre doit éveiller le soupçon sur l'hypothèse qu'un paramètre a été calculé (à partir des autres paramètres) et non mesuré, ce qui est parfois le cas pour les bicarbonates.

3.2.2. Facies chimique des eaux salines, interprétation par diagramme de Piper

L'interprétation des éléments majeurs en termes de faciès chimique s'avère précieux quand il s'agit de distinguer des groupes d'eau de chimisme et de minéralisation (salinité) différents au sein d'un aquifère ou système d'aquifère. On peut également identifier des relations entre ces familles notamment en cas de mélanges entre des eaux douces et salines. L'outil le plus fréquemment utilisé est le diagramme de Piper, basé sur les concentrations **équivalentes** (en meq/L) et **relatives** par rapport à la somme des cations voire anions. Il comporte deux diagrammes triangulaires pour les cations et anions ainsi qu'un losange qui combine la somme des cations monovalents (Na + K), celle des cations bivalents (Ca + Mg), et les bicarbonates plus carbonates ($\text{HCO}_3 + \text{CO}_3$) et (Cl + $\text{SO}_4 + \text{NO}_3$). C'est le losange qui est utilisé pour différencier les faciès hydrochimiques rencontrés (Illustration 8). C'est dans les faciès chlorurés sodiques et calciques ainsi que sulfatés-calciques que se situent les eaux les plus salines, alors que la minéralisation des eaux bicarbonatées calciques et sodiques est contrôlée par des équilibres chimiques avec les minéraux moins solubles de l'encaissant et, en conséquence, reste limitée.

Dans sa forme habituel, le diagramme de Piper ne permet pas de distinguer des eaux plus ou moins minéralisées, les concentrations étant ramenées à un pourcentage de la concentration des anions/cations. Si l'outil informatique utilisé le permet, un codage de la salinité par taille ou couleurs permet de contourner ce problème et ainsi identifier les pôles de mélange les plus minéralisés et donc potentiellement responsables pour la salinisation de la nappe.

Exemples d'application :

Les deux exemples suivants illustrent cette approche. Pour le premier, il s'agit des eaux d'un aquifère granitique en Suède (site d'Äspö) exploré jusqu'à une profondeur de 1600 m dans le cadre de recherche d'un site de stockage de déchets radioactifs. On observe une nette augmentation de la salinité avec la profondeur jusqu'à des valeurs proches de 50 g/L, donc plus élevées que l'eau de mer (35 g/L). Les couleurs des symboles du diagramme de Piper (Illustration 9) ont été codées par rapport à la chlorinité. On constate des faciès très variables dans les eaux douces (inférieures à 1 g/L) principalement bicarbonatées-calciques (le faciès le plus courant dans les aquifères sédimentaires) et bicarbonatées-sodiques (signe d'interaction avec des silicates, feldspaths ou argiles). On observe ensuite, à partir de 1 g/L, une évolution progressive entre des eaux chlorurées-sodiques et un pôle salin constitué par une saumure chlorurée-calcique. C'est un faciès fréquemment observé dans les parties profondes des socles cristallins (Canada, Scandinavie, synthèse dans Kloppmann *et al.*, 2002). Le triangle des cations confirme la nature calcique (Ca à 80% contre 20% de cations monovalents) de la saumure et démontre un certain découplage des eaux

bicarbonatées-calciques du reste du système alors que les eaux chlorurées-sodiques évoluent clairement par mélange avec la saumure.

Nous pouvons donc, à partir d'un diagramme de Piper qui différencie la minéralisation par code couleur, tirer des conclusions sur la salinisation dans un aquifère cristallin fissuré. La variabilité chimique des eaux douces et moyennement salines s'explique par ailleurs par l'historique complexe du site, influencé par plusieurs phases douces et salines de la mer Baltique (Laaksoharju *et al.*, 2008).

Le deuxième exemple montre des eaux de la nappe d'Alsace prélevées en aval de deux terrils de résidus de l'exploitation de la potasse, les terrils Alex et Rodolphe. Le panache chloruré a été récemment objet de plusieurs études (Kloppmann *et al.*, 2009 ; Lucas *et al.*, 2010) puisqu'on soupçonne la superposition de sources naturelles et anthropogéniques de salinité dans ce secteur. Le diagramme de Piper montre en effet que les eaux salines sont beaucoup plus variables dans leur composition, essentiellement pour les cations (de 35 à 90% de Na+K), tout comme les eaux douces. Il a été démontré que les rapports cationiques évoluent par échange cationique sur des minéraux argileux. Le fait que les eaux fortement salines soient de facies Na-Cl ou de facies Ca-Cl est compatible avec l'hypothèse de plusieurs sources de salinité.

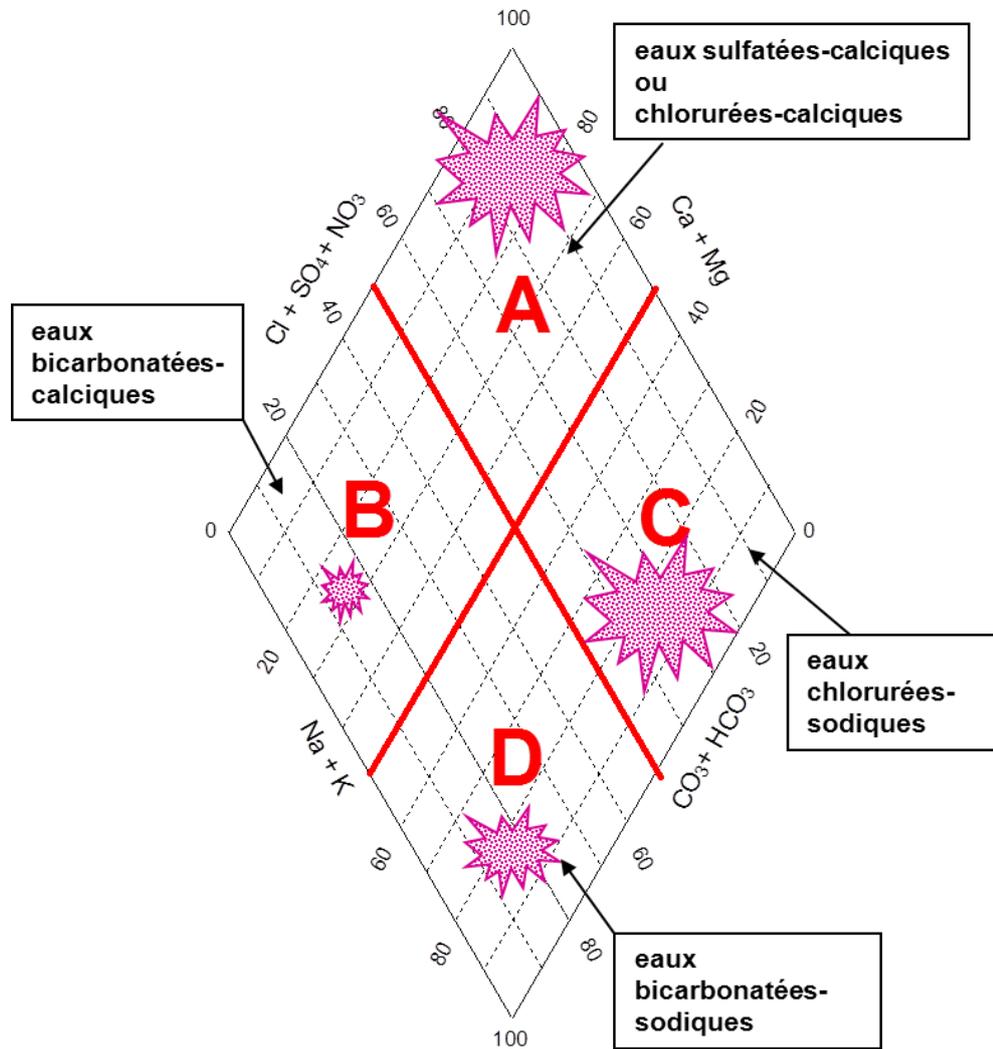


Illustration 8 : Faciès principaux dans le losange du diagramme de Piper. La taille des étoiles symbolise la minéralisation potentielle.

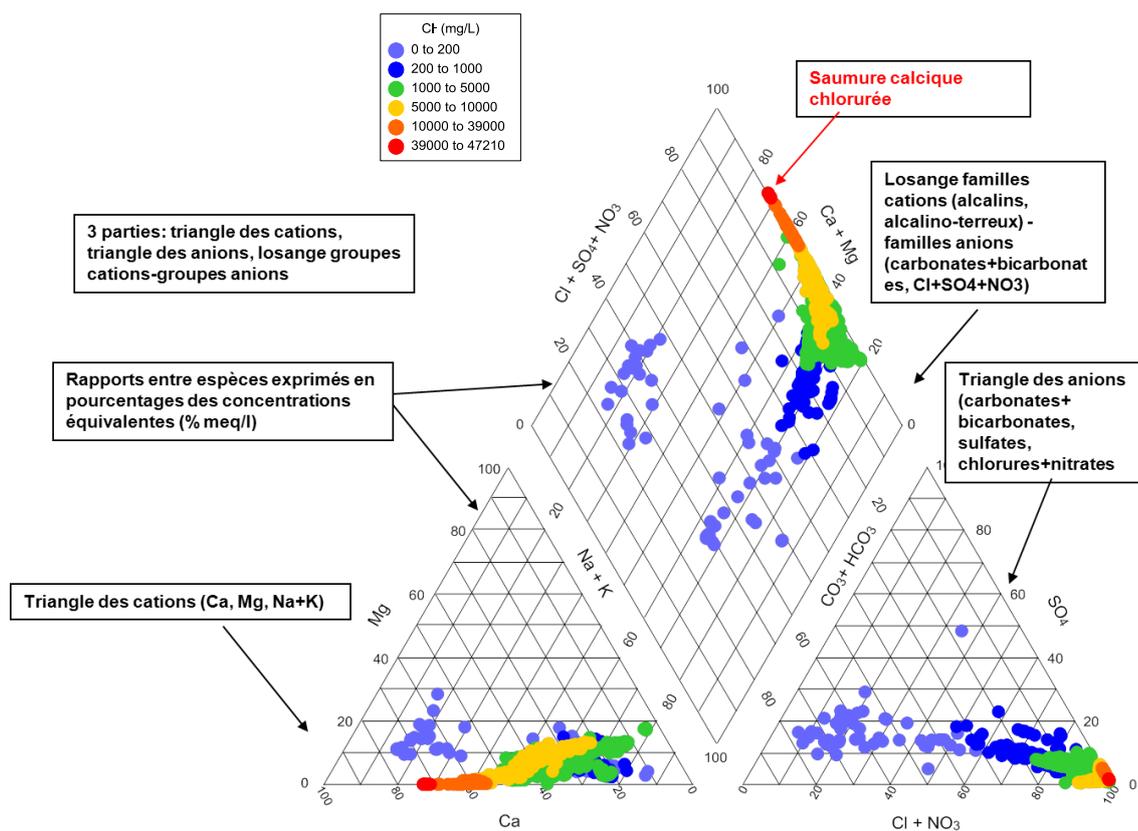


Illustration 9 : Diagramme de Piper des eaux douces et salines du granite d'Åspö (Suède). Les couleurs différencient la chlorinité (Cl)

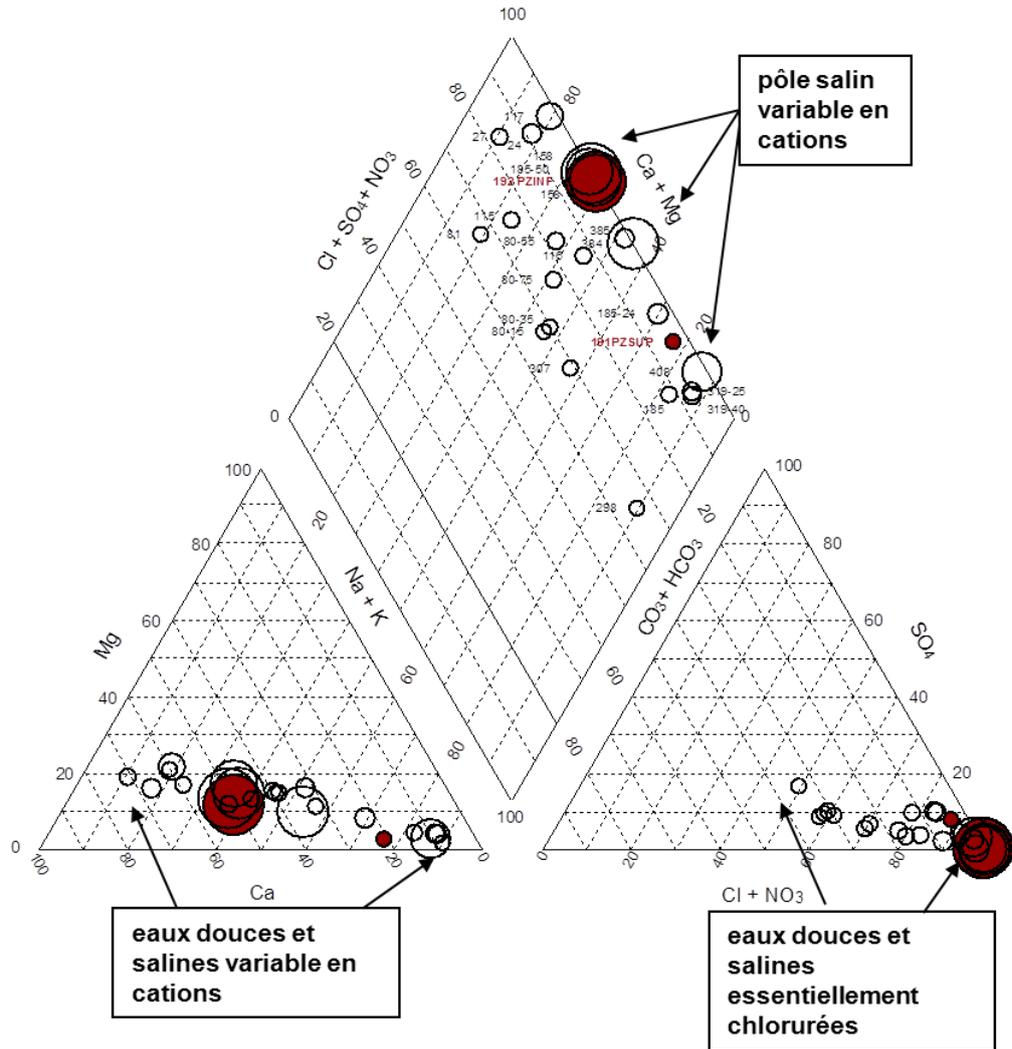


Illustration 10 : Eaux de la nappe d'Alsace, panache de salinité en aval des terrils Alex et Rodolphe ; la taille des cercles correspond à la chlorinité (Kloppmann et al., 2009).

3.2.3. Spectres des éléments majeurs, interprétation par diagramme de Schoeller

Contrairement au diagramme de Piper, le diagramme de Schoeller donne accès aux concentrations absolues (en milliéquivalents/L en échelle logarithmique) ou relatives si on les normalise par rapport à un standard. Les diagrammes « en araignée » permettent de comparer directement des analyses. Le diagramme classique comporte les éléments majeurs, mais on peut rajouter des éléments mineurs ou traces qui paraissent pertinents. Des faciès similaires se caractérisent par une forme similaire des courbes. Des mélanges, notamment la dilution d'une eau saline par une eau peu minéralisée, se manifestent par une succession de courbes parallèles. L'utilisation des concentrations équivalentes permet de comparer les concentrations entre éléments (entre Na et Cl par exemple) et déduire des conclusions sur des déficits ou excès

relatifs (Na par rapport au Cl donne une indication sur des échanges d'ions, l'implication ou non de dissolution de la halite avec $[Na] = [Cl]$, de l'eau de mer ($Na/Cl = 0,86$))

L'exemple suivant (Illustration 11) montre un diagramme de Schoeller représentant des analyses d'eaux salines du bassin évaporitique de l'Allemagne du Nord. Les concentrations ont été normalisées par rapport à l'eau de mer qui, elle, se situerait sur une droite coupant l'axe des ordonnées à 0. Tout excès ou déficit par rapport à l'eau de mer se traduit donc par des valeurs positives ou négatives. On constate, pour ce groupe d'eaux des concentrations équivalentes en Na et Cl ($Na/Cl \approx 1$), signent de dissolution de la halite ($NaCl$) et une dilution progressive d'une saumure 10 fois plus concentrée que l'eau de mer (valeur proche de 1 dans le diagramme ; Illustration 11) à une eau saline 10 fois moins concentrée (valeurs proches de -1 dans le diagramme ; Illustration 11). Les sulfates sont systématiquement appauvris par rapport à l'eau de mer, signe d'une sulfatoréduction active dans la nappe.

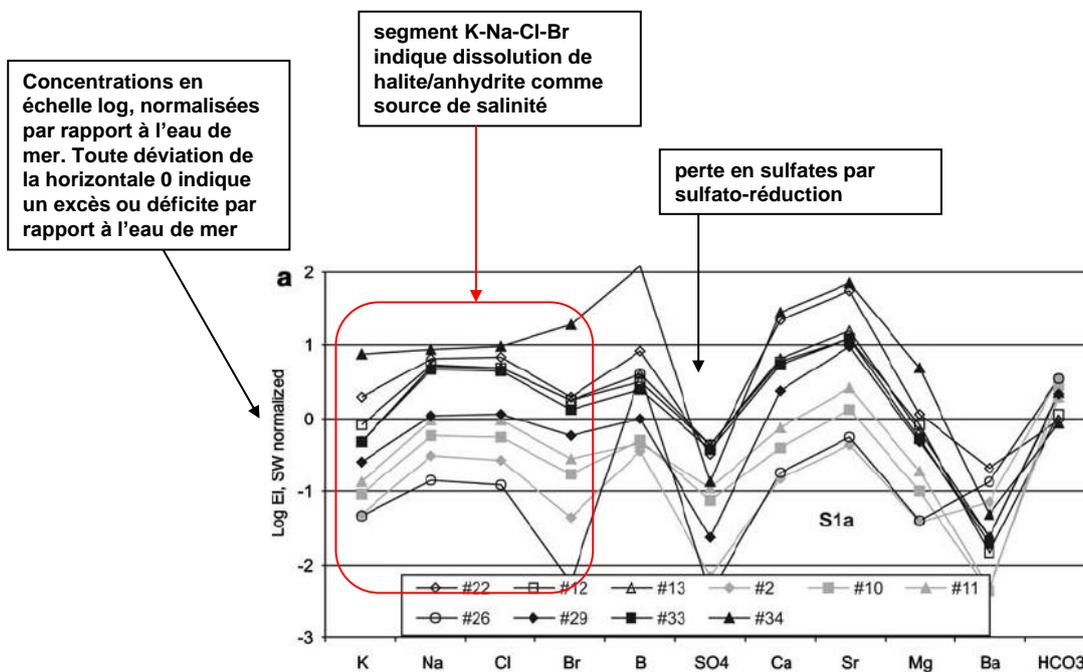


Illustration 11 : Exemple de l'utilisation d'un diagramme type Schoeller, complété par certains éléments mineurs (B, Sr, B, Ba). Les concentrations sont normalisées par rapport à l'eau de mer (d'après Möller et al., 2008, eaux salines du bassin de l'Allemagne du Nord).

3.2.4. Relations ions majeurs-chlorures et ions-ions, interprétation des rapports ioniques et par diagrammes binaires

La représentation des concentrations en éléments majeurs sous forme de diagrammes binaires peut faire apparaître plusieurs éléments utiles pour l'identification des sources de salinité.

Dans le cas d'une **source de salinité unique, diluée par une eau douce unique** (recharge par les pluies ou eaux superficielles) on observera une **corrélation linéaire** (si les axes du diagramme sont linéaires et non pas logarithmiques) entre le pôle salin et le pôle d'eau douce, ceci à condition que les deux éléments se comportent de façon conservative.

Le plus souvent on met en opposition un **élément non conservatif** (exemple Na ou Ca) et un **élément conservatif** (les chlorures). Comme ce dernier n'évolue que par mélange (dilution), toute déviation de la tendance linéaire de mélange signifie que l'autre élément se comporte de façon non conservative. Dans l'exemple de l'illustration 12, on observe, pour une partie des points, une perte nette en sodium par rapport aux chlorures. On peut en conclure que les eaux salines interagissent avec leur encaissant. Dans notre exemple, la perte en Na est compensée par un gain en Ca. On est face à un échange cationique sur des argiles qui fixent le Na et libèrent en échange du Ca. L'excès en Ca apparaîtrait dans un diagramme du même type Ca vs. Cl avec une déviation de la courbe de dilution mais dans le sens opposé. Ces échanges ont souvent lieu en milieu côtier et peuvent nous donner des renseignements précieux sur la succession de transgressions-régressions qui induisent la salinisation puis la redilution (Walraevens *et al.* 2007).

Russak et Sivan (2010) ont étudié en laboratoire et sur le terrain les **effets d'une salinisation et radoucissement (freshening) d'un aquifère côtier**. Aussi bien en laboratoire (expériences sur colonnes de sédiments) que *in situ* ils observent lors de la salinisation un excès en Ca^{2+} et Sr^{2+} , par rapport à une simple dilution, compensé par un déficit en K^+ et Mg^{2+} et à un moindre degré en Na^+ . Les éléments K, Na, Mg sont donc fixés sur des argiles qui libèrent du Ca et, en petite quantité, du Sr. Le processus inverse a lieu lors de l'adoucissement de la nappe (dilution par des eaux douces). Un modèle géochimique parvient à reproduire ces processus (Illustration 13). Un indicateur de salinisation a été proposé par ces auteurs afin de distinguer une salinisation en progression d'une salinisation en cours résorption.

En reportant la **courbe d'évolution de l'eau de mer** sur le même graphique, on peut conclure sur la nature des saumures qui sont à l'origine de la salinisation. Si elles sont « primaires », donc directement le résultat de l'évaporation de l'eau de mer, elles se situeraient sur la courbe d'évaporation (Illustration 14 ; et en vert sur l'illustration 12). En évaporant l'eau de mer, on concentre d'abord tous les éléments de la même façon, en conservant donc les rapports marins entre les éléments (ex. Cl/Na). Au moment où certains minéraux commencent à précipiter, les ions qui sont incorporés dans ces évaporites sont appauvris dans la saumure. Pour le calcium, ceci est le cas dès la précipitation de gypse ou anhydrite (CaSO_4) qui enlève du Ca de la solution. La halite

étant plus riche en Na (par rapport au Cl ; $Na/Cl = 1$) que l'eau de mer ($Na/Cl = 0,86$), celle-ci s'appauvrit en Na dès que ce minéral (NaCl) commence à précipiter. Les saumures primaires (d'évaporation) ont donc des rapports Na/Cl plus faibles que les sels correspondants. L'évolution des saumures d'évaporation est similaire pour Na, Ca, Sr, tous incorporés tôt dans les sels précipitant.

D'autres éléments se comportent de façon différente (Illustration 14, partie droite). K, Br, Li, B, Mg... ne sont que très peu incorporés dans la halite et se concentrent donc, dans un premier temps, dans la saumure mère relativement au Cl. Ce n'est qu'après une évaporation très avancée que des minéraux qui contiennent ces ions précipitent (ex. sylvite KCl, bischofite $MgCl_2 \cdot 2H_2O$, carnallite $KMgCl_3 \cdot 6H_2O$). Il en résulte une modification de la variation de la concentration de ces éléments dans les saumures par rapport au Cl.

En combinant différents éléments avec le Cl dans des diagrammes binaires et en analysant les rapports éléments/Cl, on peut donc distinguer des saumures issues de la dissolution des sels marins et des saumures résiduelles de l'évaporation d'eau de mer. Des saumures de ce type ont été trouvées au sein des gisements de potasse en Alsace (Dotsika et Poutoukis 1988, Illustration 12). L'ensemble des eaux fortement salines montrent des rapports Na/Cl similaires, légèrement supérieurs à celui de l'eau de mer. Le point le plus concentré est proche de la saturation en halite. Ces saumures sont liées à la présence de terrils (pipeline de transport de saumures de dissolution accélérée, le « saumoduc », saumures prélevées directement en aval des terrils) ou à la présence de diapirs de sel en contact avec la nappe. Le diagramme binaire Na vs. Cl (Illustration 12) permet donc de conclure pour la nappe d'Alsace que :

- les saumures primaires (eau marine évaporée résiduelle) ne participent pas à la salinisation de la nappe,
- ce sont des saumures issues de la dissolution d'évaporites qui constituent le pôle salin dans le système, sans qu'on puisse dire s'il s'agit de dissolution naturelle (diapirs) ou induite par l'homme (terrils),
- ces saumures sont progressivement diluées dans la nappe par des eaux de recharge (pluies, rivières...),
- certaines eaux salines sont appauvries en Na et enrichies en Ca. L'existence d'eaux salines de faciès chloruré-calcique est objet de débat quant à leur origine (Jaillard, 2005 ; Kloppmann, 2010 ; Lucas, 2010,). L'hypothèse la plus cohérente est celle d'un échange cationique sur les argiles contenus dans l'aquifère alluvial, libérant du Ca et fixant du Na (Bauer *et al.* 2005). Ce mécanisme, accompagnant la dilution progressive des eaux salines, serait donc à l'origine de la courbe de dilution non conservative observée dans le diagramme Na vs. Cl.

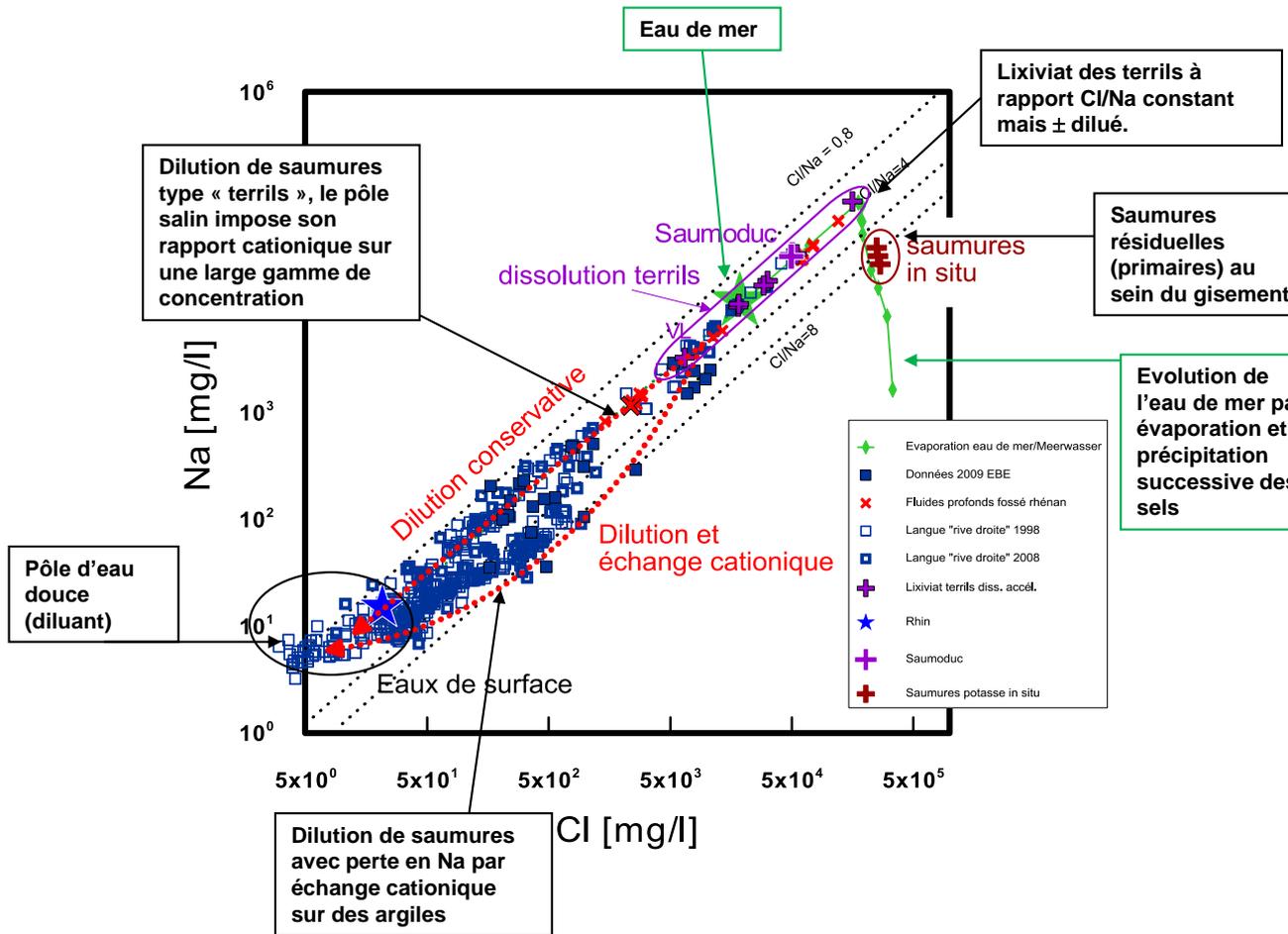


Illustration 12 : Corrélation sodium versus chlorures pour l'ensemble des eaux des langues de sel de part et d'autre dans la nappe d'Alsace (Kloppmann, 2010)

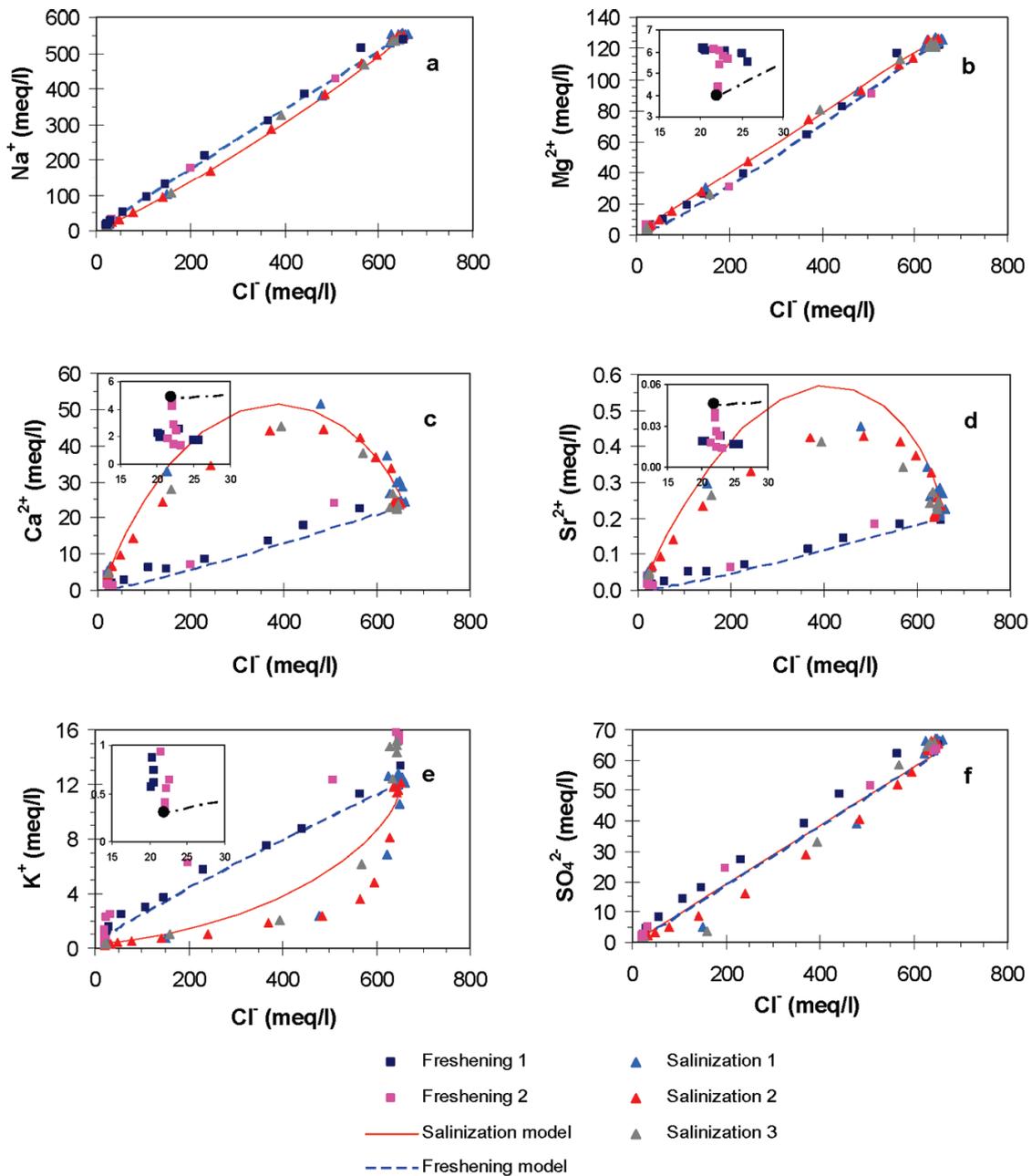


Illustration 13 : Interactions eau-roche lors de la salinisation et re-dilution : étude expérimentale sur colonnes de sédiment (triangles : salinisation, carrés re-dilution) et modélisation PHREEQC (ligne rouge : salinisation, ligne bleue re-dilution), Russack et Sivan (2010)

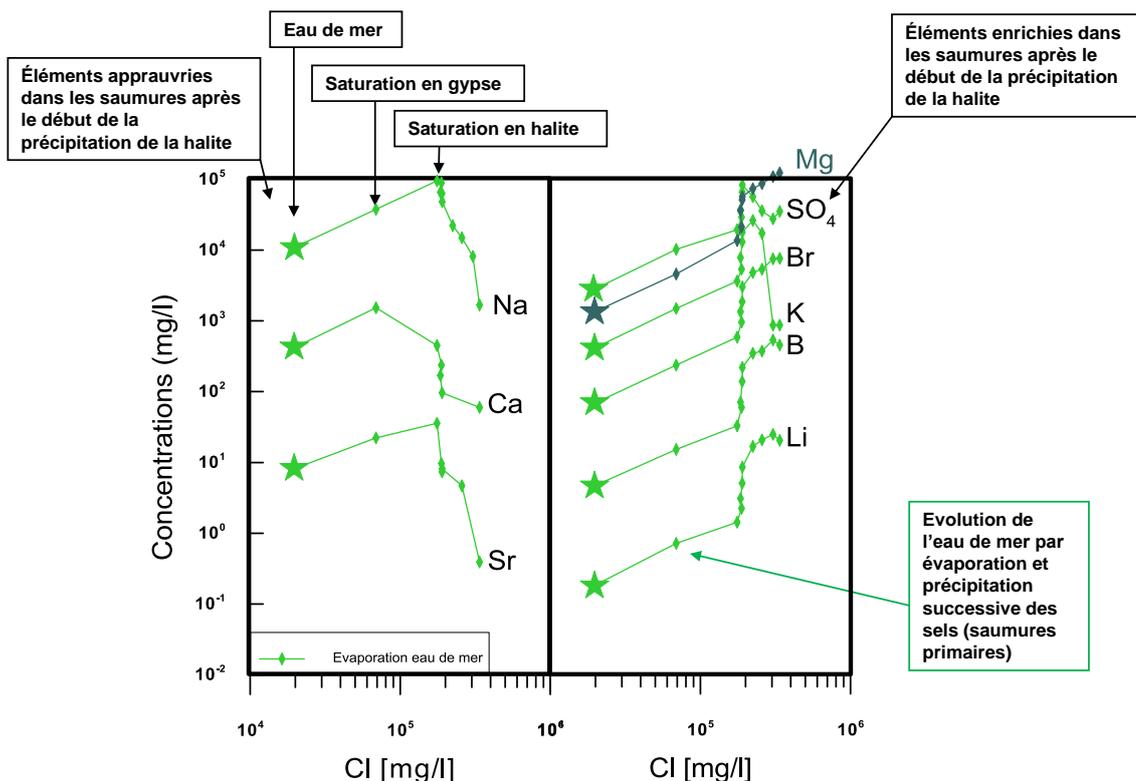


Illustration 14 : Evolution du chimisme de l'eau de mer par évaporation et précipitation successive des évaporites (gypse, halite, chlorures et sulfates de Mg, K, ...), données de Fontes et Matray (1993).

3.3. ELEMENTS MINEURS ET TRACES

3.3.1. Eléments mineurs et traces : rapports éléments/chlorures et interprétation par diagrammes binaires

Les halogénures, **bromures et chlorures** ont un comportement similaire et conservatif lors de la dilution d'eaux salines avec des eaux douces. Le rapport Br/Cl du pôle salin est donc conservé sur une large gamme de concentrations avant de tendre vers celui des eaux douces diluant. Des interactions eau-roche n'affectent pas le rapport des deux éléments contrairement à la plupart des autres ions. Les rapports Br/Cl, diagrammes binaires Br vs. Cl ou Br/Cl vs. Cl ont été largement utilisés dans les études de salinisation mais aussi de contamination par des eaux usées ou autres polluants (Davis *et al.*, 1998 ; Hsissou *et al.*, 1999 ; Freeman, 2007). On a pu, dans de nombreuses études, distinguer des sources de salinité liées à l'influence marine (biseau salée, précipitations et aérosols marins, paléo-eaux marines), à la dissolution d'évaporites et à l'infiltration d'eaux usées.

Exemples d'application :

L'exemple suivant montre l'utilisation d'un type particulier de diagramme binaire pour l'identification des sources de salinité dans les couches profondes du Bassin de Paris (Fontes et Matray, 1993). Il s'agit d'un diagramme Cl/Br vs. Cl (Illustration 15). Dans une telle représentation, des évolutions à rapport constant (ex. évaporation sans formation de sels solides) se traduisent par des tendances horizontales. Il devient ainsi très simple de reconnaître des processus qui changent le rapport ionique, tel que la précipitation d'évaporites ou la dilution par une eau dont le rapport est très différent du rapport salin.

On remarque sur ce diagramme l'évolution des saumures primaires (en rose) et celle des sels solides correspondants. Les rapports Cl/Br de ces derniers sont systématiquement plus élevés que ceux des saumures mères puisque le Br ne s'intègre que très peu dans les sels et se concentre donc, relatif au Cl, dans le liquide. Néanmoins, puisque les saumures sont de plus en plus enrichies en Br, les sels formés à partir de ces saumures le sont aussi, ce qui fait que les derniers sels (carnallite, bischofite, tachyhydrite) ont des rapports Cl/Br inférieurs à celui de l'eau de mer. Ceci introduit une certaine ambiguïté dans l'interprétation, les rapports des sels très évolués correspondent en fait à ceux des saumures entre le stade de la halite et de l'epsomite. Néanmoins la présence des sels très évolués reste rare dans les bassins sédimentaires.

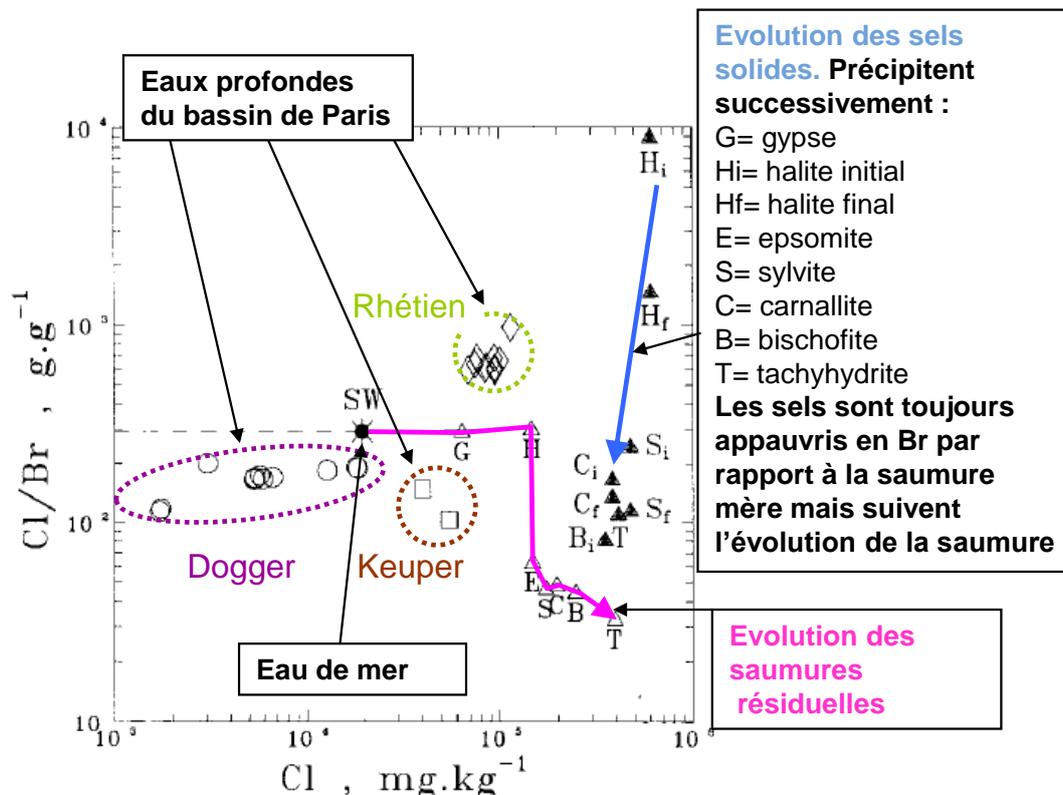


Illustration 15 : Diagramme Cl/Br vs. Cl pour l'évaporation de l'eau de mer (SW) et les sels précipités successivement, ainsi que pour des eaux profondes fortement salines du Bassin de Paris (Fontes et Matray, 1993)

Le **bore** est un co-traceur de la salinité, très utilisé du fait de son ubiquité dans les roches et les eaux continentales et marines, et de sa grande mobilité qui fait de lui un traceur avec un comportement proche de celui des halogénures. Un facteur limitant à son utilisation comme traceur de salinisation est son affinité à la sorption sur des argiles et hydroxydes qui peut diminuer le rapport Cl/B dans l'eau. Différents types d'eaux salines se caractérisent par différents rapports Cl/B. Dans la gamme basse des rapports Cl/B se situent les fluides riches en B : les eaux hydrothermales, les eaux usées et les saumures résiduelles de l'évaporation de l'eau de mer (saumures primaires).

3.3.2. Terres rares

Dans certains cas, les terres rares (rare earth éléments, REE dans la littérature internationale), souvent combinés à l'yttrium (REY) ont été utilisées comme traceurs de la salinité. Les profils de terres rares, systématiquement normalisés par rapport à un standard, nous renseignent principalement sur les roches et minéraux avec lesquels les eaux souterraines ont été en contact. Les signatures des terres rares reflètent la lithologie de la zone de recharge et du réservoir sans que ces signatures évoluent au sein du même réservoir par dissolution/précipitation, à condition que la lithologie soit

constante. La dissolution de la halite, très pauvre en terres rares, n'impacte pas les concentrations en REY, contrairement à la dissolution d'anhydrite. Les concentrations en terres rares combinées à celles des majeurs, mineurs et traces ainsi qu'à des traceurs isotopiques (H, O, C, S, Sr) ont été utilisées dans différents contextes pour identifier les sources de salinité (diapirisme permien dans le Bassin de l'Allemagne du Nord, Möller et al., 2008 ; fluides salins du rift du Jourdan, Möller et al., 2006, 2007 ; nappe d'Alsace, Kloppmann et al., 2009).

Une source spécifique de chlorures, constituée par les eaux usées domestiques, est aisément identifiable par des profils de terres rares montrant une anomalie positive du gadolinium. Le Gd est effectivement utilisé dans l'imagerie médicale comme produit de contraste lors des examens par IRM. Il est de ce fait omniprésent dans les eaux usées urbaines des pays développés et s'est révélé un indicateur sensible de la présence de ces eaux usées dans les hydrosystèmes de surface et souterraines.

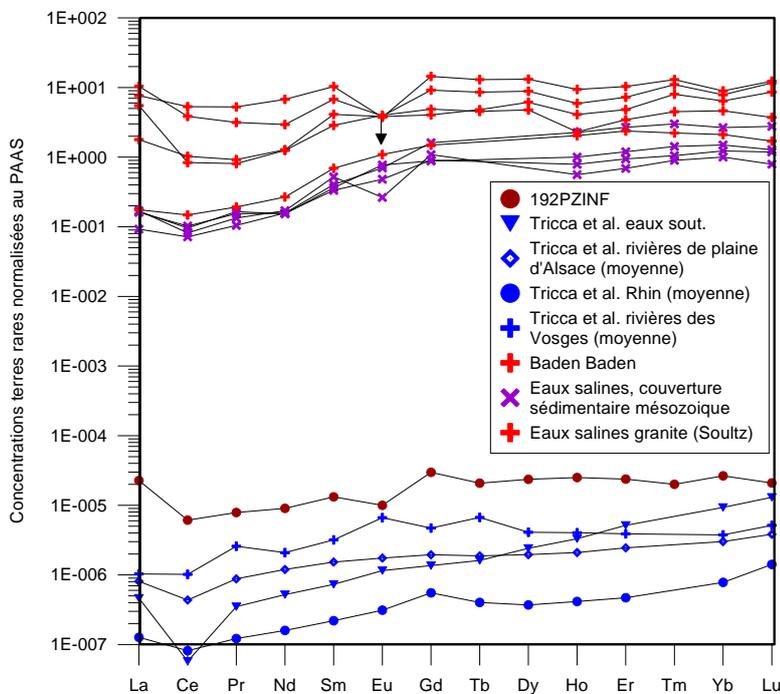


Illustration 16 : Concentrations en terres rares, normalisées au PAAS (Mc Lennan); dans les eaux de surface et les eaux salines de la nappe d'Alsace ainsi que dans les saumures du socle cristallin et de la couverture mésozoïque dans le Fossé rhénan, ainsi que les eaux de surface du Rhin, des Vosges et de la plaine d'Alsace (Tricca et al., 1999, Kloppmann et al., 2009)

3.4. ISOTOPES STABLES

Pour l'ensemble des isotopes stables discutés ici, à l'exception près de ceux du strontium, la notation δ est utilisée (par ex : $\delta^{18}\text{O}$ et $\delta^2\text{H}$). Les rapports isotopiques de chaque élément sont exprimés par rapport à ceux d'un standard en pour mille (‰) noté $\delta = [(R_{\text{échantillon}}/R_{\text{standard}}) - 1] \times 1000$. Dans cette notation, R est le rapport isotopique (ex : $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$). R_{standard} est le rapport isotopique d'un standard conventionnel dont la valeur

de δ est, par définition, ‰. Pour les isotopes de l'eau (H, O du H_2O) ainsi que pour les isotopes de l'oxygène des sulfates dissous ($\delta^{18}O$ du SO_4) on utilise comme standard le rapport moyen de l'eau de mer (SMOW). Pour les isotopes du soufre, le Canon Diabolo Troïlite (CDT) est utilisé comme standard alors que l'acide borique standard NBS951 est utilisé pour les isotopes du bore. Pour les autres isotopes (voir Clark et Fritz, 1997), une augmentation du δ signifie en général un enrichissement de l'isotope lourd par rapport à l'isotope léger (ex. ^{18}O par rapport au ^{16}O).

3.4.1. Isotopes stables de la molécule d'eau

Les isotopes stables de la molécule de l'eau sont ceux de l'oxygène et de l'hydrogène avec ^{16}O (99,762%), ^{18}O (0,200%) et ^{17}O (0,038%) ainsi que 1H (99,985%) et 2H (0,015%).

En dehors d'une évaporation, d'un échange avec les gaz dissous (CO_2) ou d'une interaction eau-roches à des températures élevées, les isotopes stables se comportent comme un traceur conservatif, indicateur parfait des mélanges de différentes sources de recharge de la nappe. L'abondance relative des isotopes stables de la molécule de l'eau permet également de reconstituer l'histoire climatique d'un aquifère (Mook et al., 2001). Il devient ainsi possible d'identifier des eaux suffisamment anciennes pour qu'elles portent la signature d'un climat plus froid (pléistocène) et donc d'un âge supérieur à 10000 ans (paragraphe 3.5.3).

L'analyse des isotopes de la molécule de l'eau permet alors de :

- tracer l'origine de la recharge de la nappe (eaux météoritiques, eaux de surface...) aussi bien dans l'espace (zone de recharge) que dans le temps (âge de la recharge), et ainsi de mieux contraindre les circulations et mélanges dans l'aquifère concerné par la salinisation,
- identifier une intrusion d'eau marine. On trouvera typiquement, dans un diagramme δ^2H vs. $\delta^{18}O$, une droite de mélange avec un pôle salin à 0 ‰ vs. SMOW et un pôle d'eau douce correspondant à la moyenne de la recharge de la nappe ou, plus généralement, à la signature de la nappe hors de l'influence du biseau salé,
- identifier des composantes d'eau douce ancienne (>10 ka) et ainsi déduire une chronologie de la salinisation,
- mettre en évidence des processus d'évaporation induisant une salinisation : (1) évaporation des précipitations ou des eaux superficielles avant l'infiltration, accompagnée d'une augmentation de la minéralisation, notamment dans des régions semi-arides ou arides, (2) évaporation de l'eau de mer produisant des saumures « primaires ». Ces processus sont accompagnés d'une évolution conjointe des isotopes de l'eau avec enrichissement des isotopes lourds dans l'eau saline. Dans un diagramme δ^2H vs. $\delta^{18}O$, l'évaporation se traduit par une corrélation linéaire (sauf pour les saumures très évoluées) avec une pente plus faible que celle de la droite des eaux météoritiques.
- Identifier des processus de minéralisation par interaction eau-roche : (1) dissolution d'évaporites par des eaux douces sans changement de la signature

isotopique de l'eau. Dans un diagramme $\delta^{18}\text{O}$ vs. salinité, les points se situeraient sur une droite horizontale à $\delta^{18}\text{O}$ constant et salinité variable, (2) interactions eau-roche à haute température (eaux géothermales), le $\delta^{18}\text{O}$ évoluera alors par échange avec l'oxygène contenu dans les silicates, carbonates... mais sans modification du $\delta^2\text{H}$. Dans ce cas, les échantillons se situent sur une tendance horizontale dans un diagramme $\delta^2\text{H}$ vs. $\delta^{18}\text{O}$.

Les Illustration 17 et Illustration 18 (Gat, 1981) illustrent l'évolution du $\delta^{18}\text{O}$ en fonction de la salinité et du $\delta^2\text{H}$ en fonction du $\delta^{18}\text{O}$ pour différents mécanismes de salinisation. En résumé, on peut dire que de nombreuses sources de salinité sont associées à des caractéristiques isotopiques qui peuvent être distinguées de celles des eaux météoriques. La signature isotopique de la molécule d'eau est le plus souvent mieux conservée que la composition chimique qui peut être soumise aux processus de dissolution, d'échanges d'ions, de précipitations, etc.

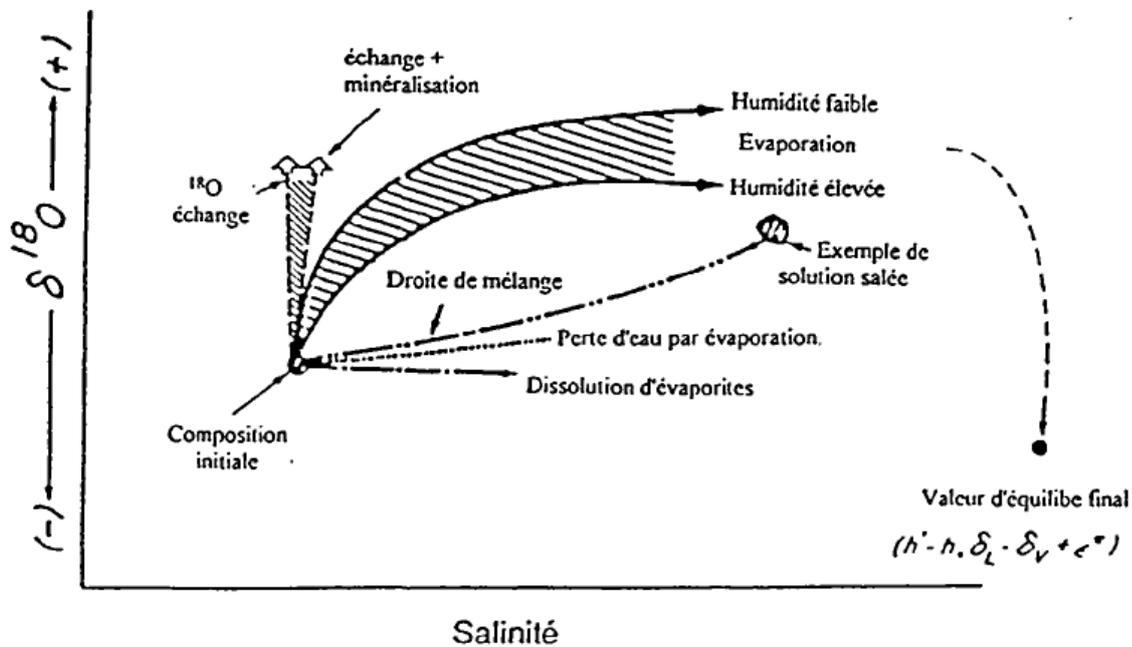


Illustration 17 : Variations de la composition isotopique de l'eau, associées aux différents processus de salinisation. Diagramme $\delta^{18}\text{O}$ /salinité (d'après Gat, 1981).

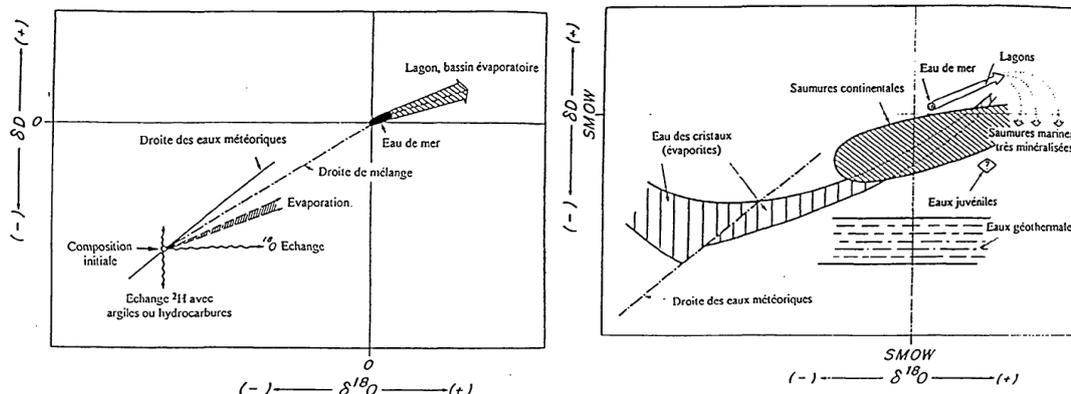


Illustration 18 : Variations de la composition isotopique de l'eau, associée aux différents processus de salinisation. Diagramme $\delta^{18}O$ vs. δ^2H (d'après Gat, 1981).

Exemples d'application :

Dans le contexte de la **nappe rhénane**, les isotopes stables de l'eau ne tracent qu'indirectement les sources de la salure, contrairement aux aquifères côtiers où des signatures isotopiques s'approchant de celle de l'eau de mer mettent en évidence des intrusions salines. Elles permettent, par contre, de remonter aux composantes de la recharge de la nappe et ainsi d'élucider les échanges et flux dans l'aquifère. Des études antérieures ont permis de délimiter, sur la base d'un grand nombre d'analyses extensives dans la partie allemande et française de la nappe du Rhin (Göppel et Eichinger, 1997; Kloppmann, 1997, 1999, 2000; Kloppmann *et al.*, 2001a; Bauer *et al.*, 2005), trois composantes principales et récentes de recharge des eaux souterraines alluviales. Il s'agit :

- (1) des eaux les plus enrichies en isotopes lourds (^{18}O , 2H) qui représentent la recharge locale par infiltration directe des précipitations sur la plaine rhénane ($\delta^{18}O$ moyen de -8 ‰),
- (2) des eaux souterraines rechargées par les rivières des piémonts ($\delta^{18}O$ moyen de -9 ‰),
- (3) des eaux contenant une part significative d'eau du Rhin ($\delta^{18}O$ de -10 à -11 ‰).

Une quatrième composante, également appauvrie en isotopes lourds, a été identifiée dans certains forages profonds loin de la zone de l'influence directe du Rhin. Il s'agit d'eaux "fossiles" rechargées à la fin de la dernière glaciation (>10000 ans).

Ces résultats sont illustrés dans l'illustration 19. Elle montre les groupes d'eaux qui se dessinent sur la droite météorique locale, avec la recharge locale, la nappe alluviale hors de l'influence du Rhin, la nappe contenant >30 % de filtrat de rive et les quelques points (exemple : Oberrimsingen) pour lesquels une composante pléistocène est

probable. Ce cas sera aussi discuté dans le chapitre sur la datation des eaux anciennes (chapitre 3.5).

Il est certain que les isotopes stables de l'eau constituent, dans le contexte de la nappe rhénane, un traceur très pertinent de l'hydrodynamique. Leur analyse dans les eaux salines peut nous renseigner sur la provenance de l'eau (essentiellement de l'eau de pluie) ayant interagit avec des sels solides, des terrils par exemple. Un autre indice de l'origine de la salinité serait un appauvrissement significatif en isotopes lourds ($\delta^{18}\text{O}$ et $\delta^2\text{H}$ très négatifs) hors de la zone d'influence du Rhin, associé à des faibles teneurs en tritium et une faible activité ^{14}C . Dans ce cas, on pourrait identifier des saumures contenant une composante ancienne.

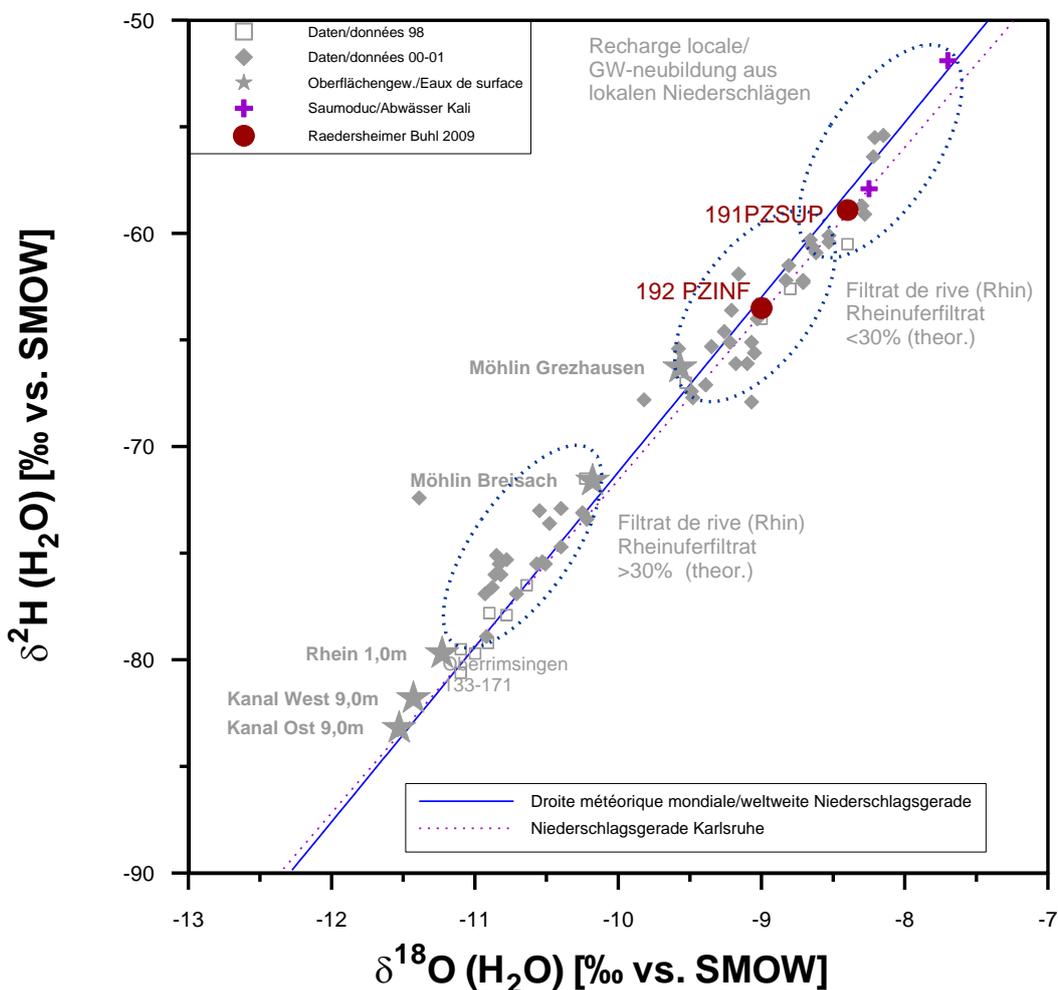


Illustration 19 : Diagramme des isotopes stables de l'eau ($\delta^2\text{H}$ vs. $\delta^{18}\text{O}$) dans la nappe rhénane (Kloppmann et al., 2009, reprenant des données de Hydroisotop, 1998 et Kloppmann, 2000)

3.4.2. Isotopes du bore

Le bore peut être utilisé comme traceur de la salinité dans les systèmes aquatiques en raison de sa forte solubilité, ses teneurs mesurables dans la *quasi*-totalité des eaux naturelles et l'absence d'effets isotopiques induits par l'évaporation, la volatilisation ou les réactions d'oxydoréduction. Les proportions relatives des deux isotopes stables du bore ^{10}B et ^{11}B sont respectivement 19,82% et 80,18% (Palmer et Swihart, 1996 ; Aggarwal *et al.*, 2000).

Grâce à la grande différence de masse entre les isotopes du bore (^{10}B et ^{11}B), et à la grande réactivité chimique du bore, le fractionnement isotopique produit d'importantes variations dans les rapports $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ des échantillons naturels provenant de différents environnements géologiques (Barth, 1993). Dans la nature, le rapport isotopique du bore ($\delta^{11}\text{B}$) varie entre -30‰ et $>+60\text{‰}$ (Barth, 1993). Les valeurs mesurées les plus élevées sont de $+40\text{‰}$ dans les océans, $+60\text{‰}$ dans la Mer Morte et dans certaines saumures résiduelles (Vengosh *et al.*, 1991, 1992, 1994 ; Vengosh et Spivack, 2000) ainsi que dans les saumures d'extraction de potasse infiltrées via des bassins de décantation (Kloppmann, 2010).

Par conséquent, les compositions isotopiques du bore sont très sensibles aux mélanges d'eaux, aux interactions eau-roches et aux contaminations (les lessives contenant des perborates, les eaux usées domestiques en sont chargées jusqu'à des concentrations d'environ 1 mg/L). Les signatures isotopiques du bore ont été utilisées dès les années 1990 afin de tracer les origines de la salinité dans des eaux superficielles et souterraines (Vengosh *et al.* 1991a, 1991b, 1994, 1995, 1998, 2000, 2005, Barth, 2000a,b ; Kloppmann *et al.*, 2001 ; Casanova *et al.*, 2002 ; Vengosh, 2003 ; Lemarchand et Gaillardet, 2006 ; Pennisi *et al.*, 2006a,b). Les isotopes du bore ont été appliqués à l'investigation de l'érosion souterraine des diapirs de sel Permien dans le bassin de l'Allemagne du Nord (Kloppmann *et al.*, 2001) ainsi qu'aux questions de salure dans le Bassin Potassique (Kloppmann *et al.*, 2000, 2009).

Les isotopes du bore ont un comportement conservatif dans les nappes souterraines, à l'exception près de leur sorption sur certaines phases solides (matière organique, argiles principalement). Dans la solution, le bore est présent sous forme d'acide borique, $\text{B}(\text{OH})_3$ et de borate $\text{B}(\text{OH})_4^-$ en fonction du pH. Au cours de l'adsorption, l'isotope léger, ^{10}B , est préférentiellement fixé par les minéraux argileux et silicatés sous la forme d'ion borate, $\text{B}(\text{OH})_4^-$, si bien que les fluides résiduels se trouvent enrichis en ^{11}B (Kharaka et Hanor, 2005).

Dans le contexte des masses d'eau concernées par une salinisation, les analyses isotopiques du bore permettent :

- d'identifier des intrusions salines dans des aquifères côtiers grâce à la composition isotopique constante de l'eau de mer ($+40\text{‰}$) qui montre un fort contraste avec la plupart des eaux douces. Dans le cas d'adsorption partielle du bore issu de l'eau de mer sur les minéraux argileux de l'aquifère, les rapports B/Cl diminueraient, alors que le $\delta^{11}\text{B}$ augmente à plus que 40 ‰,

- d'évaluer l'apport des eaux usées en chlorures (assainissement mal maîtrisé, apports des stations d'épuration). Le bore est en effet un excellent co-traceur des eaux usées dans les pays industriels qui utilisent des lessives en grandes quantités, contenant des perborates. Leurs concentrations (jusqu'à ~1 mg/L dans les eaux usées) et signatures (de ~0 à ~+10 ‰) rend les eaux usées facilement identifiables,
- de distinguer la salinisation par des saumures résiduelles, issues de l'évaporation d'eau de mer (>+40 ‰) et par la dissolution d'évaporites (halite de +15 ‰ à +30 ‰),
- d'évaluer l'influence d'eaux géothermales sur la salinisation qui se caractérisent par des rapports B/Cl élevés et des $\delta^{11}\text{B}$ proches de 0 ‰ (-10 ‰ à 10 ‰),
- Constaté le mélange entre différentes eaux souterraines à salinité différente, ayant interagi avec différentes lithologies (Negrel *et al.*, 2009a) et comprendre ainsi la dynamique des flux dans la masse d'eau et les mécanismes de la salinisation.

On combinera utilement les signatures isotopiques avec le rapport B/Cl ou Cl/B (Illustration 20) puisque les différents processus engendrent des gains ou pertes en B qui modifieront de façon caractéristique les rapports ainsi que le $\delta^{11}\text{B}$.

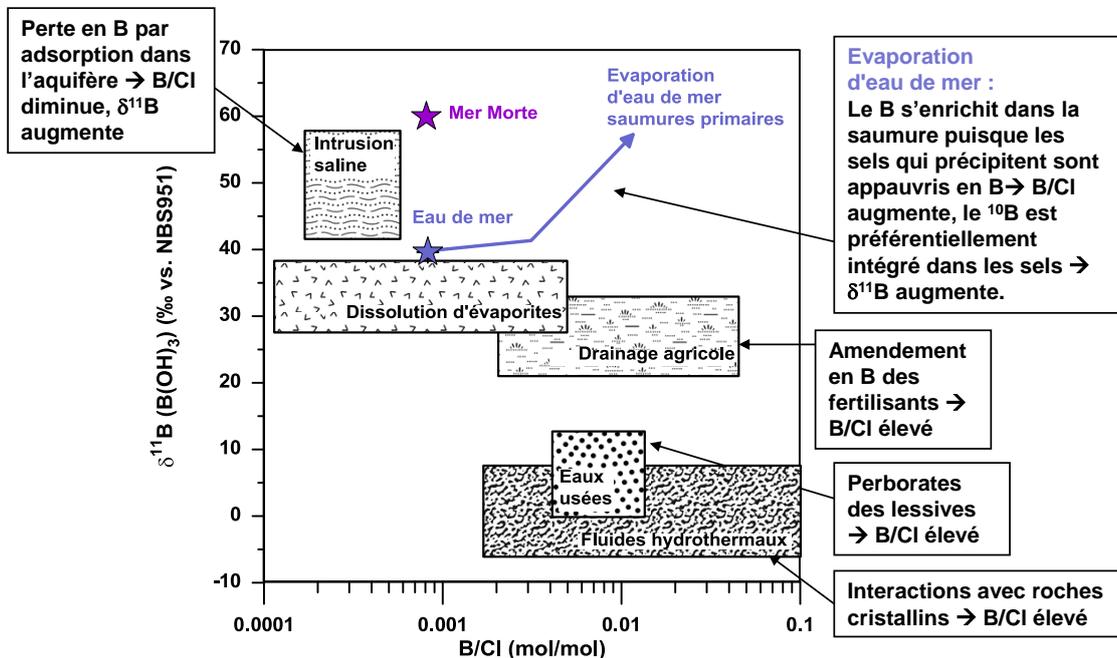


Illustration 20 : Signature isotopique du bore ($\delta^{11}\text{B}$) de sources de salinité en fonction du rapport molaire B/Cl (d'après Vengosh, 2003)

Exemples d'application :

Dans le cadre de l'étude multi-isotopique menée sur la salinité dans les aquifères sableux de l'Éocène dans le Bassin Aquitain (Projet CARISMEAU), la caractérisation des eaux souterraines fait également appel aux isotopes du bore (Negrel *et al.*, 2008). L'analyse du graphique $\delta^{11}\text{B}$ versus [B] a permis de distinguer plusieurs pôles correspondant aux sources potentielles du bore (Illustration 21). Il apparaît une image assez complexe avec plusieurs pôles de mélange. Par ailleurs, dans un diagramme de ce type (rapport isotopique d'un élément dissous versus sa concentration) les mélanges se traduisent par des hyperboles et non par des droites. On trouverait par contre des droites dans le même diagramme si l'inverse de la concentration était reportée sur l'abscisse ($1/\text{B}$ dans notre cas). Le bore dans l'aquifère de l'Éocène du Bassin Aquitain proviendrait donc de l'interaction avec trois types de lithologies, des carbonates, silicates et minéraux évaporitiques. Sur ce mélange à 3 pôles lithologiques se superpose un mélange avec une eau qui contiendrait une composante d'eau marine et de pluie côtière (seawater et rainwater dans l'illustration 21). Les points qui montrent la salinité la plus forte seraient dominés par cette composante mixte eau marine-pluies ayant interagi avec des évaporites. Cet exemple illustre comment dans un cas de source multiples de minéralisation, un élément et ses rapports isotopiques peuvent être structurant et fournir un modèle conceptuel du fonctionnement de l'aquifère et de sa salinisation, modèle qui doit être corroboré par d'autres systématiques isotopiques (voir chapitre 3.4.4).

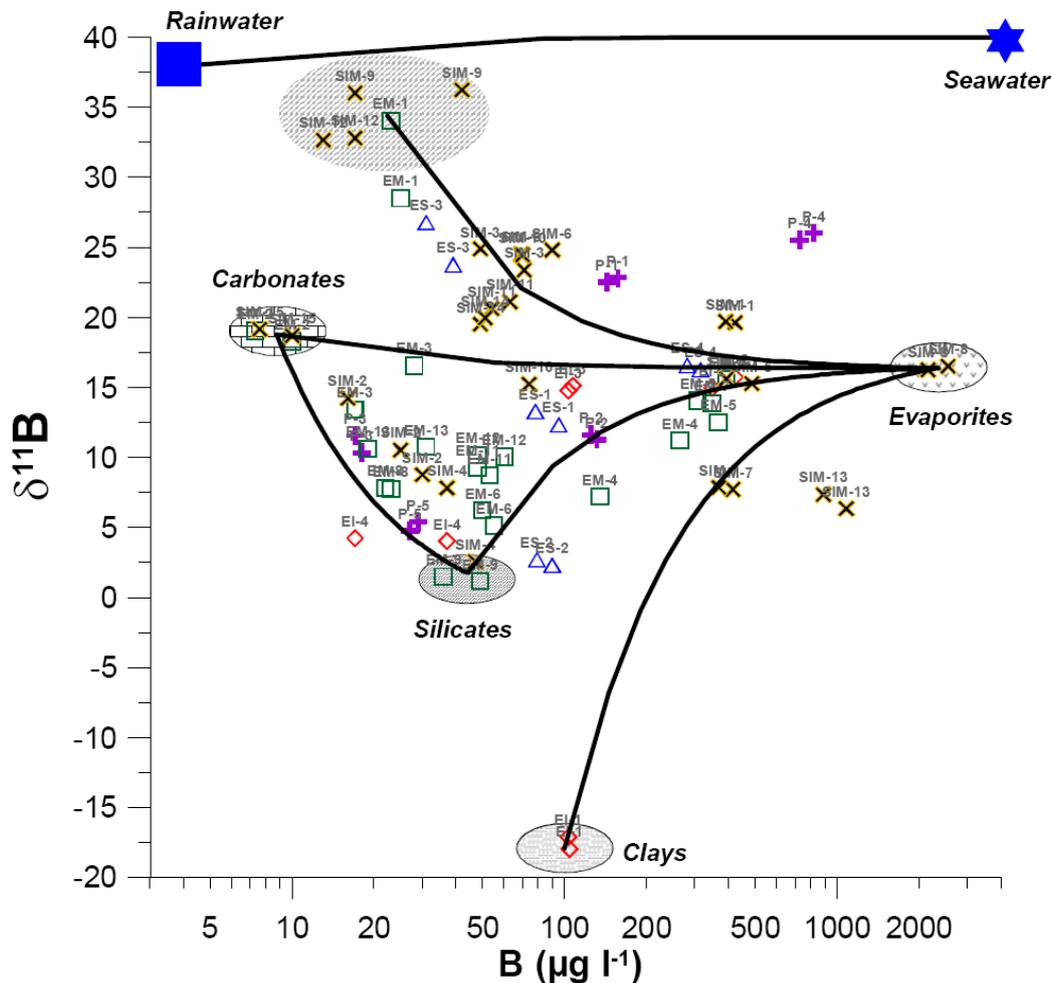


Illustration 21 : Diagramme $\delta^{11}B$ versus $[B]$ des eaux souterraines échantillonnées dans les aquifères sableux de l'Éocène (Bassin Aquitain, France). Les différents pôles de mélange sont représentés (carbonates, silicates, évaporites, argiles, eau de pluie, eau de mer) ainsi que les hyperboles de mélange calculées (Negrel et al., 2008).

3.4.3. Isotopes du soufre et de l'oxygène dans les sulfates

Dans les sulfates solides et dissous, on a la possibilité d'investiguer conjointement les isotopes du soufre (rapports $^{32}S/^{34}S$ exprimés en notation δ par le $\delta^{34}S$ vs. CDT) et de l'oxygène (rapports $^{16}O/^{18}O$ exprimé par le $\delta^{18}O$ vs. SMOW). Cette combinaison de signatures isotopiques des sulfates peut mettre en évidence différents processus biogéochimiques au sein de la nappe :

- oxydation des sulfures et de soufre organique
- réduction bactérienne
- précipitation de minéraux sulfurés
- dissolution d'évaporites (gypse ou anhydrite)

- contribution des pluies impactées par la pollution de l'air en SOx
- contribution des fertilisants minérales

L'eau de mer actuelle a une signature homogène avec ($\delta^{34}\text{S} = +21 \text{ ‰}$ vs. CTD; $\delta^{18}\text{O} = +9.5 \text{ ‰}$ vs. SMOW). Il existe par ailleurs des variations séculaires de la composition isotopique du soufre dans l'eau de mer, dont le $\delta^{34}\text{S}$ peut fluctuer entre +10 et +30 ‰ (Kharaka et Hanor, 2005). Les évaporites issues de l'évaporation de l'eau de mer montrent donc des signatures de $\delta^{34}\text{S}$ et de $\delta^{18}\text{O}$ qui varient avec l'âge géologique de la formation. Comme les teneurs isotopiques des séries évaporitiques varient en conséquence, on peut obtenir des informations sur le type et l'âge de sulfates avec lesquels l'eau a été en contact (Claypool *et al.*, 1980, Pearson *et al.*, 1991). On observe également, au sein des gisements évaporitiques, des contrastes importants des signatures qui peuvent être liés aux conditions de dépôt (évaporation progressive, réduction des sulfates avant précipitation, recyclage de sels plus anciens). Ces contrastes peuvent être exploités pour la distinction de mécanismes de salinisation des nappes (érosion ou subrosion² naturelle des sels vs. vecteurs anthropiques) dans la mesure où la signature spécifique des gypses et anhydrites contenus dans les gisements exploités devrait être conservée lors de l'extraction et du dépôt des résidus. Ceci est vrai dans la mesure où les sulfates sont relativement peu solubles et que la dissolution partielle ne modifie pas la signature isotopique.

La signature isotopique héritée de la dissolution d'évaporites ou de la dilution d'eau de mer n'est conservée que dans un aquifère où règnent des conditions oxydantes ou moyennement réductrices. La réduction bactérienne des sulfates induit en effet un fractionnement des sulfates restant dans la solution. Les valeurs de $\delta^{34}\text{S}_{(\text{SO}_4)}$ supérieures à +25 ‰ (+25 à environ +40 ‰) attestent clairement ce processus de réduction bactérienne.

La combinaison des isotopes du soufre et de l'oxygène dans le cadre d'étude de la salinisation peut permettre :

- d'identifier des intrusions marines dans les aquifères côtiers, en combinaison avec d'autres isotopes (O, H, B, Sr) et avec l'analyse des rapports ioniques. Des sulfates liés au biseau salé devraient présenter un $\delta^{34}\text{S}$ de +21 ‰ vs. CTD et un $\delta^{18}\text{O}$ de +9.5 ‰ vs. SMOW, à condition qu'aucune réduction bactérienne n'ait lieu,
- de distinguer, dans le cas d'une dissolution d'évaporites, l'âge géologique des sulfates (gypse, anhydrite) dissous et/ou identifier les horizons au sein d'un gisement évaporitique ayant contribué à la salinisation de la nappe. Une combinaison avec les rapports isotopiques du strontium, qui, eux aussi, varient en fonction de l'âge géologique, permettra de mieux différencier les couches évaporitiques. Cette question se pose notamment dans le cas des grands systèmes aquifères multi-couches dans les bassins sédimentaires où des

² Érosion souterraine

communications verticales entre les niveaux aquifères peuvent entraîner des salinisations (saumures profondes se mélangeant avec des eaux douces). Des épisodes évaporitiques multiples et d'âges différents sont fréquemment rencontrés dans les grands bassins donnant lieu à la formation de sulfates et chlorures qui peuvent contribuer à la salinisation par des saumures de dissolution,

- de distinguer les contaminations « géogéniques » par des sulfates (dissolution naturelle de niveaux gypseux) de contaminations anthropogéniques, notamment par des résidus d'extraction de sels. Une analyse fine des signatures des horizons exploités et des évaporites sur- et sous-jacents s'avère nécessaire dans ce cas.

Exemples d'application :

Salinisation du bassin de Llobregat (Espagne NE) : Otero et Soler (2002) ont appliqué la signature isotopique des sulfates dans le cadre d'une étude sur le Bassin Potassique de Llobregat qui présente de nombreuses similitudes avec le Bassin Potassique Alsacien (âge tertiaire, recyclage potentiel de sels permo-triasiques, impact des terrils, incertitude sur l'origine anthropique ou naturelle de la salinité des eaux souterraines). Le contraste isotopique entre les différentes unités évaporitiques est significatif ($\delta^{34}\text{S}$ +18 ‰ à +22 ‰ pour la série contenant la potasse, +10 ‰ à +14 ‰ pour les séries évaporitiques sus-jacentes, proche de 0 ‰ pour les fertilisants, Illustration 22). La plupart des eaux salines avec une origine naturelle avérée montre la signature de ces séries supérieures, hors potasse. En combinant le $\delta^{34}\text{S}$ avec des rapports cationiques (Na/K), une discrimination des sources anthropiques (exhaures, terrils) directement liées à la potasse et des sources naturelles (érosion des halites en contact avec les nappes) est possible pour ce bassin (Soler *et al.*, 2002).

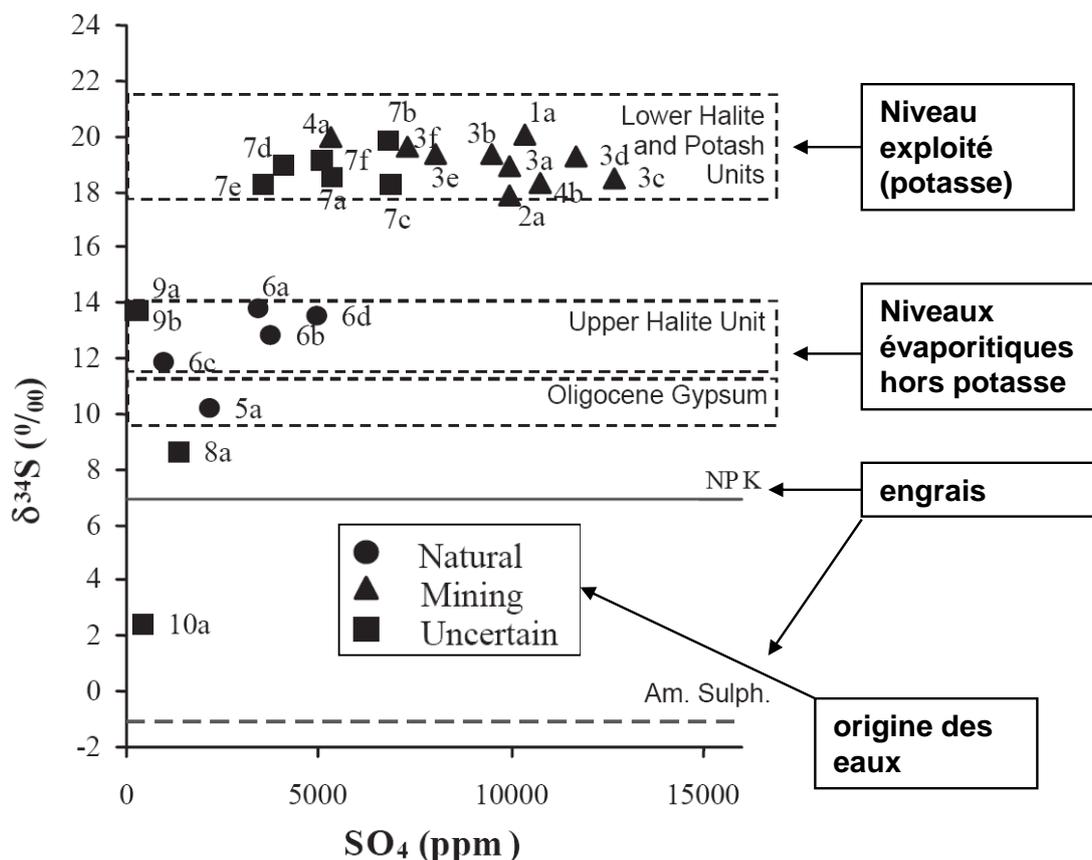


Illustration 22 : Salinisation des eaux dans le bassin de Llobregat (Espagne, Otero et Soler, 2002). Diagramme $\delta^{34}\text{S}$ vs. concentration en sulfates. Les eaux ont été classées selon leur origine probable dans ou hors du contexte de l'exploitation de la potasse.

Salinisation de la nappe d'Alsace (bassin potassique) : l'enjeu principal de la salinisation de la nappe d'Alsace est de distinguer la dissolution des terrils de celle, naturelle, des diapirs sous-jacents à l'aquifère alluvial. Les évaporites du gisement de potasse *sensu stricto* se situent dans un domaine assez restreint dans le diagramme $\delta^{34}\text{S}$ vs. $\delta^{18}\text{O}$, comparés aux évaporites du voisinage du gisement (Fontes *et al.*, 1991; Cendón *et al.*, 2008; Illustration 23). Les évaporites sous-jacents au gisement se montrent enrichies en ^{34}S (valeurs de $\delta^{34}\text{S} > +16$ ‰). Fontes *et al.* (1991) ont également déterminé les signatures des évaporites sus-jacents au gisement dans le sud du bassin. La composition de ces évaporites reflète l'historique complexe des sels de potasse avec dissolution/re-précipitation de sels triasiques ou permien antérieurs, réduction de sulfates et effets diagénétiques après sédimentation.

La saumure du saumoduc, issue de la dissolution accélérée des terrils, se situe dans le domaine du gisement potassique ce qui démontre la conservation de la signature potassique à travers les différentes étapes de l'extraction-traitement-déposition-dissolution des terrils. Certaines eaux plus ou moins salines anciennes se situent sur la même tendance que les sels des diapirs (origine géogénique).

La grande majorité des eaux de la nappe rhénane se situe sur une droite de mélange entre les eaux de surface (Rhin) marquées par une signature atmosphérique (pluies) ou agricole et un pôle salin qui peut être assimilé au saumoduc. Quelques eaux avec des $\delta^{34}\text{S}$ inférieurs à +6 ‰ sont probablement plus marquées par une pollution d'origine agricole ($\delta^{34}\text{S}$ proche de 0 ‰).

En conclusion, les isotopes stables des sulfates peuvent, utilisés conjointement avec d'autres traceurs, aider à l'identification du pôle "géogénique" dans un contexte de salinisation complexe où se superposent plusieurs mécanismes de contamination. Les couches de potasse se caractérisent par des signatures spécifiques qui sont conservées lors des transformations de la potasse et lors du dépôt des résidus.

L'ensemble des eaux impactées par la potasse devrait se situer sur la droite de mélange entre les eaux de surface et les saumures type "saumoduc". L'identification du pôle "anthropique" n'est néanmoins pas sans ambiguïté car la signature du saumoduc se situe justement dans la zone de superposition des signatures du salifère inférieur, moyen et supérieur (potasse et marnes à sel).

Une identification des sources de salinisation n'est possible qu'à la condition que les sulfates ne soient pas significativement réduits dans des parties anoxiques de la nappe. Des conditions fortement réductrices n'ont été rencontrées que rarement dans les forages de l'aquifère rhénan. Un critère simple pour identifier les conditions propices à la réduction des sulfates sont les mesures du potentiel d'oxydo-réduction, de l'oxygène dissous et des nitrates dont la présence ne pourrait coïncider avec la réduction de sulfates.

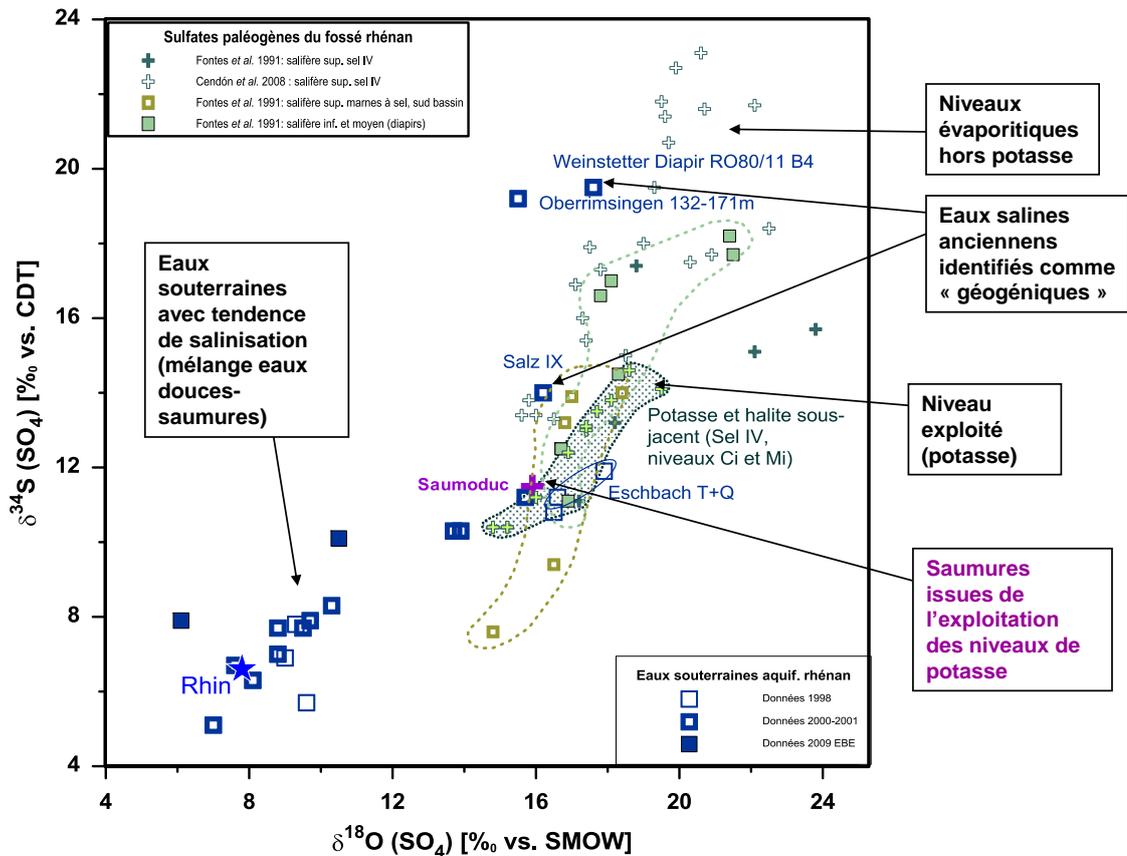


Illustration 23 : Salinisation des eaux de la nappe rhéane (Kloppmann, 2010): composition isotopique des sulfates ($\delta^{34}\text{S}$, $\delta^{18}\text{O}$) dans les évaporites du Bassin Potassique (Fontes et al. 1991, Cendón et al. 2008) et dans les fluides du bassin (Rhin, eaux souterraines, saumoduc; Kloppmann et al., 1999, 2001, 2009)

3.4.4. Isotopes du strontium ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$)

Les variations du rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ dans une masse d'eau souterraine peuvent fournir des informations concernant les sources du strontium et les différents processus de mélange impliqués. Généralement, le strontium présente une large gamme de signatures dans les eaux souterraines. Grâce au haut niveau de précision des mesures des rapports par spectrométrie de masse à thermo-ionisation (de l'ordre de 10^{-6}), les plus faibles variations sont mesurables et peuvent être interprétées (Blum *et al.*, 1994 ; Millot *et al.*, 2007). L'abondance des isotopes du Sr est exprimée par le rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$. Les isotopes de Sr ne montrent pas de fractionnement isotopique du fait du faible contraste des masses atomiques 86 et 87, le strontium est donc un traceur fidèle 1) du mélange des différentes sources de Sr, 2) du mélange des eaux ou 3) du mélange par dissolution des roches : A travers l'altération, des roches d'âges et de caractéristiques chimiques et isotopiques différents relâchent en effet du strontium dans les eaux (Pennisi et al., 2000 ; Négrel, 2006). Depuis l'âge précambrien le rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de l'eau de mer a fluctué entre 0,7070 et 0,7092 (Kharaka et Hanor, 2005). Les évaporites, produites à partir d'une eau de mer d'un certain âge géologique, auront

la même signature que cette eau, ce qui nous fournit un outil pour distinguer des eaux salines issues de la dissolution de sels d'âges différents.

Les isotopes du strontium dans les eaux naturelles témoignent donc essentiellement :

- pour les eaux de surface, des interactions avec les minéraux, du bassin versant (Tricca *et al.*, 1999),
- pour les eaux souterraines, des caractéristiques de l'aquifère,
- des mélanges entre les eaux.

Les isotopes du Sr ont été également utilisés pour mettre en évidence certains types de pollutions anthropogéniques, notamment par les engrais (Widory *et al.*, 2004).

Combinés aux rapports isotopiques du soufre et de l'oxygène des sulfates, les isotopes du strontium permettent dans un contexte de salinisation d'une masse d'eau de :

- distinguer des évaporites d'âge différent (en combinaison avec les isotopes du S et du O) et les eaux qui ont acquis leur salinité par dissolution de ces évaporites,
- d'identifier l'eau de mer actuelle (rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de 0,7907),
- de tracer des mélanges d'eaux dans un système aquifère qui comporte différentes lithologies avec des signatures $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ distinctes.

Exemples d'application :

Bassin Aquitain : Les isotopes du strontium font partie des multiples traceurs appliqués dans le cadre de cette caractérisation multi-isotopique des eaux souterraines salines de l'Agence de l'eau Adour-Garonne (projet CARISMEAU, Négrel *et al.*, 2008, voir chapitre 3.4.2). L'analyse du diagramme des rapports $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ versus $1/[\text{Sr}]$ (Illustration 24) a permis de distinguer trois pôles de mélange des eaux dans les aquifères sableux de l'Eocène : un pôle salin correspondant à la dissolution des évaporites (« pôle 1 »), un pôle localisé au voisinage de l'estuaire de la Gironde, correspondant à l'altération des carbonates du Miocène (« pôle 2 ») et un pôle (« pôle 3 ») localisé dans la partie Sud (région pyrénéenne) et Est (région du Massif Central) de la zone d'étude, correspondant à l'altération des minéraux silicatés.

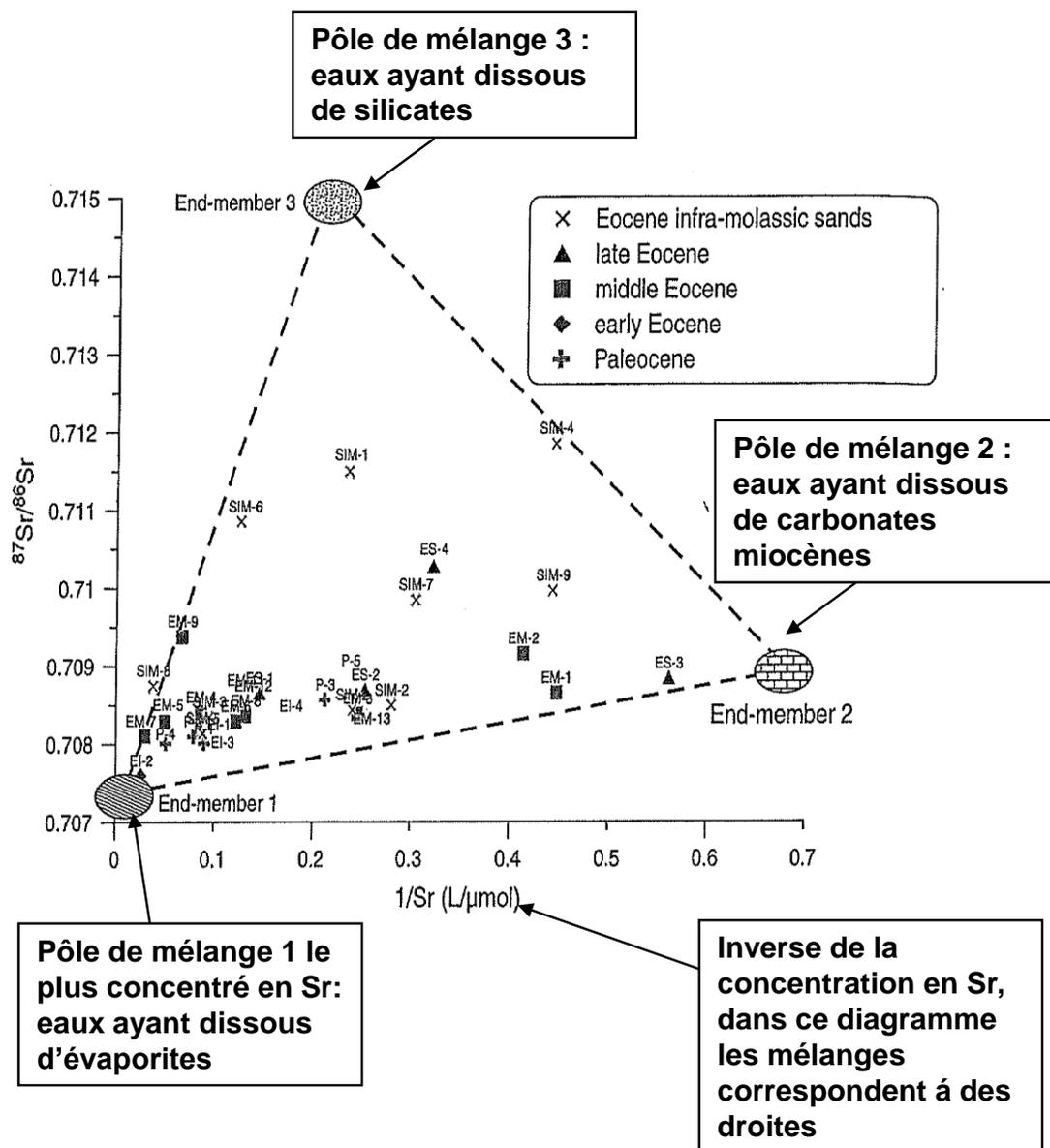


Illustration 24 : Diagramme $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ versus $1/\text{Sr}$ ($1/\mu\text{mol/L}$) des eaux souterraines échantillonnées dans les aquifères des sables de l'Éocène du Bassin Aquitain, France (Projet CARISMEAU, Négrel et al., 2009).

3.4.5. Autres isotopes stables à utilisation potentielle ($\delta^7\text{Li}$, $\delta^{37}\text{Cl}$, $\delta^{81}\text{Br}$, ...)

La question de l'utilisation des **isotopes stables du chlore** (rapport ^{35}Cl sur ^{37}Cl , exprimé par le $\delta^{37}\text{Cl}$) est fréquemment posée par les acteurs dans le domaine de l'eau

quand il s'agit de diagnostiquer l'origine de la salinisation des masses d'eau. En effet, l'idée d'utiliser directement la signature isotopique du principal polluant responsable de la salinisation des nappes paraît séduisant au premier abord. Même s'il est vrai que cet outil est maîtrisé analytiquement par spectrométrie de masse à source gazeuse et double introduction ou flux continu ou par thermo-ionisation (Rosenbaum, 2000) il y a peu d'applications dans le domaine de la salinisation des nappes ou des ressources en eau en général. Ceci a plusieurs raisons :

- les rapports isotopiques du chlore sont déterminés essentiellement par des processus physiques (diffusion, filtration d'ions sur les argiles...) et les fractionnements associés sont faibles. En conséquence, les variations des isotopes du chlore dans la nature sont faibles même si les erreurs sur la mesure sont maintenant suffisamment réduites pour pouvoir exploiter ces variations,
- les variations isotopiques (fractionnements) associées à la précipitation des sels sont également faibles et diminuent encore lors des derniers stades de l'évaporation (Eggenkamp *et al.*, 1995, Eastoe *et al.*, 1999). On ne peut donc pas clairement faire la distinction entre saumures résiduelles et saumures de dissolution des évaporites associées,
- Peu de laboratoires dans le monde analysent et utilisent actuellement les isotopes stables du chlore.

Dans le domaine de la salinité des fluides naturels, les isotopes du chlore ont été essentiellement utilisés

- dans l'étude des inclusions fluides dans les roches magmatiques (Banks *et al.*, 2000 ; Hanley *et al.*, 2007),
- pour investiguer les échanges entre des roches sédimentaires peu perméables (argilites) et les aquifères (Eggenkamp *et al.*, 1994), et
- comme traceur de l'origine des saumures très concentrées dans les bassins sédimentaires (Liu *et al.*, 1997; Stiller *et al.*, 2009), et dans le socle (Shouakar-Stash *et al.*, 2007).

Exemples d'application :

Les applications directes aux eaux souterraines concernées par des processus de salinisation restent rares jusqu'à présent (Groen *et al.*, 2000 ; Boschetti *et al.*, 2011). Dans ces deux études, les isotopes du Cl ont pu confirmer des hypothèses sur la présence d'eaux de mer anciennes dans des bassins sédimentaires et sur le rôle du transport diffusif dans la salinisation des nappes.

Pour l'étude des eaux des avant-fossés des Apennins, Boschetti *et al.* (2011) ont combiné les isotopes du chlore avec le **rapport isotopique des isotopes stables du brome** $^{79}\text{Br}/^{81}\text{Br}$ ($\delta^{81}\text{Br}$ vs. **SFOB**). Les saumures rencontrées dans ces bassins (Illustration 25) montrent des signatures proches de l'eau de mer actuelle, ce qui est compatible avec une conservation de l'eau de mer depuis le Miocène. Les eaux salines

à saumâtres montrent une coévolution des isotopes du Br et du Cl qui peut être due au fractionnement lors de la diffusion des halogénures à travers le système multi-aquifère. Une partie des eaux aurait acquis sa salinité par dissolution d'évaporites (triasiques ?). Cette combinaison de traceurs isotopiques peut se révéler utile pour étudier les échanges diffusifs entre des aquifères aux salinités différentes à travers des aquitards dans les grands bassins sédimentaires.

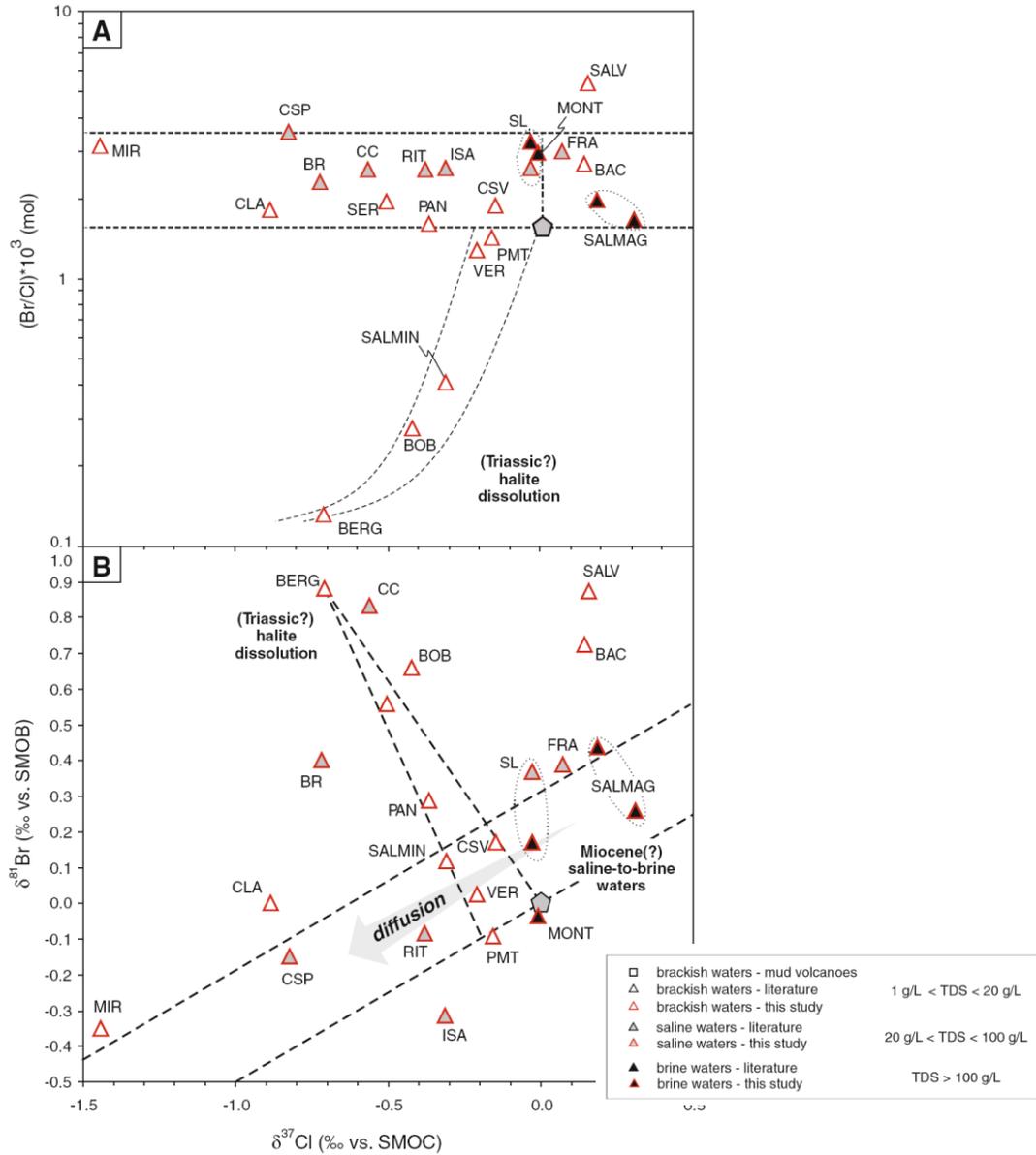


Illustration 25 : Saumures (triangles pleins), eaux salines (triangles grisés), eaux saumâtres (triangles vides) des avant-fossés appennins (Boschetti et al., 2011) : $\delta^{37}Cl$ vs. Br/Cl et $\delta^{37}Cl$ vs. $\delta^{81}Br$

Les **isotopes du Li** (rapport $^7\text{Li}/^6\text{Li}$ exprimé par $\delta^7\text{Li}$ vs. LSVEC) constituent un autre traceur relativement nouveau avec un potentiel certain pour élucider des sources de salinisation des aquifères. Les compositions des matériaux terrestres, croûte, manteau, hydrosphère (Elliott et al., 2004; Rudnick et Nakamura, 2004) sont à présent bien contraintes et on observe une variabilité très importante des signatures d'environ 80 ‰. Des applications à des hydrosystèmes anthropisés apparaissent dans la littérature. Millot *et al.*, 2011 ont appliqué les isotopes du Li dans le cadre d'une étude multi-isotopique des eaux profondes des aquifères triasiques du bassin de Paris. Les signatures du Li et du B sont compatibles avec l'hypothèse de saumures primaires résiduelles diluées par des eaux météoriques ayant interagi avec des minéraux silicatés de l'encaissant à des températures entre 80 et 100°C. Le lithium est donc à la fois un traceur de l'origine des eaux salines et des interactions eau roche en fonction de la température du réservoir.

Les signatures isotopiques du Li pourraient également se révéler être un bon traceur de la pollution diffuse agricole et des salinités en relation avec la fertilisation et/ou l'irrigation. Les fertilisants minéraux peuvent en effet contenir un Li extrêmement enrichi en ^7Li ce qui marque les entrées d'origine agricole dans des bassins versant (Négreil *et al.*, 2011).

Exemples d'application :

Le Lithium a été utilisé dans le contexte de la recharge artificielle d'un aquifère côtier concerné par la salinisation (Kloppmann *et al.*, 2008, Illustration 26). Les eaux de recharge sont des eaux usées qui passent par un traitement très poussé, incluant l'osmose inverse et sont donc en conséquence très peu minéralisées et pauvres en Li. Leur signature spécifique reste limitée à la zone de recharge/pompage alors que l'aquifère environnant démontre un mélange entre une recharge naturelle par des eaux douces et un pôle salin profond, bien distinct de l'eau marine actuelle. Cette étude démontre que le Li peut compléter le choix des traceurs de mélange entre eaux de salinités différentes.

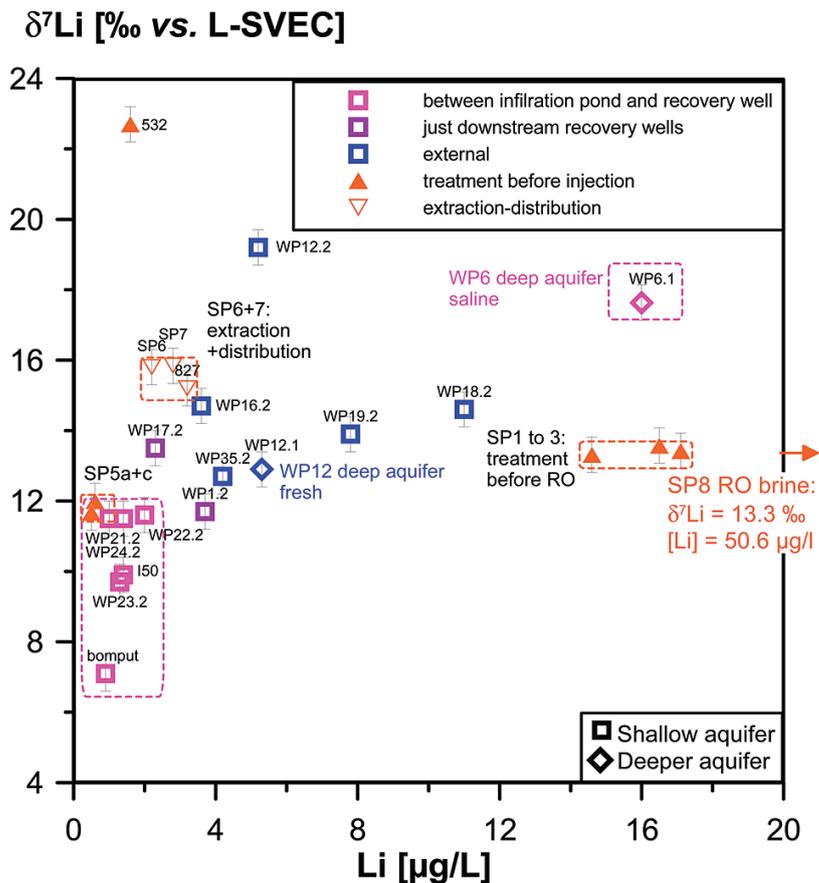


Illustration 26 : Isotopes du Li vs. concentration en Li pour l'aquifère côtier de St. André (côte flamane, Be), rechargé artificiellement par des eaux usées désalées (Kloppmann et al., 2008).

3.5. OUTILS DE DATATION

3.5.1. Indicateurs de temps de résidence courts (<60 ans), CFCs, SF₆, ³H, ⁸⁵Kr, ³⁶Cl et ¹²⁹I

Les traceurs d'eaux "jeunes" avec des temps de résidence entre l'actuel et environ 60 ans (tritium, ⁸⁵Kr, CFCs et SF₆, ³⁶Cl et ¹²⁹I) ont pour point commun leur origine anthropique. Le tritium, le ³⁶Cl, ¹²⁹I et le ⁸⁵Kr sont des isotopes radioactifs alors que les CFCs et les SF₆ sont des traceurs gazeux chimiques (IAEA, 2006). Ce sont des traceurs d'eaux récentes (temps de résidence inférieur à 60 ans) qui sont donc potentiellement impactées par les activités humaines. Appliqués à des problèmes de salinisation, ils permettent d'identifier des zones où l'action humaine aurait pu induire une intrusion saline des nappes côtières, où des contaminations directes par la surface sont envisageables (résidus d'exploitation salifère, sels de route, flux agricoles...).

Le **tritium** a été introduit dans l'atmosphère, de façon globale et en grande quantité, lors des essais thermonucléaires en surface des années 1950 à 1970. Ce "pic" de tritium constitue en effet un traçage hydrogéologique involontaire à l'échelle planétaire. Il a permis de nombreuses études sur la dynamique de la recharge à travers la zone non saturée et sur les vitesses des flux dans les nappes. Compte tenu de son temps de demi-vie de 12,3 ans et vu sa (faible) production par les centrales nucléaires, l'utilisation du tritium est devenue difficile. Les valeurs atmosphériques se rapprochent des valeurs naturelles et les contrastes entre eaux actuelles, récentes et plus anciennes deviennent moins marquants. Le tritium reste le seul traceur de datation dans cette gamme d'âges dont le comportement se rapproche de celui de l'eau dont il est constituant.

Les émissions par les centrales nucléaires sont la source principale du ^{85}Kr , sa fonction d'entrée dans l'atmosphère est donc toujours croissante et son utilisation à des fins de datation est donc possible sans les ambiguïtés qui caractérisent le tritium. L'obstacle majeur à son utilisation est la quantité d'eau nécessaire pour une analyse (120-360 L) et la lenteur de l'analyse.

Les CFCs (dichlorodifluorométhane CFC-12, trichlorofluorométhane CFC-11, ainsi que trichlorotrifluoroéthane CFC-113) et SF_6 sont des polluants gazeux d'origine industrielle. Ils se répartissent dans l'atmosphère et leur fonction d'entrée est connue avec précision. Leur utilisation, en tant que géochronomètre, nécessite de prendre en considération leur dissolution dans les eaux de recharge (fonction de la température, des processus à la limite de la zone saturée... ; Cook et Solomon, 1995) ainsi que leur dégradation potentielle, elle-même dépendant des conditions d'oxydo-réduction dans la nappe.

Une datation fiable des eaux jeunes nécessite la combinaison de plusieurs traceurs (les trois CFCs avec SF_6 et ^3H) afin de s'affranchir de certains processus tel que la contamination ponctuelle des nappes et la dégradation en condition anaérobie du CFC-12.

Aussi bien l'isotope ^{36}Cl du **chlore** que l'isotope ^{129}I de **l'iode** ont été introduits en grandes quantités dans l'atmosphère entre 1952 et 1970, au même titre que le tritium et le radiocarbone mais avec des temps de demi-vie de plusieurs ordres de grandeur plus élevées que ces derniers. Ces deux traceurs nous fournissent donc un indicateur d'une salinisation récente des eaux souterraines due à l'évaporation des eaux de pluie ou d'eaux de surface modernes, source de salinité particulièrement importante dans des régions semi-arides.

Les deux isotopes se comportent comme des traceurs conservatifs dans le cycle de l'eau et des sels. Les essais nucléaires de surface ont significativement changé leur budget dans l'atmosphère ; ils sont, par ailleurs, également produits par des mécanismes naturels. Le pulse de ^{36}Cl issu des bombes nucléaires est de plusieurs ordres de magnitude supérieur au niveau naturel. Le signal s'est propagé à l'échelle globale via les précipitations. Les chlorures d'origine atmosphérique récente dans les précipitations (eau de pluie) se caractérisent par un rapport $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ très élevé. Ce rapport est préservé durant :

- la concentration du chlore dans l'eau, due à l'évaporation,
- le recyclage des sels récents, issues de l'évaporation des eaux de surface modernes, à travers la précipitation-dissolution (Phillips, 2000).

Le signal n'est modifié que par la dispersion et, à une échelle de temps très longue, par la décroissance radioactive naturelle du ^{36}Cl ($t_{1/2} = 3,01 \cdot 10^5$ ans). Le rapport isotopique $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ est, par contre, très faible dans les évaporites plus anciennes et les saumures primaires ou secondaires. La salinisation issue des mélanges avec des saumures primaires ou secondaires conserve un rapport $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ faible. Il est de même pour la salinisation due aux sels de déneigement des routes. Ainsi, cet élément permet la distinction entre le chlore météorique moderne et celui provenant du milieu souterrain (Vengosh, 2003).

Au même titre que le ^{36}Cl , l'isotope radioactif de l'iode, ^{129}I (temps de demi-vie de $15,7 \cdot 10^6$ ans), peut être d'origine cosmogénique ou anthropogénique (produit par la fission nucléaire). Tout comme les autres radioéléments d'origine anthropique, (^3H , ^{14}C , et ^{36}Cl), le ^{129}I est généré par les essais nucléaires. Alors que les autres radionucléides issus des essais des années 1950 à 1970 décroissent pour se rapprocher à nouveau des niveaux naturels, les concentrations atmosphériques en ^{129}I augmentent car il est constamment émis par les centrales nucléaires (Vengosh, 2003). Le rapport isotopique $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ est supérieur à 10 dans les eaux météoriques modernes alors qu'il reste inférieur à 0,01 dans les plus anciennes eaux souterraines (Moran *et al.*, 1999). Par combinaison entre les rapports isotopiques $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ et $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$, Ekwurzel *et al.*, (2001) sont parvenus à discriminer différentes sources de salinité dans le bassin de Souss-Massa, au Maroc (notamment la recharge saline moderne et les eaux salines anciennes).

Exemples d'application :

L'aquifère deltaïque de Camargue (nappe des cailloutis) qui se trouve dans la Région Provence-Alpes-Côte-d'Azur est une nappe côtière à forte salinité.

En s'appuyant sur les rapports ioniques et isotopiques, plusieurs études (de Montety, 2008, Vallet-Coulomb 2009) ont démontré que les fortes salinités de l'aquifère captif s'expliquent par un mélange eau douce/eau de mer fortement modifié par des interactions géochimiques : échanges cationiques, sulfato-réduction, méthanogénèse, phénomènes de précipitations. Des mesures de ^{14}C et ^3H ont été faites dans l'aquifère deltaïque et les zones de recharge potentielles (mer, aquifère de Crau, Rhône) afin de dater l'intrusion marine. Alors que les eaux du Rhône montrent des fortes teneurs en ^3H dû aux centrales nucléaires en amont, la plupart des points de la nappe captive ne contiennent pas de tritium et ont un temps de résidence supérieur à 50 ans. La recharge de la nappe par le Rhône ou la Crau serait donc un processus lent sur une échelle de temps supérieure à ces 50 ans. La minéralisation de l'aquifère captif associée au déséquilibre de charge entre l'aquifère et la mer témoigne d'un **processus actuel** permettant l'intrusion d'une **eau marine plus ancienne** responsable des fortes salinités actuellement observées dans l'aquifère profonde de Camargue (de Montety, 2008).

L'aquifère côtier d'Israël est concerné par l'intrusion saline sur sa frange littorale et par d'autres processus de salinisation plus à l'intérieur du pays. Sivan *et al.*, 2005 ont investigué l'échelle temporelle de l'intrusion saline à l'aide du ^3H et de la datation ^{14}C . L'illustration 27 montre le profil des teneurs ^3H dans un forage qui pénètre l'interface eau saline-eau douce à proximité de la côte. On remarquera la similitude des teneurs en ^3H de l'eau de mer actuelle (2 UT) avec celle du pôle salin. Les teneurs en tritium des eaux douces s'expliqueraient par une recharge post-1980. Les auteurs concluent que l'intrusion saline sur une distance latérale d'environ 50 à 100 m dans l'aquifère côtier a eu lieu il y a 15 à 40 ans. Il s'agit donc d'un phénomène récent et une eau de mer récente est impliquée comme pôle salin.

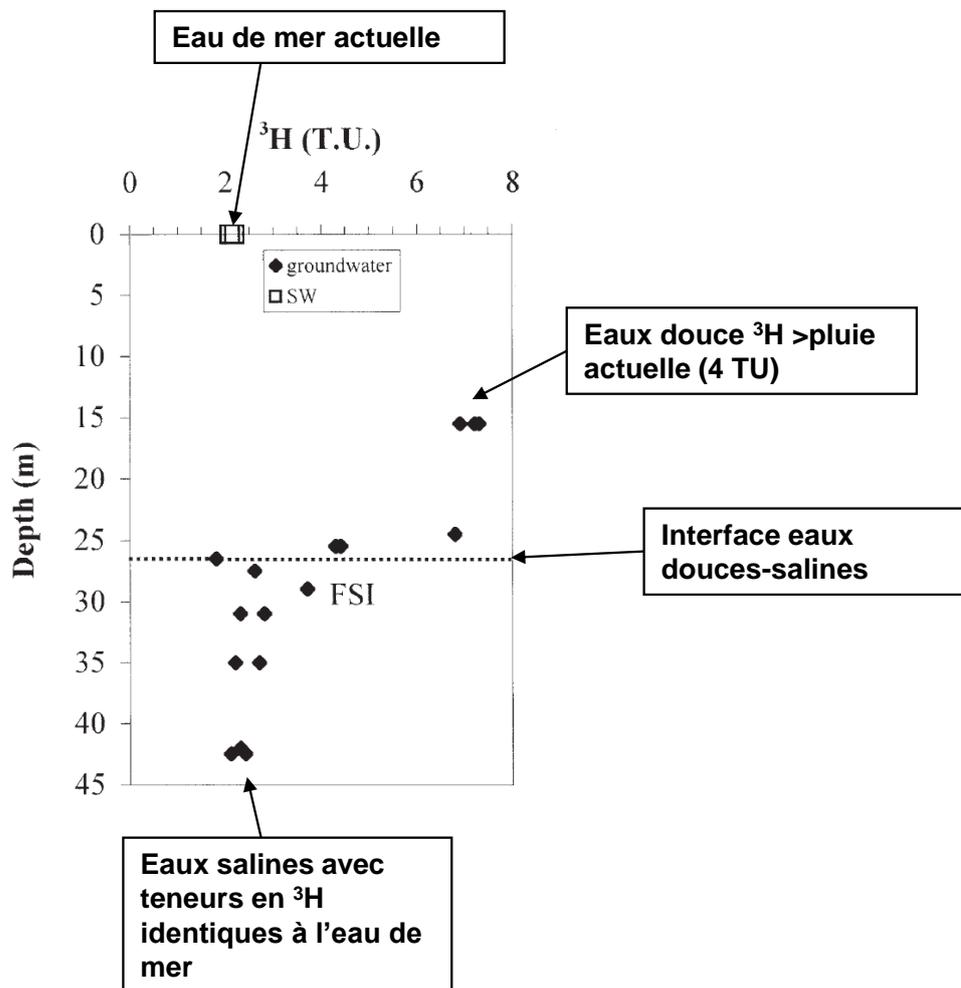


Illustration 27 : Teneurs en tritium (en UT, unités tritium) dans un forage dans l'aquifère côtier d'Israël pénétrant l'interface eau salée-eau douce (Sivan *et al.*, 2005)

Nappe d'Alsace : Nous disposons de nombreuses analyses de **tritium** dans la nappe rhénane (Kloppmann *et al.*, 1999, Eichinger & Bauer, 1999, Regierungspräsidium Freiburg, 2002, Bauer *et al.*, 2005). La répartition, en 1998-2000, des teneurs en ^3H avec la profondeur (Illustration 28) démontre une forte dynamique verticale dans la

nappe avec des eaux récentes atteignant les 140 m. Des eaux exemptes de tritium constituent une minorité. Cette figure illustre aussi la répartition de la salinité avec la profondeur avec une prédominance des eaux très salines à la base de l'aquifère. Parmi ces eaux salines (>1 g/L) et profondes se dessine une répartition des âges entre des eaux récentes et des eaux contenant une composante >50 ans. La combinaison avec le ^{14}C permet de confirmer l'existence d'eaux avec une salinité à prédominance géogénique, même si le mélange d'un faible volume de saumures modernes et très concentrées avec une eau ancienne ne peut être exclu pour aucun des points sur la seule base de deux traceurs de temps de résidence.

Les **traceurs chimiques gazeux (SF_6 , CFCs)** n'ont été utilisés que sporadiquement dans le cadre de l'étude de la salure. Nous ne disposons actuellement que de 7 analyses combinées des 4 gaz traces et du ^3H dans le panache de salure du côté allemand (Heinz & Binder, 2007) et de 2 analyses dans la langue ouest (Kloppmann et al., 2009). Dans le cas de la langue rive droite, ces données ont été interprétées de façon qualitative et confirment les conclusions sur la base des teneurs en tritium pour la plupart des points. Dans le cas de la langue ouest, des contaminations importantes d'origine locale n'ont pas permis une datation fiable.

La combinaison d'outils de datation, si elle est appliquée à des secteurs à problème et sur un nombre de points plus important, balayant différentes profondeurs et distances aux sources potentielles de salure, peut permettre une meilleure compréhension du champ des flux locaux. On devrait pouvoir évaluer les échanges entre la surface, les eaux souterraines participant à la dynamique de la nappe alluviale et, éventuellement, des eaux anciennes (salines ou non) conservées dans des endroits confinés de l'aquifère.

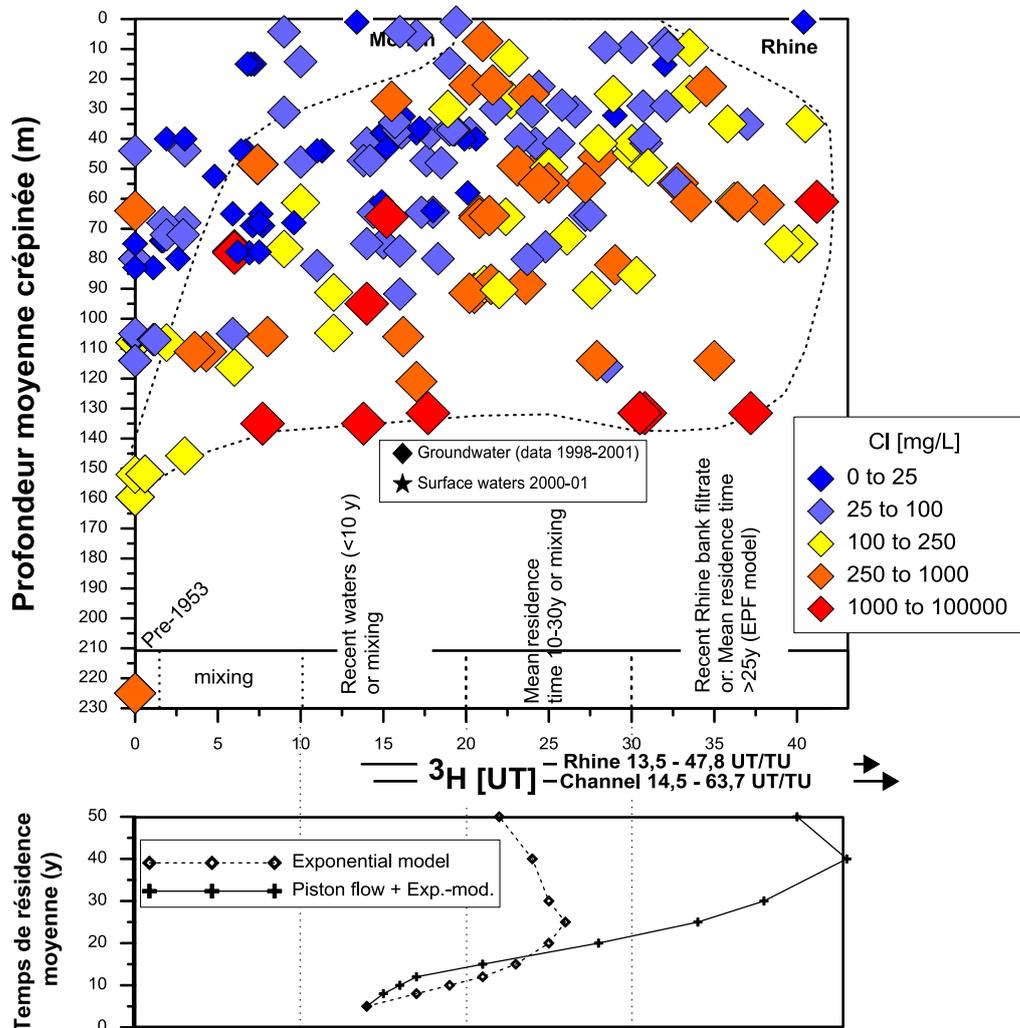


Illustration 28 : Tritium vs. profondeur dans la nappe rhénane (Kloppmann *et al.* 2010 et références citées).

3.5.2. Isotopes stables et radioactifs du carbone ($\delta^{13}\text{C}$, A^{14}C)

Nous pouvons, *a priori*, partir de l'hypothèse que, si des saumures d'origine géogénique existent dans un système aquifère, elles auraient participé relativement peu à la dynamique de la nappe. Dans le cas contraire, l'eau de nappe constamment renouvelée en contact avec des évaporites aurait rapidement érodé et évacué les sels

solubles, les interactions avec le sel ayant une cinétique rapide. Ceci est encore plus vrai pour des saumures primaires qui par définition sont des saumures conservées depuis la dernière présence d'eau marine évaporée dans le bassin, donc peu mobiles. Des saumures naturelles existeraient donc plutôt dans des zones de faible perméabilité et des endroits confinés de la nappe, probablement proche des couches évaporitiques et, sous l'effet de densité, au fond de l'aquifère. Cette dynamique lente rend intéressant l'utilisation du radio-isotope ^{14}C , fréquemment employé pour la datation des eaux ayant des temps de résidence de l'ordre de milliers voire de dizaines de milliers d'années. On détermine en fait l'activité du ^{14}C dans le carbone inorganique dissous (bicarbonates et carbonates) dans l'eau et on calcule, sur la base de la loi de décroissance radioactive du carbone (temps de demi-vie de 5730 ans), le temps qui s'est écoulé depuis l'infiltration de l'eau. L'utilisation du radiocarbone pour la datation des eaux n'est pas sans ambiguïté. Nombreux sont en effet les réactions chimiques à prendre en compte dans le calcul du temps de résidence. Toute source de carbone « mort » exempt de ^{14}C doit être prise en compte dans des calculs correctifs, notamment la dissolution/précipitation de carbonates, l'oxydation de la matière organique. Ces réactions auraient comme effet de « diluer » le radiocarbone contenu dans l'eau et donc de vieillir l'eau en question et de suggérer un « âge » trop élevé. Afin de corriger ces effets, le rapport des isotopes stables du carbone, ^{12}C et ^{13}C s'est révélé indispensable et de nombreux modèles de calcul d'âge sont basés sur l'analyse du rapport $\delta^{13}\text{C}$ du carbone inorganique dissous (Clark et Fritz, 1997). Toute datation ^{14}C doit être basée sur des modèles correctifs, on distingue « âges bruts » qui prennent en compte uniquement la décroissance radioactive, et « âges corrigées » qui corrigent l'effet de dilution par du carbone exempt de ^{14}C . La gamme d'âge accessible à cet outil va de quelques centaines d'années (compte tenu de l'erreur qui pèse sur la mesure de l'activité et surtout sur les corrections) à environ 30000 ans.

L'utilisation de cet indicateur indirect de la source de salinité montre pourtant des limites pour dater la source de salinité les eaux de salinité faible à modérée : une petite quantité de saumure très concentrée mélangée à des eaux jeunes suffit en effet pour augmenter la salinité, sans pour autant impacter l'activité ^{14}C même si cette saumure est ancienne. Nous pouvons, par contre, l'utiliser pour identifier une composante géogénique dans des eaux à forte salinité et donc mettre en évidence ce type de saumures dans des secteurs où elles sont soupçonnées de contribuer à la salinisation. Dans le cas où aussi bien le pôle salin que les eaux douces qui le diluent sont anciennes, on peut conclure sur l'origine géogénique de la salinité et exclure l'action humaine comme facteur.

Cette question se pose notamment dans le cas de salinisation d'aquifères côtiers où la présence de l'eau salée peut avoir été induite par des actions humaines, notamment le pompage excessif dans des puits situés à proximité latérale ou verticale du biseau salé naturel. Il se peut également que la présence de l'eau salée, en particulier plus loin à l'intérieur des terres soit l'héritage de transgressions marines dans le passé, donc d'origine naturelle. Dans ce cas, la datation ^{14}C peut permettre de trancher : Toute présence d'eau salée « vieille » dans l'aquifère, avec des âges ^{14}C corrigés supérieurs à quelques centaines d'années, indiquerait des mécanismes naturels pour une salinisation dite géogénique. Des intrusions anciennes, liées à des transgressions marines du passé, ont été mis en évidence pour plusieurs nappes du littoral français.

La masse d'eau du « Bathonien-Bajocien de la plaine de Caen et du Bessin » a été datée par la méthode du radiocarbone et l'âge de la salinisation estimée entre 4500 et 7500 ans (Barbecot, 1998, 2000). Pour la masse d'eau des « Sables du Landénien des Flandres » dans le Bassin Artois-Picardie, Caous et al. (1997) évoquent une "poche d'eau de mer fossile" pour expliquer les teneurs en chlorures supérieures à 200mg/L à l'intérieur des terres. Dans les « Calcaires et marnes libres du Jurassique supérieur de L'Aunis » du Bassin Loire-Bretagne ont été rencontrées, dans l'aquifère du Dogger, des concentrations en chlorures pouvant atteindre 15 g/L (Dever et al., 2001, Anongba, 2007). La chimie des éléments majeurs et des bromures indiquerait un mélange bipolaire entre une eau douce et une eau marine. L'âge de l'ingression saline dans l'aquifère a été estimé, sur la base de datations ^{14}C à 7000 ans (Anongba, 2007), ce qui s'accorde bien avec la fourchette des âges de la dernière transgression marine dans le secteur du Marais Poitevin (6800 à 8000 ans).

Exemples d'application :

La masse d'eau du « Bathonien-Bajocien de la plaine de Caen et du Bessin » se situe dans la plaine côtière de Caen qui est constituée par des formations jurassiques du Dogger. L'exploitation de la partie captive de la nappe est limitée par la présence d'eau saline dont l'origine a été investiguée par Barbecot *et al.* (1998, 2000). La minéralisation totale (TDS) varie entre 0,75 et 2 g/L et reste inférieure à 0,8 g/L dans la partie libre. Dans la partie captive on observe un net gradient de salinité vertical. Les teneurs en chlorures évoluent de 60 à 660 mg/L. L'estimation des temps de résidence sur la base des activités ^{14}C a mis en évidence un âge élevé pour la salinisation entre 7500 et 4500 ans B.P.³ alors qu'il existe des eaux plus anciennes (jusqu'à 40000 ans) mais peu salines (Illustration 29). La salinisation est donc ancienne et liée à une transgression pendant la période Atlantique (8000 à 4700 ans B.P.). Il y a absence d'intrusion saline récente et on peut conclure à un confinement important des eaux salines dans la partie profonde de l'aquifère. Le processus de paléo-salinisation se superpose à une évolution géochimique par interactions avec les minéraux de l'aquifère qui induisent une augmentation des rapports Na/Cl due à des processus d'échange cationique Na vs. Ca. Ce processus maintient les concentrations en Ca sous le seuil de la saturation en fluorine ce qui donne lieu à une augmentation spectaculaire des teneurs en fluor (jusqu'à 10 mg/L), autre facteur limitant de l'utilisation de cette ressource (Gadalia *et al.*, 1994 ; Barbecot *et al.*, 2000).

³ B.P. = before present

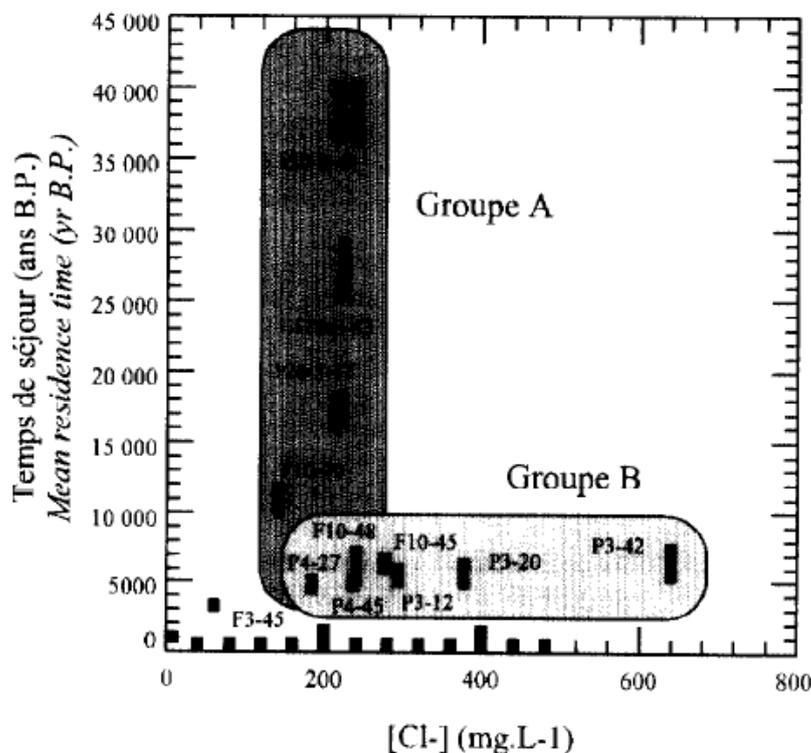


Illustration 29 : Ages ^{14}C vs. teneurs en chlorures pour la masse d'eau du « Bathonien-Bajocien de la plaine de Caen et du Bessin » (Barbecot et al., 1998)

Dans le cas de la **nappe rhénane (masse d'eau « Pliocène de Hagueneau et la nappe d'Alsace »)**, la datation radiocarbone a mis en évidence des zones dans l'aquifère qui contiennent une composante de recharge ancienne avec un temps de résidence supérieur à 10000 ans. On serait donc en présence d'eaux qui ont été rechargées à la fin du Pléistocène, lors de la dernière glaciation et sous un climat significativement plus froid que l'actuel. Les isotopes stables de l'eau ($\delta^{18}\text{O}$ ou le $\delta^2\text{H}$) comme indicateur de paléo-températures très sensible (voir chapitre 3.5.3) confirment ces datations au radiocarbone.

L'illustration 30 montre les activités ^{14}C ($A^{14}\text{C}$, en pourcentage de carbone moderne, pmc) mesurées lors des études de la nappe d'Alsace (Göppel et Eichinger, 1997, Eichinger et Bauer, 1999, Kloppmann, 2000, Kloppmann et al., 2001a, Bauer et al., 2005, Kloppmann et al. 2009) en fonction du $\delta^{18}\text{O}$ mesuré dans ces eaux. Le diagramme $A^{14}\text{C}$ vs. $\delta^{18}\text{O}$ met en évidence un groupement distinct des eaux souterraines dominées par la recharge locale et qui se mélangent d'une part avec les eaux de filtrat de rive du Rhin, et d'autre part avec une composante pléistocène. A une exception près, l'ensemble de ces eaux contient des teneurs en tritium mesurables, ce qui est en faveur de l'hypothèse d'un mélange entre une composante ancienne avec un temps de résidence de quelques milliers d'années et une composante jeune. Bauer et al. (2005) considèrent des eaux avec des activités >65 pmc comme récentes ; des eaux dans la gamme d'environ 35 à 65 pmc contiendraient une composante ancienne

avec des temps de résidence supérieurs à 10000 ans. Ceci expliquerait également la tendance d'appauvrissement de ces eaux en ^{18}O du fait des paléo-températures de recharge inférieures aux températures actuelles (pour la composante pléistocène).

L'illustration 30 permet également d'apprécier la salinité de ces groupes d'eau. Des concentrations >250 g/L sont essentiellement observées dans deux groupes, le groupe de recharge actuelle (via précipitations et écoulement) et le groupe intermédiaire ($A^{14}\text{C}$ de 30 à 60 pmc) entre recharge actuelle et recharge pléistocène. Ces eaux mixtes proviennent essentiellement des parties profondes de la nappe dans le périmètre des diapirs de sel atteignant la nappe rhénane et leur salinité est en toute probabilité, au moins en partie, géogénique. Une saumure récente, avec une activité de ^{14}C et une teneur de tritium élevée aurait, par contre, plutôt une origine anthropique.

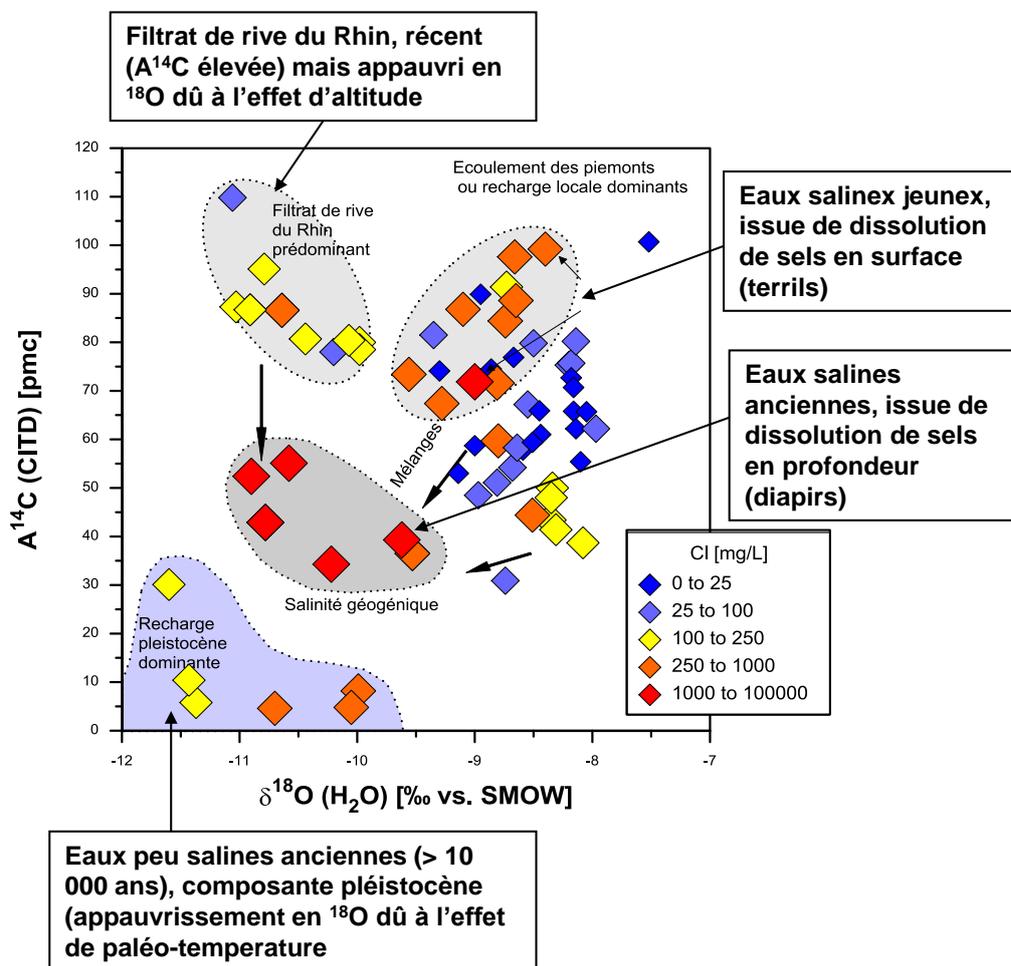


Illustration 30 : Activités ^{14}C vs. $\delta^{18}\text{O}$ de l'eau pour la nappe rhénane (Kloppmann, 2010 et références citées)

3.5.3. Isotopes stables de l'eau

Dans certains contextes, les isotopes stables de l'eau (O, H) peuvent également être utilisés comme indicateur du temps de résidence et donc fournir une chronologie de la salinisation des masses d'eau. Ceci est notamment le cas dans les grands bassins sédimentaires où les temps de résidence des eaux souterraines dans les aquifères captifs peuvent facilement excéder la durée de l'Holocène (*i.e.* 10000 ans). Dans ce cas, ces eaux peuvent conserver la signature isotopique des épisodes climatiques plus froids de la période pléistocène. Ces eaux sont, de façon très nette, appauvries en isotopes lourds ^2H et ^{18}O , ce qui leur confère des valeurs $\delta^{18}\text{O}$ et $\delta^2\text{H}$ significativement plus négatives que celles de la recharge actuelle. A nouveau, nous avons donc la possibilité de mieux contraindre la chronologie de la salinisation et de distinguer des eaux salines anciennes, produites par des mécanismes naturels, d'eaux salines plus récentes, où un impact humain peut être envisagé.

Ainsi, les eaux dans la partie la plus minéralisée du système aquifère de l'Eocène du bassin Adour-Garonne (masse d'eau, Sables, calcaires et dolomies de l'Eocène-Paléocène captif Sud Adour-Garonne) sont des eaux fossiles dont le temps de résidence (âges radiocarbone) s'élève à plus de 20000 ans (Chery *et al.*, 1994) et atteint un maximum d'environ 35000 ans (André *et al.*, 2005). Cet âge pléistocène est confirmé par les isotopes stables de l'eau qui indiquent des paléo-températures de recharge inférieures au climat actuel.

Selon le contexte régional, il faut distinguer un éventuel effet paléoclimatique d'un effet d'altitude qui pourrait produire les mêmes signatures appauvries pour des eaux récentes. Ceci est notamment le cas dans la nappe d'Alsace alimentée en partie par l'eau du Rhin, significativement appauvrie en isotopes lourds du fait de l'altitude élevée de son bassin versant amont qui se situe dans les Alpes suisses. Dans la même nappe, des eaux pléistocènes « fossiles » ont été rencontrées dans la partie la plus profonde de l'aquifère, hors de la zone d'influence potentielle du Rhin, montrant des âges ^{14}C élevés et un appauvrissement en ^{18}O et ^2H (Bauer *et al.*, 1995).

Exemples d'application :

Le bassin de l'Allemagne du Nord est marqué par un diapirisme important de sels d'âge permien. On y rencontre une superposition complexe d'eaux douces d'âges et de faciès chimiques différents avec des saumures, primaires ou secondaires, induisant des mélanges ainsi que des interactions avec les roches des aquifères. Cette situation confère à ces eaux des caractéristiques chimiques très variées et une gamme de minéralisation très large s'étendant de celle des pluies jusqu'à des saumures de quelques centaines de g/L, proches de la saturation en halite (Kloppmann *et al.*, 2001b).

Un enjeu majeur dans ce contexte est la chronologie des interactions avec les évaporites dans la mesure où le sel permien a été choisi comme milieu de stockage des déchets radioactifs en Allemagne. Des saumures rencontrées proche de la surface dans le voisinage directe du diapir de Gorleben, pressenti comme lieu de stockage de déchets hautement radioactifs ont fait l'objet de plusieurs études impliquant des outils

isotopiques (Kloppmann *et al.*, 2001b, Berner *et al.*, 2002, Klinge *et al.*, 2002). Les interactions avec le sel du diapir ont été clairement démontrées par les isotopes du strontium. L'illustration 31 montre la concordance des signatures $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ des saumures avec celles de l'océan permien et donc des évaporites du Zechstein (Martin et McDougall, 1995). Les isotopes stables de l'eau permettent de différencier deux groupes de saumures, une avec une signature pléistocène, appauvrie en ^{18}O et ^2H , donc ancienne de plus de 10000 ans, et une holocène, donc plus récente. On a pu ainsi démontrer la continuité à long terme de l'érosion du sommet du diapir.

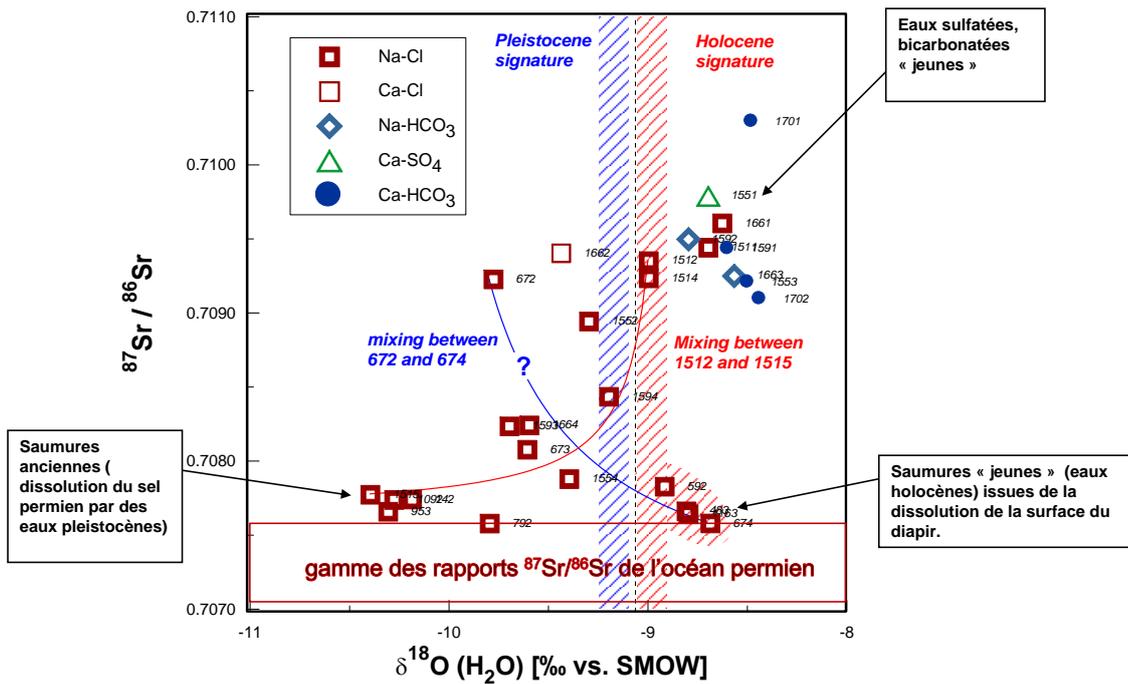


Illustration 31 : Eaux douces, salines et saumures des sédiments alluvio-glaciaires sur et autour du diapir de Gorleben (Allemagne), diagramme des rapports $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ vs. $\delta^{18}\text{O}$ (Kloppmann *et al.*, 2002)

3.6. SYNTHÈSE DE L'APPROCHE GÉOCHIMIQUE ET ISOTOPIQUE

En fonction du contexte hydrogéologique et de la source présumée de la salinité, des indicateurs géochimiques peuvent être mis en œuvre pour élucider l'origine de la salinisation. L'utilisation de rapports molaires permet de s'affranchir des variations des concentrations dues à la dilution des pôles salins dans les systèmes aquifères. Comme souligné ci-dessus, lors d'une dilution ces rapports sont imposés par le pôle de mélange concentré sur une large gamme de concentration et permettent donc d'identifier la nature de ce pôle salin. L'illustration 32 résume les gammes rencontrées pour un choix d'indicateurs de salinité, rapports des concentrations et rapports isotopiques pour les sources de salinité les plus répandues (eau de mer, dissolution d'évaporites...). Ces gammes sont maintenant bien contraintes par les études et sont disponibles dans la littérature. C'est la combinaison de traceurs qui augmente leur pouvoir discriminant, puisque, utilisés individuellement, des ambiguïtés persistent dues à une superposition des gammes de valeurs pour certaines sources de salinité. L'illustration 33 résume l'ensemble des outils géochimiques et isotopiques utilisés dans le cadre des études de la salinisation des masses d'eau.

Illustration 32 : Caractéristiques géochimiques des sources de salinité.

Source de salinité	Indicateurs géochimiques et isotopiques	Commentaires
Intrusion d'eau de mer non modifié, moderne	<ul style="list-style-type: none"> TDS \leq 35 g/L Facies chimique du pôle salin : Na-Cl, Rapport molaire Na/Cl \approx 0,86 Rapport molaire Br/Cl \approx $1,5 \cdot 10^{-3}$ Rapport molaire B/Cl \approx $0,8 \cdot 10^{-3}$ Rapport molaire SO₄/Cl \approx 0,05 Rapport molaire Ca/Cl \approx 0,19 Rapport molaire Ca/SO₄ \approx 0,36 $\delta^2\text{H}$, $\delta^{18}\text{O}$ de la molécule d'eau : droite de mélange avec pôle marin à 0 ‰ vs. SMOW, pôle d'eau douce : recharge moyenne de l'aquifère. $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0,7907$ pour le pôle salin $\delta^{34}\text{S}$, $\delta^{18}\text{O}$ des sulfates : droite de mélange avec pôle marin à $\delta^{34}\text{S} = +21$ ‰ vs. CDT, $\delta^{18}\text{O} = +9,5$ ‰ vs. SMOW $\delta^{11}\text{B} = +39$ ‰ vs. NBS951 pour le pôle salin 	Les rapports molaires reportés sont ceux de l'eau de mer, conservés jusqu'à une dilution assez avancée. Les processus chimiques dans l'aquifère, autres que la dilution ne sont pas considérés (dissolution, sorption, oxydo-réduction).
Intrusion d'eau de mer en progression (transgression, sur-pompage) avec échange cationique/adsorption	<ul style="list-style-type: none"> TDS \leq 35 g/L Facies chimique du pôle salin : Na-Ca-Cl à Ca-Cl Rapport molaire Na/Cl $<$ EM⁴ Rapport molaire Br/Cl \approx EM 	Les échanges avec des argiles lors de la salinisation fixent Na, K, Mg, B et libèrent Ca, Sr. Le facies peut évoluer jusqu'à Ca-Cl. Le $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ se trouve entre l'EM et le Sr désorbé par

⁴ EM = Eau de mer, ED = Eau douce

	<ul style="list-style-type: none"> • Rapport molaire B/Cl < EM • Rapport molaire Ca/Cl > EM • $\delta^2\text{H}$, $\delta^{18}\text{O}$ de l'EM. • $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ tend vers les valeurs du Sr libéré par argiles ou carbonates • $\delta^{34}\text{S}$, $\delta^{18}\text{O}$ de l'EM (sauf si réduction de sulfates) • $\delta^{11}\text{B}$ > EM pour le pôle salin 	<p>les argiles, le B est enrichi en ^{11}B.</p> <p>Pas de changement pour les isotopes stables de l'eau et des sulfates</p>
Intrusion d'eau de mer en régression (radoucissement de la masse d'eau) avec échange cationique	<ul style="list-style-type: none"> • TDS \leq 35 g/L • Facies chimique du pôle salin : Na-HCO₃ • Rapport molaire Na/Cl > EM • Rapport molaire Br/Cl entre eau douce et EM • Rapport molaire B/Cl > EM • Rapport molaire Ca/Cl < EM • $\delta^2\text{H}$, $\delta^{18}\text{O}$ entre ED et l'EM. • $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ entre ED, EM et Sr des roches • $\delta^{34}\text{S}$, $\delta^{18}\text{O}$ entre eau douce et EM • $\delta^{11}\text{B}$ < EM pour le pôle salin 	<p>Le radoucissement par des eaux continentales typiquement Ca-HCO₃ libère les Na, K, B fixés sur les lors de l'intrusion saline. Les rapports X/Cl de ces éléments sont > à l'EM. Le facies tend vers Na-HCO₃. Ca et Sr seront fixés sur les argiles. Les isotopes de l'eau reflètent le mélange ED-EM, $\delta^{11}\text{B}$ impacté par le B désorbé ($\delta^{11}\text{B}$ entre 10 et 20 ‰).</p>
Eau de mer évaporée	<ul style="list-style-type: none"> • TDS jusqu'à ~ 500 g/L • Facies chimique du pôle salin : Na-Cl puis Na-K-Cl et Mg-Cl • Rapport molaire Na/Cl < 0,86 à partir de la saturation en halite • Rapport molaire Br/Cl > EM • Rapport molaire B/Cl > EM • $\delta^2\text{H}$, $\delta^{18}\text{O}$: d'abord sur une droite d'évaporation de l'EM puis inflexion et appauvrissement en ^{18}O et ^2H pour saumures très évolués. • $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.7907$ pour le pôle salin • $\delta^{34}\text{S}$, $\delta^{18}\text{O}$ des sulfates : > EM • $\delta^{11}\text{B}$ > EM 	<p>L'évaporation de l'eau de mer augmente, dans un premier temps, les concentrations sans changement des rapports entre les ions. C'est à partir du moment où les premiers sels précipitent que certains ions s'enrichissent (Br, B, ...), d'autres s'appauvrissent (Na...) dans les saumures d'évaporation. Les isotopes stables de O,H, B évoluent de façon caractéristique, les rapports $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ne changent pas.</p>
Dissolution d'évaporites marines (gypse, halite) par de l'eau douce	<ul style="list-style-type: none"> • TDS jusqu'à ~ 400 g/L • Facies chimique du pôle salin : Na-Cl, • Rapport molaire Na/Cl \approx 1 (halite) • Rapport molaire Br/Cl < EM • Rapport molaire B/Cl < EM • Rapport molaire SO₄/Cl \gg EM • Rapport molaire Ca/Cl \gg EM • Rapport molaire Ca/SO₄ \approx 1 (gypse) • $\delta^2\text{H}$, $\delta^{18}\text{O}$ de l'ED (<< EM) • $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ des évaporites selon leur âge géologique, mélange avec Sr des ED • $\delta^{34}\text{S}$, $\delta^{18}\text{O}$ des évaporites selon leur âge géologique, mélange avec Sr des ED • $\delta^{11}\text{B} = +20$ à $+30$ ‰ vs. NBS951 pour le pôle salin 	<p>Les rapports ioniques sont ceux des sels pour les eaux concentrées, puis s'approchent aux EDs pour les eaux très diluées. Les sels sont appauvries en Br, B,... et enrichies en Ca, SO₄ (gypse). Pas d'impact des sels sur les isotopes stables de l'eau. Distinction de l'âge des évaporites par les isotopes Sr, S, O. $\delta^{11}\text{B}$ des sels solides.</p>
Dissolution d'évaporites marines évoluées (évaporation au-delà de la halite) par de l'eau douce	<ul style="list-style-type: none"> • Facies chimique du pôle salin : Mg-K-Cl-SO₄, • Rapport molaire Na/Cl < 1 • Rapport molaire Br/Cl \geq EM • Rapport molaire B/Cl \geq EM 	<p>Ambiguïté sur les rapports ioniques (notamment Br/Cl) par rapport aux saumures primaires (eau de mer évaporée). Mais rareté de ces sels dans les bassins</p>

		sédimentaires.
Eaux géothermales	<ul style="list-style-type: none"> • TDS très variable eau douce → saumures • Facies chimique du pôle salin très variable selon les fluides et roches interagissant • Rapport molaire Na/Cl souvent > 1 sauf pour saumures Ca-Cl du socle profond • Rapport molaire B/Cl >> EM • Rapport molaire SO₄/Cl souvent >> EM • δ²H vs. δ¹⁸O souvent sur une droite horizontale. A gauche de la droite météorique (échange CO₂, saumures profondes du socle) ou à droite (échange O eau-roche). • ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr imposé par interaction eau-roche • δ³⁴S, δ¹⁸O positives (des saumures sédimentaires) ou négatives (oxydation sulfures) • δ¹¹B proche de 0 ‰ 	Chimisme et signatures isotopiques sont imposées par des interactions-eau roche à haute température, y compris pour les isotopes de l'eau (O, H) qui ne sont plus conservatif. Le bore est un bon indicateur avec des concentrations élevées et un δ ¹¹ B proche de 0 ‰.
Pollution agricole/irrigation	<ul style="list-style-type: none"> • TDS ≈ 0,5 à 5 g/L • Facies chimique du pôle salin : selon sol et géologie locale, enrichissement en Na, K, P, N,... • Rapport molaire Na/Cl > 1 • Rapport molaire Br/Cl < EM • Rapport molaire B/Cl > EM • Rapport molaire Ca/Cl > EM • δ²H, δ¹⁸O ED ou sur droite d'évaporation d'ED • ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr entre ED et Sr des fertilisants • δ¹¹B entre ED et fertilisants, différenciation engrais minéraux et organiques possible 	Fortes concentrations possibles en cas d'évaporation sous climat (semi-)aride. Dans ce cas, droite d'évaporation δ ² H vs. δ ¹⁸ O. Signatures spécifiques de différents fertilisants (⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr, δ ¹¹ B). Corrélation Cl-NO ₃ fréquents.
Eaux usées	<ul style="list-style-type: none"> • TDS variables ≈ 1 g/L • Facies chimique du pôle salin : variables, enrichissement en Na, K, P, N, matière organique, polluants traces... • Rapport molaire Na/Cl > 1 • Rapport molaire Br/Cl < EM • Rapport molaire B/Cl >> EM (environ 5) • δ²H, δ¹⁸O ED ou sur droite d'évaporation d'ED • δ¹¹B typiquement 0 à 10 ‰ (perborate des lessives) • Anomalie en gadolinium (profils de terres rares) 	Le bore est un excellent traceur des eaux usées puisqu'il s'y trouve en fortes concentrations (jusqu'à 1 mg/L) et avec un δ ¹¹ B spécifique aux perborates des lessives. Dans les pays développés on observe systématiquement une anomalie en gadolinium sur les profils de terres rares (Gd utilisé comme produit de contraste pour IRM)
Salage des routes	<p>Voir dissolution d'évaporites, mais à faibles concentrations, car pollution diffuse</p> <ul style="list-style-type: none"> • TDS < 1g/L • Facies chimique du pôle salin : Na-Cl mais Ca-Cl possible selon les sels utilisés 	Pollution diffuse difficile à discerner et distinguer de la dissolution d'évaporites si présentes dans le bassin.

Illustration 33 : Utilisation des principaux outils physico-chimiques et isotopiques applicables aux problèmes de salinisation

Outil	Techniques analytiques principales	Renseignements
Conductivité	Conductimétrie	Reflète la minéralisation sous forme ionique, sachant que la conductivité est essentiellement déterminée par les ions Cl ⁻ , à un moindre degré par les autres ions. Mesure rapide et peu couteuse sur le terrain. Possibilité de diagraphies dans des forages. Etude détaillée de la répartition de la salinisation (latérale ou verticale) possible, en complément des méthodes géophysiques.
Chlorures	LC, électrodes spécifiques, ...	Indice direct de la salinisation. Il existe des eaux assez fortement minéralisées non chlorurées (sulfatées notamment) mais leurs salinités sont limitées par la solubilité des phases minérales. Mesure rapide en peu couteuse en laboratoire ou sur le terrain donc identification de l'extension et du degré de la salinisation.
Eléments majeurs : Na, K, Ca, Mg, Cl, SO ₄ , HCO ₃ , NO ₃	LC, titrimétrie, AAS, ICP-AES ou ICP-OES	Les concentrations des éléments majeurs déterminent le faciès chimique de l'eau. Leur interprétation graphique (diagrammes de Piper, diagrammes binaires permet d'identifier des mélanges et pôles de mélange, donc de caractériser le ou les pôles salins dans le système. Diagrammes binaires ou rapports X/Cl ou X/X permettent d'identifier de l'eau de mer, pure, évaporée et/ou diagénétiquement modifiée, des saumures issues de la dissolution d'évaporites. Il est également possible de distinguer une salinisation en progression d'une salinisation en régression.
Eléments traces : Br, B, F, Sr, Rb, As, Li...	ICP-AES, ICP-MS, LC	Souvent interprétés sous forme de rapports X/Cl ou dans des diagrammes binaires X vs. Cl, ou bien X/Cl vs. Cl, les éléments traces permettent de distinguer saumures primaires et secondaires, eau de mer, eau de mer évoluée par interaction eau-roche... Seuls les Br peuvent être considérés comme conservatifs dans la plupart des nappes, le comportement des autres éléments traces dépend de la présence de certains minéraux (notamment argiles et hydroxydes de Fe et Mn, sulfures) de matière organique et de l'activité bactérienne.
Terres rares	ICP-MS	Mélanges entre masses d'eau ayant interagi avec les minéraux du sol/des aquifères, indicateur des flux/échanges entre aquifères, donc indicateur indirect des sources de salinité, eaux usées marquées par une anomalie en Gd
Isotopes stables de l'eau δ ¹⁸ O, δ ² H	IRMS, spectrométrie laser	Traceur conservatif de la molécule d'eau hors eaux géothermales ou carbogazeuses. Identification d'eau marine ou d'eau marine évaporée. Identification d'évaporation d'eaux de surface. Traceur de mélanges entre masses d'eau.
Isotopes stables du S et O des sulfates (δ ³⁴ S, δ ¹⁸ O)	IRMS	Identification de sources de sulfates (gypse, anhydrite, S organique, oxydation de sulfures), identification de l'eau de mer actuelle ou ancienne (changement de signature au cours du temps), identification de l'âge des évaporites dissoutes si elles sont à l'origine de la salinisation. Signature impactée par réduction bactérienne des sulfates.
Isotopes stables du B (δ ¹¹ B)	TIMS, ICP-MS-MC	Co-traceur de la salinisation. Identification des eaux usées. Distinction de l'eau de mer (évaporée ou non) de la dissolution d'évaporites. Identification des eaux usées comme source de

		chlorures. Co-traceur de la salinisation d'origine agricole (irrigation). Signature impactée par adsorption du bore sur des phases minérales
Isotopes du Sr ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$)	TIMS, ICP-MS-MC	Traceur des interactions eau-aquifère, identification des mélanges et de la nature des pôles salins (dissolution d'évaporites, eau de mer). Pas de fractionnement lors de l'évaporation de l'eau de mer mais variations caractéristiques de la signature selon l'âge géologique → identification de l'âge des évaporites ou saumures primaires
Isotopes stables du Cl ($\delta^{37}\text{Cl}$)	TIMS, IRMS, ICP-MS-MC	Traceur direct et conservatif de la chlorinité. Mais faibles variations isotopiques dans les différentes sources de salinité. Fractionnement surtout par des processus physiques (diffusion...). Superposition des signatures des évaporites et des saumures marines résiduelles.
Isotopes stables du Li ($\delta^7\text{Li}$)	ICP-MS-MC	Co-traceur de la salinisation, montrant une large gamme de variations naturelles et donc un bon pouvoir discriminant. Très sensible aux interactions eau-roche, en fonction de la température. Peut être potentiellement utilisé pour évaluer des mélanges dans des nappes salinisées.
Tritium (^3H), ^{129}I , ^{36}Cl	scintillation liquide après électrolyse (^3H), scintillation liquide, AMS, comptage proportionnel (^{36}Cl), AMS (^{129}I)	Indicateurs d'eaux récentes (<50 ans), donc de composantes jeunes, salines (ex. eau de mer actuelle) ou douces (précipitations), dans un système salinisé. Utile notamment dans l'étude du biseau salé et des systèmes anthropisés (irrigation, salage des routes...)
CFC, SF_6	GC + purge and trap	Indicateur d'eaux récentes (<50 ans), donc de composantes jeunes dans un système salinisé. Distinction de salinisation anthropogénique et géogénique.
Isotopes stables et radioactifs du C ($\delta^{13}\text{C}$, A^{14}C)	IRMS, spectrométrie laser (^{13}C), comptage scintillation liquide, AMS (^{14}C)	Indicateur d'eaux anciennes (centaines à milliers d'années). Identification de salinisation d'origine naturelle, géogénique. Distinction d'une intrusion marine récente dans des aquifères côtiers d'intrusion anciennes (transgressions, eau de mer « fossile »)

Glossaire technique :

IRMS : spectrométrie de masse à source gazeuse

TIMS : spectrométrie de masse à thermoionisation

AAS : Spectrométrie à absorption atomique

LC : Chromatographie liquide

ICP : Spectrométrie par torche à plasma (MS : spectrométrie de masse, MC : multicollecteur, AES : atomic emission spectrometry, OES : optical emission spectrometry).

GC : Chromatographie gazeuse

RNAA : radiochemical neutron activation analysis

AMS : accelerator mass spectrometry (AMS),

|

4. Méthodes géophysiques applicables aux problèmes de salinisation

4.1. GENERALITES

L'utilisation de la prospection géophysique pour la détection et la caractérisation des aquifères a connu un essor important ces dernières années. En hydrogéologie, la résistivité électrique peut servir par exemple à identifier des aquifères et en déterminer leur épaisseur. La méthode de potentiel spontané peut être utilisée afin d'étudier les écoulements d'eau dans le sol. Dans le domaine de l'environnement, les méthodes électriques peuvent être utilisées afin de délimiter et de faire le suivi de panaches de contamination de l'eau souterraine ou du sol. Ces méthodes peuvent aussi servir à faire un suivi de la qualité de l'eau lorsqu'il y a une contamination possible ainsi qu'un suivi de l'évolution de la contamination dans le temps (monitoring) à l'aide de levés périodiques en surface ou en forage par diagraphie.

Dans le cas de la salinisation (problèmes d'intrusions marines, salinisation continentale des nappes etc...), le paramètre physique qui permet de la caractériser c'est la résistivité ou son inverse la conductivité.

4.1.1. La résistivité électrique

La résistivité électrique d'un matériau, exprimée en Ωm , représente la capacité de ce matériau à s'opposer au passage d'un courant électrique. Elle représente l'inverse de la conductivité électrique σ , exprimée en S/m.

A l'exception des minéraux métalliques, des argiles hydratées ou du graphite, les minéraux constitutifs des formations géologiques présentent majoritairement des résistivités importantes (Kirsch, 2006). Pour cette raison, la circulation de courant électrique dans le sous-sol s'effectue principalement par conduction électrolytique à travers l'eau contenue dans ces formations. Ainsi, la résistivité électrique d'une formation géologique ne contenant pas de minéraux conducteurs dépend essentiellement (McNeill, 1980) :

- de la quantité d'eau présente (de la porosité) ;
- de la distribution de cette eau (la connectivité des pores) ;
- de la minéralisation de cette eau (de sa qualité).

En conséquence, connaître la distribution des valeurs de résistivité dans le sous-sol peut permettre de distinguer les formations géologiques présentes à travers la quantité d'eau qu'elles contiennent ou la qualité de cette eau, informations précieuses dans le cadre d'une étude hydrogéologique.

Les différentes méthodes géophysiques qui peuvent être appliquées dans ce cas sont :

- Méthodes électriques,
- Méthode électromagnétique,
- Méthode magnétotellurique.

4.2. METHODES ELECTRIQUES

4.2.1. Principe de la méthode

Le principe des méthodes électriques consiste à injecter dans le sol un courant électrique continu à l'aide de deux électrodes implantées en surface (A et B). Ce courant induit une différence de potentiel dans le sol qui est mesurée par une autre paire d'électrodes (M et N, Illustration 34). Par ce processus, on mesure la résistivité apparente du sol qui nous permet d'obtenir de nombreuses informations sur le terrain sondé.

La résistivité électrique ρ d'une formation peut être déduite de la résistivité apparente ρ_a , une grandeur calculée à partir de la mesure de la différence de potentiel ΔV (en volts) entre deux électrodes M et N pendant l'injection d'un courant continu I (en ampères) entre deux autres électrodes A et B.

Différents arrangements géométriques ou « dispositifs » sont possibles pour ces quatre électrodes, chacun présentant une certaine sensibilité à la façon dont varie la résistivité au sein du milieu étudié (Dahlin et Zhou, 2004 ; Loke, 2004).

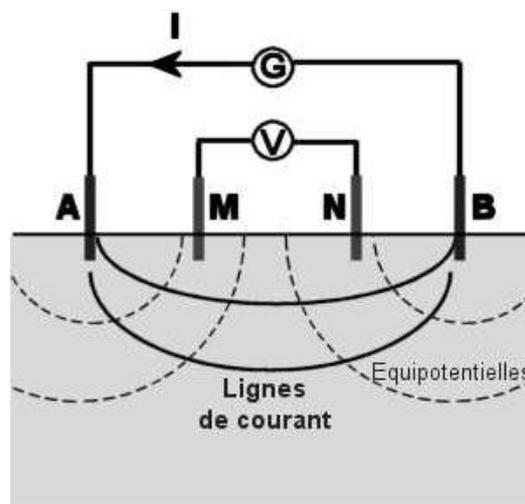


Illustration 34 : Schéma de la mesure géoélectrique à 4 électrodes (électrodes d'injection du courant : A+B, électrodes de mesure : M+N)

4.2.2. Dispositif de mesure

Les levés sur le terrain peuvent être faits en sondage, ce qui consiste à mesurer la variation verticale de la résistivité du sol en un point précis à partir de la surface. Aussi, les levés électriques peuvent être faits à l'aide d'un système multi-électrodes qui permet d'obtenir des profils 2D ou des modèles 3D de la distribution de la résistivité électrique dans le sol. La profondeur d'investigation des méthodes électriques est fonction de l'espacement maximal entre les électrodes. Plus cet espacement est grand, plus la profondeur d'investigation est grande (Illustration 34, Illustration 35, Illustration 36). Elle dépend également de la résistivité des terrains (Illustration 37 et Illustration 38)

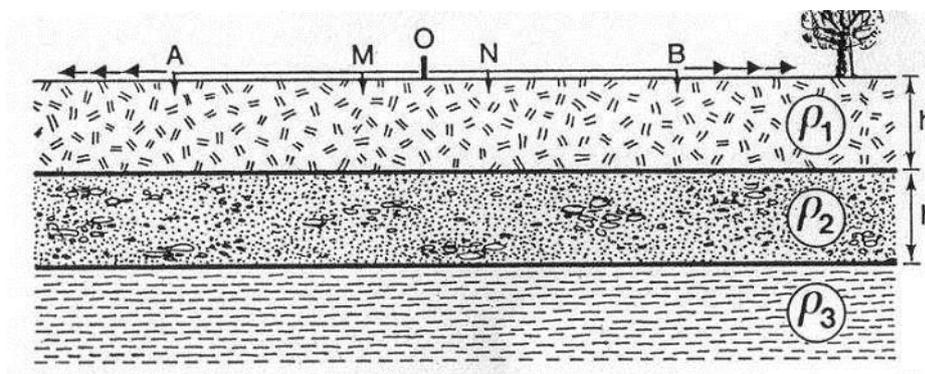


Illustration 35 : Géométrie du dispositif à 4 électrodes sur un sous-sol hétérogène avec 3 couches de résistivité différente.

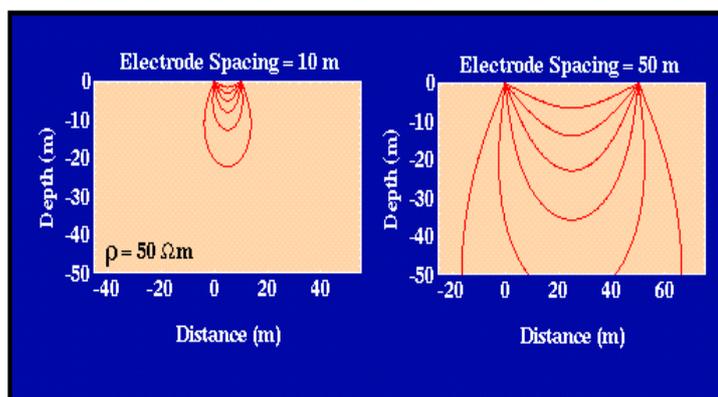


Illustration 36 : Pénétration des lignes de courant en fonction de l'espacement des électrodes

Modèle à deux terrains, $\rho_2 > \rho_1$

Exemple géologique:
Molasse d'eau douce (USM): passage d'un banc grés-marneux ($\rho_1 = 30 \Omega.m$) à un banc gréseux désaturé ($\rho_2 = 200 \Omega.m$).

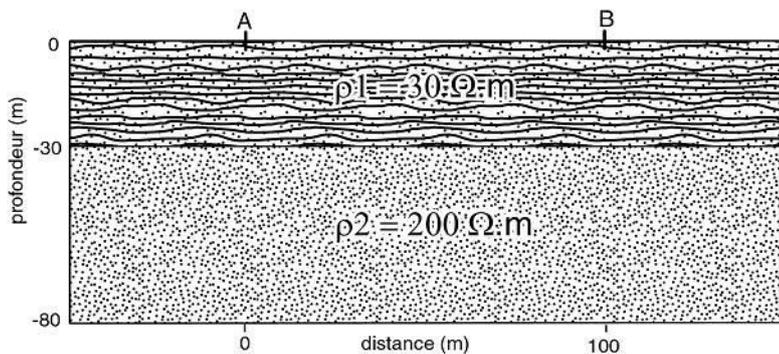


Figure A: modèle

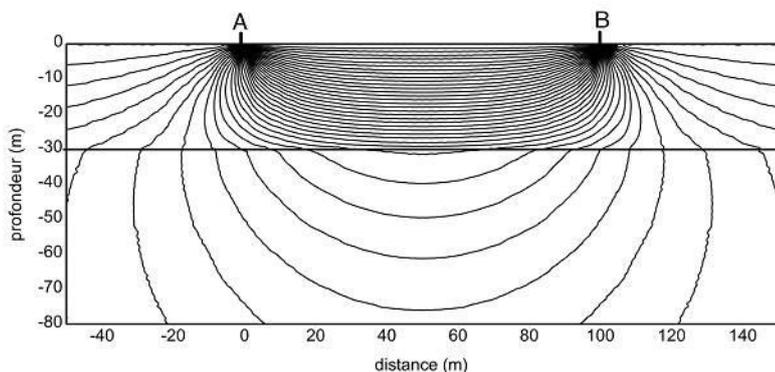


Figure B: champ électrique

Illustration 37 : Lignes de courant dans un espace à deux couches de résistivité différentes. Le courant se concentre dans le premier terrain de faible résistivité $\rho_1 = 30 \text{ ohm.m}$.

Modèle de sillon résistant

Exemple géologique:

Terrain 1: moraine ($\rho_1 = 60 \Omega.m$)

Terrain 2: molasse chattienne ($\rho_2 = 30 \Omega.m$)

Terrain 3: graviers désaturés ($\rho_3 = 400 \Omega.m$)

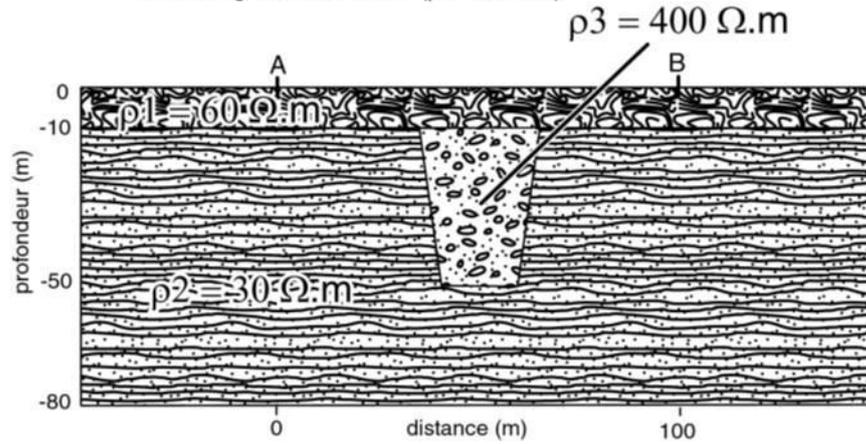


Figure A: modèle

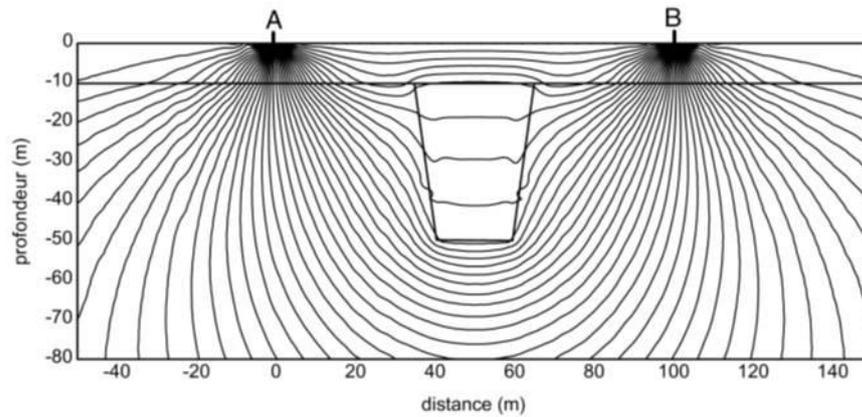


Figure B: champ électrique

Illustration 38 : Lignes de courant dans un espace à deux couches de résistivité différentes parcouru par un sillon à forte résistivité. Le courant se concentre autour du sillon résistant $\rho_3 = 400 \text{ ohm}\cdot\text{m}$

4.2.3. Sondage électrique

Le sondage électrique est utilisé pour l'étude des terrains présentant des variations de résistivité électrique avec la profondeur uniquement (en une dimension, ou 1D) en

considérant ponctuellement un terrain latéralement homogène du point de vue de ses propriétés électriques. Les sondages électriques mis en œuvre sont généralement de type Schlumberger.

La technique d'un sondage électrique consiste à réaliser des mesures de résistivité apparente ρ_a en faisant varier l'écartement des électrodes de courant et de potentiel (les dimensions du dispositif de mesure) par rapport à un point central fixe. Les différentes mesures fournissent alors une courbe de sondage de la résistivité apparente en fonction des dimensions du dispositif (pseudo-profondeur). Cette courbe est ensuite interprétée en considérant que les variations de résistivité électrique dans le terrain étudié ne se font qu'en une dimension (hypothèse 1D) pour obtenir la variation de résistivité en fonction de la profondeur. La profondeur d'investigation, qui est non seulement liée à la longueur AB mais aussi à la configuration du sous-sol (structures et contrastes de résistivité entre les différentes unités), augmente avec les dimensions du dispositif utilisé : plus l'écartement entre les électrodes augmente, plus la mesure concerne des terrains profonds. Cette augmentation de la profondeur s'accompagne toutefois d'une baisse de résolution, qui peut être conséquente pour les terrains profonds.

Cette technique, efficace et simple à mettre en œuvre, fournit une information en profondeur à partir d'une interprétation 1D des mesures. Elle est donc très sensible aux variations latérales de résistivité du sous-sol, qui ne sont pas prises en compte lors de l'interprétation. Elle n'est donc réservée qu'aux terrains tabulaires ne présentant pas de variations latérales de résistivité significatives.

Ayant mesuré la différence de potentiel entre M et N et l'intensité du courant, il ne nous reste qu'à calculer la résistivité. Dans un milieu homogène de résistivité ρ avec deux pôles A et B, l'action conjuguée de A et B donnera :

- le potentiel en M :

$$V_M = \frac{\rho I}{2\pi} \left(\frac{1}{AM} - \frac{1}{BM} \right)$$

ρ = résistivité [ohm.m]

V = potentiel [mV]

I = intensité du courant [mA]

AB,... = distance entre les électrodes [m]

- le potentiel en N :

$$V_N = \frac{\rho I}{2\pi} \left(\frac{1}{AN} - \frac{1}{BN} \right)$$

- la différence de potentiel entre M et N :

$$V_M - V_N = \frac{\rho I}{2\pi} \left(\frac{1}{AM} - \frac{1}{BM} - \frac{1}{AN} + \frac{1}{BN} \right)$$

- la résistivité :

$$\rho = \frac{K dV}{I} \text{ avec } K = 2\pi \left(\frac{1}{AM} - \frac{1}{BM} - \frac{1}{AN} + \frac{1}{BN} \right)^{-1}$$

K = facteur géométrique (m).

Le paramètre K dépend de la géométrie du dispositif. Il dépend, de manière générale, de la distance entre chacune des électrodes.

Pour un dispositif symétrique par rapport à O, milieu de AB, le facteur géométrique K vaut:

$$K = \pi \left(\frac{AM \ AN}{MN} \right)$$

Si le sous-sol est homogène et isotrope, avec un dispositif de ce type on obtiendra la résistivité vraie. Si par contre, le sous-sol est hétérogène, on mesurera la résistivité apparente, qui est fonction de la nature du sous-sol et de la dimension du dispositif utilisé.

On peut définir la résistivité apparente comme suit : c'est le rapport entre le potentiel que l'on obtient sur le terrain avec un dispositif donné et une intensité de courant donnée et celui que l'on obtiendrait avec le même dispositif et le même courant si l'on était sur un sous-sol homogène et isotrope de résistivité 1 ohm.m.

4.2.4. Le traîné électrique

Le matériel utilisé dans ce cas est le même que celui utilisé dans la technique citée ci-dessus. Si l'on se fixe un espacement des électrodes constant et que l'on déplace l'appareil et les électrodes selon une maille de points, on réalisera un "traîné électrique" qui permet de caractériser une zone pour une profondeur à peu près constante et étudier ainsi les variations latérales de la résistivité apparente du sol.

Pour étudier les milieux à deux (ou trois) dimensions, le panneau électrique (ou le couplage de plusieurs panneaux) est plus approprié.

4.2.5. Les panneaux électriques ou tomographie électrique

Le panneau électrique (appelé également imagerie de résistivité électrique ou tomographie de résistivité électrique) consiste en une combinaison de sondages et de traînés électriques autorisant simultanément une exploration verticale et latérale. Pour cela, un réseau d'électrodes est installé le long d'un profil rectiligne avec un espacement constant *a* (Illustration 39), choisi de façon à optimiser la longueur du profil, la profondeur d'investigation et la résolution désirée (Chapellier, 2000). Les mesures sont présentées sous forme de pseudo-section de résistivité apparente en fonction de la position le long du profil et de la pseudo-profondeur.

Les électrodes, dont le nombre varie entre 12 et 128, présentent un espacement régulier compris entre 1 et 5 m. Le réseau d'électrodes est piloté par un système de mesure, via un ordinateur, qui fait varier automatiquement la géométrie d'un quadripôle selon une séquence construite en fonction de la profondeur d'investigation souhaitée. Ce quadripôle comprend 2 électrodes d'injection de courant (intensité I connue) et 2 électrodes de mesure du potentiel V , induit dans le sol par l'injection de I .

Plusieurs dispositifs peuvent être utilisés. Le choix du dispositif dépend de plusieurs paramètres tels que la profondeur d'investigation souhaitée, la géologie du site, les anomalies structurales escomptées etc.

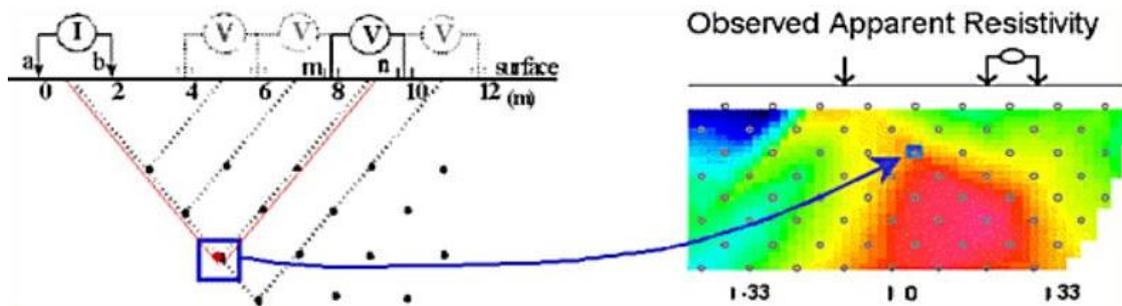


Illustration 39 : Configuration d'électrodes du panneau électrique et distribution de la résistivité apparente.

Applications : La tomographie électrique peut être utilisée pour de nombreuses applications dans différents domaines. Cette méthode permet de déterminer la variation de lithologies dans le sol ou la roche. En hydrogéologie, cette méthode peut s'appliquer afin de délimiter l'épaisseur d'un aquifère. En milieu côtier, la tomographie électrique permet d'identifier la contamination des aquifères par l'eau salée. Dans le domaine de l'environnement, cette méthode peut être utilisée pour faire le suivi de la qualité de l'eau ou de panaches de contamination dans le sol ou dans l'eau souterraine.

Limites de la méthode : La mise en œuvre de cette méthode est assez lourde et l'injection du courant dans les terrains très secs est difficile.

Interprétation des mesures électriques : L'interprétation des sondages ou panneaux électriques consiste à définir – à l'aide d'une procédure d'inversion – un modèle de structure du sol (résistivité en fonction de la profondeur) qui puisse reproduire les données mesurées. En d'autres termes, il s'agit de convertir les résistivités apparentes obtenues avec les mesures réalisées en surface en résistivité « vraies » du sous-sol sous la forme d'un modèle mathématique de structure du sol. Cette opération est aujourd'hui effectuée de manière routinière par des logiciels spécialisés.

Limites de l'interprétation : La solution définie par ce processus d'inversion n'est pas unique : lors de l'interprétation d'un sondage électrique, plusieurs modèles de structure du sol (résistivité/épaisseur) différents peuvent reproduire aussi bien une même mesure. Cette indétermination est illustrée en premier lieu par la notion d'équivalence, qui est particulièrement forte dans le cas où une couche conductrice fine est située

entre deux couches résistantes. Dans ce cas, seul le rapport $\Delta z/\rho$ de cette couche (la conductance longitudinale) pourra être déterminé. De la même manière, pour une formation résistante fine située entre deux formations conductrices, seule la résistance transversale $\Delta z/\rho$ sera définie. Il existera donc une infinité de couples ($\Delta z_i ; \rho_i$) permettant de caractériser ces couches. L'estimation de la résistivité des terrains profonds est également sujette à une certaine indétermination, due à un manque de résolution en profondeur. Toutes ces solutions équivalentes ne sont toutefois que des solutions mathématiques : certaines peuvent être très différentes, voire complètement aberrantes par rapport à la structure du terrain étudié. La sélection du modèle « correct » parmi ces solutions nécessite donc des connaissances *a priori* sur le terrain étudié, ou l'acquisition d'informations complémentaires permettant de contraindre cette interprétation.

Études de cas :

De Franco *et al.*, (2009) ont appliqué la méthode TL-ERT (time lapse electrical resistivity tomography) à l'étude de l'intrusion marine dans les aquifères côtiers du lagon de Venise. Des mesures à haute résolution temporelle (10 tomographies de résistivité par jour) ont été effectuées sur une durée de 9 mois pour déterminer les fluctuations saisonnières du phénomène de l'intrusion saline. Il s'avère qu'elle est en progression durant les mois d'hiver et régresse lors de la période estivale (Illustration 40). Des variations cycliques à plus petite échelle de temps (jour, semaine) liées aux marées n'ont pas pu être observées. La TL-ERT est donc une technique puissante pour des suivis de phénomènes de salinisation à différentes échelles spatiales et temporelles.

Martinez *et al.* (2009) ont étudié un autre aquifère côtier dans un contexte deltaïque en Espagne du sud par des méthodes similaires de tomographie de résistivité. La géométrie complexe de ces corps sédimentaires alluvionnaires ainsi que la distribution de la salinité qui résulte de l'intrusion marine a pu être mise en évidence (Illustration 41 montrant une zone de basse résistivité proche de la côte dans l'extrême SE de la zone d'étude)

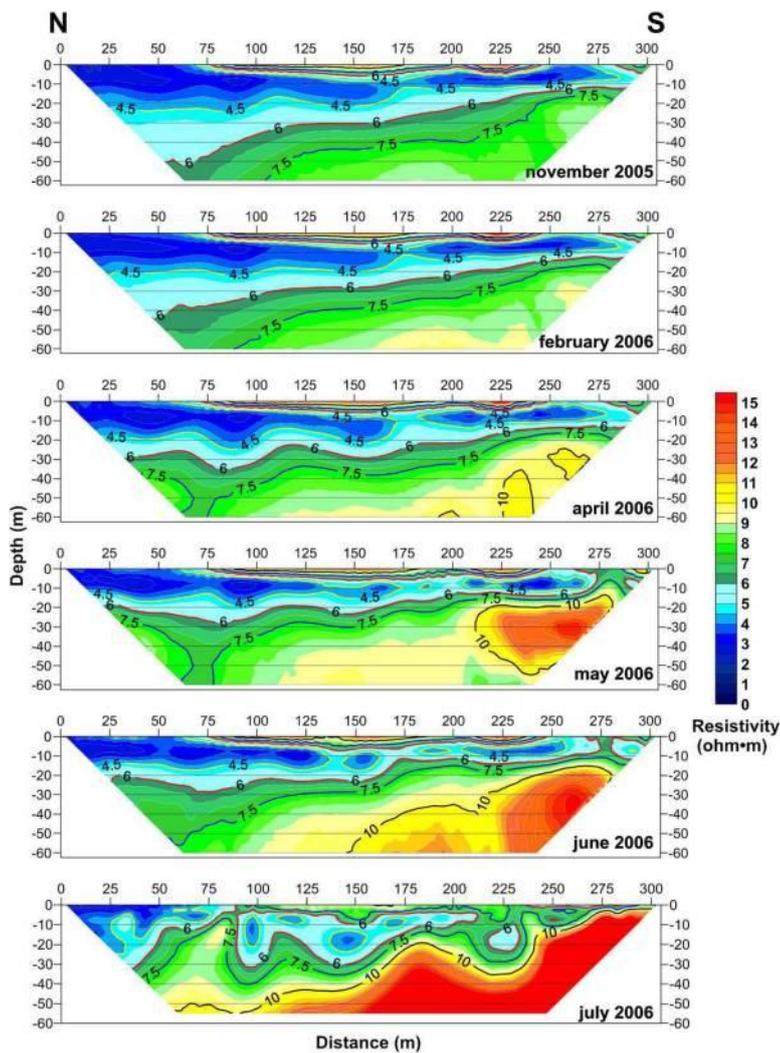


Illustration 40 Modèle inverse de la résistivité montrant l'intrusion saline dans le lagon de Venise. Evolution de novembre à juillet. L'augmentation de la résistivité entre avril et juillet serait due à un apport d'eau douce de l'arrière-pays du lagon (De Franco et al., 2009)

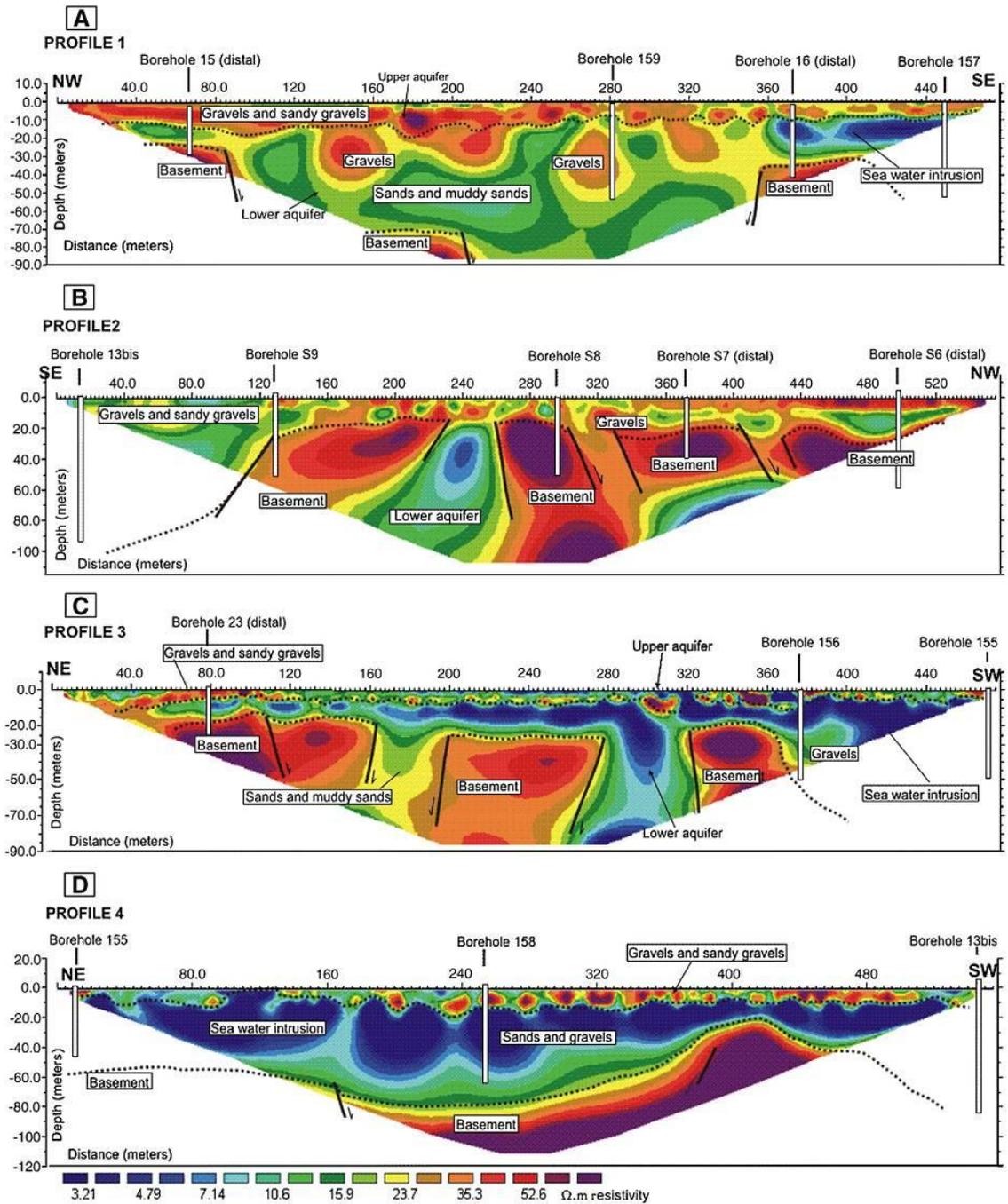


Illustration 41 : Tomographie électrique pour un aquifère détritico côtier dans un contexte deltaïque (Espagne du Sud, Martinez et al., 2009)

4.2.6. La méthode magnétotellurique

Les mesures magnétotelluriques (MT) sont des méthodes passives de la technique géophysique électromagnétique qui mesure les variations du champ

électromagnétique naturel de la terre pour étudier la structure de résistivité électrique du sous-sol à des profondeurs de plusieurs dizaines de mètres à plusieurs dizaines de kilomètres. L'objectif principal de la méthode MT est de cartographier les changements de la résistivité électrique avec la profondeur qui sont liées aux différences de propriétés des roches en général et en particulier à celles des aquifères.

La technique a été introduite par le géophysicien français Louis Cagniard dans les années 1950 et a été populaire pour la recherche minière et la cartographie régionale. Cette méthode a aussi été utilisée dans l'exploration pétrolière pour les faibles coûts et pour la reconnaissance des bassins sédimentaires ainsi que pour l'exploration des zones où l'acquisition sismique est difficile à cause du relief ou de la présence des roches volcaniques près de la surface.

Principe de la méthode : La méthode se base sur les rapports entre les champs électrique et magnétique terrestres. Les sources principales de ces champs sont les fluctuations naturelles du champ magnétique terrestre, qui s'étalent sur un large spectre de fréquence. Il est également possible de générer artificiellement des signaux, c'est le cas de la méthode électromagnétique qui sera décrite dans le chapitre suivant.

Le champ magnétique naturel pénètre le sol de la Terre et sa variation temporelle va induire un courant électrique dans les roches terrestres naturellement conductrices, appelé courant tellurique. Ce dernier va à son tour engendrer un autre champ magnétique, appelé champ magnétique secondaire. C'est pourquoi, il est nécessaire que le champ incident varie assez aux fréquences qui nous intéressent qui sont de l'ordre de 10 secondes. Le principe de la méthode est d'enregistrer dans un premier temps la variation temporelle des champs géoélectromagnétiques. Les relations entre la phase et l'amplitude des champs électrique et magnétique à une fréquence déterminée donnent alors des informations sur la distribution de la conductivité du sous-sol par l'intermédiaire d'une impédance de surface.

Dans la méthode MT le plus général, les composantes horizontales du champ électrique et les trois composantes du champ magnétique sont mesurées à la surface. Les mesures sont utilisées pour déterminer des ratios spécifiques entre les composantes du champ magnétique et du champ électrique appelé tenseur des impédances.

Dispositif de mesure : Le dispositif de mesure est constitué de trois magnétomètres orientés selon la verticale et les directions principales de la structure supposée du sous-sol et d'un capteur de champ tellurique composé simplement de deux électrodes sous forme de piquets en acier inoxydable et plantées dans le sol avec un espacement de 50 ou 100 m. A chaque station on mesure pendant un certain temps les fluctuations du champ magnétique dans les trois directions.

A chaque station, les résistivités apparentes sont mesurées pour 12 fréquences et suivant deux directions perpendiculaires : il s'agit des directions transversale et longitudinale à la direction structurale.

La prospection magnétotellurique doit s'effectuer loin des agglomérations et loin des lignes de hautes tensions électriques, pour éviter les sources de bruits qui rendraient les mesures erronées.

Étude de cas :

Key *et al.*, (2006) ont appliqué des méthodes magnétotelluriques à l'étude de structures de sel dans le sous-sol profond du Golfe du Mexique (Illustration 42). Cet exemple démontre la possibilité d'analyser à large échelle la structure des couches évaporitiques en complément des informations fournies par les méthodes sismiques. Ceci est possible du fait que les sédiments environnants ont une résistivité nettement inférieure à celle du diapir de sel. Des investigations de ce type permettent de mettre en évidence la présence d'évaporites pénétrant dans les systèmes multi-aquifères des grands bassins sédimentaires et qui peuvent, de façon importante, contribuer à la salinisation des nappes dans ces bassins.

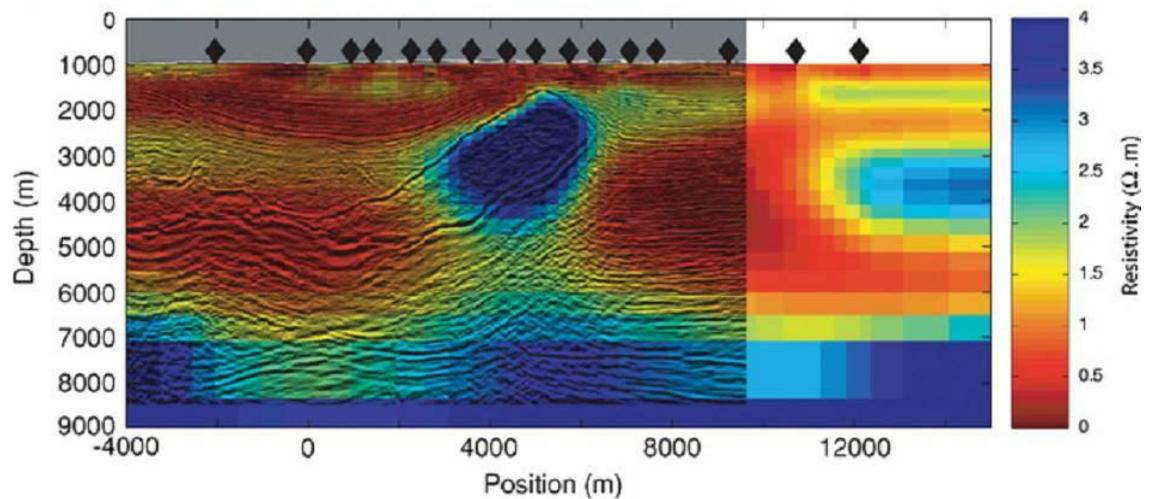


Illustration 42 : Modèle combiné d'une structure diapirique par des mesures sismique 3D (reflecteurs = lignes noires) et magnétotelluriques (Key et al., 2006)

4.3. METHODES ELECTROMAGNETIQUES

Les méthodes électromagnétiques comme les méthodes électriques consistent à caractériser le sous-sol par la valeur de sa conductivité (inverse de la résistivité). Méthodes légères et rapides, elles sont le plus souvent utilisées pour mettre en évidence des variations latérales de couches et de matériaux, des accidents géologiques, recherche en eau souterraine, mais aussi des objets métalliques et plusieurs autres applications reliées au secteur de l'environnement.

Rappelons que les conductivités les plus fortes (50 à 100 mS) correspondent aux formations argileuses, tandis que les plus faibles (3 à 10 mS) révèlent des formations sableuses, graveleuses ou rocheuses.

Les méthodes électromagnétiques regroupent une multitude d'instruments fonctionnant tous sur les mêmes principes mais ayant certaines différences quant à l'acquisition des données et leur traitement.

Les méthodes électromagnétiques sont basées sur la transmission et la réception d'ondes électromagnétiques. L'instrument de mesure est doté d'un émetteur et d'un récepteur. Le champ magnétique primaire, créé par l'instrument, induit dans le sol un courant de faible intensité qui à son tour génère un champ électromagnétique secondaire. Grâce au capteur, l'instrument mesure les champs primaire et secondaire. Ce champ secondaire est ensuite analysé de différentes manières selon les applications. La profondeur d'investigation est limitée, d'autant plus limitée que la fréquence du champ EM est plus élevée.

Principes de la mesure : Le courant est oscillant et donc associé à des ondes électromagnétiques; c'est par induction et non par l'intermédiaire d'électrode qu'il est généré dans le sol (Illustration 43). Lorsqu'un conducteur est plongé dans un tel champ magnétique, il devient à son tour la source d'un champ secondaire présentant la même fréquence que le premier mais déphasé par rapport à celui-ci. C'est généralement la mesure de ce déphasage qui permet de calculer la conductivité du sous-sol.

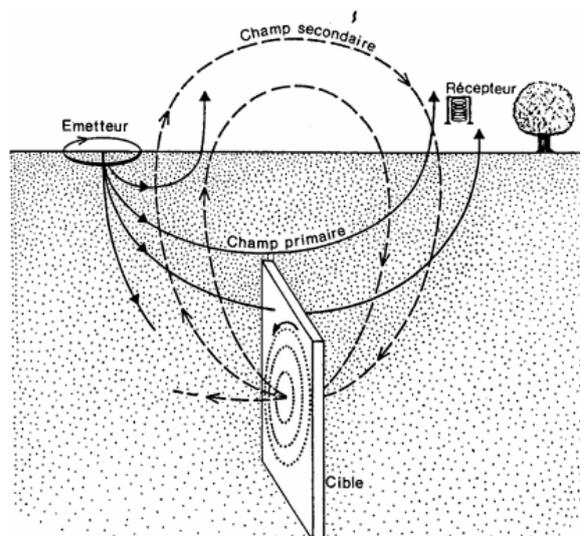


Illustration 43 : Principe des mesures électromagnétiques

Dispositif de mesure : La figure ci-dessous (Illustration 44) montre un dispositif d'acquisition de données au sol. L'appareil étant porté sans aucun contact avec le sol (ici il n'y a plus d'électrodes à planter), la progression est rapide d'autant plus que l'appareil est doté d'un module d'enregistrement des mesures qui évite de prendre des notes.

Cependant, l'électromagnétisme aéroporté reste la technique la plus utilisée malgré son prix relativement élevé. Cette technique est en général très utilisée en exploration minière car cette méthode permet d'investiguer de vastes zones rapidement et fournit de bons résultats. La mesure électromagnétique s'effectue le long de profils linéaires

volés parallèlement les uns aux autres ainsi que sur des lignes transverses, afin de quadriller le mieux possible la zone d'étude. On vole généralement perpendiculairement aux structures géologiques. Le pas d'échantillonnage spatial varie selon les systèmes employés mais est souvent de l'ordre de 1 à 10 mètres.

Il existe plusieurs systèmes, montés sur un avion ou portés par un hélicoptère, qui opèrent soit dans le domaine temporel (ou transitoire) TDEM (Time-Domain ElectroMagnetism) soit dans le domaine fréquentiel.



Illustration 44 : Mesures de EM au sol

4.3.1. Principe du Transient ElectroMagnetic (TEM) ou Time-Domain ElectroMagnetic (TDEM)

Cette méthode utilise le phénomène de diffusion d'un champ EM transitoire pour déterminer la résistivité électrique des terrains en fonction de la profondeur.

Ce champ EM transitoire est créé par la coupure brusque d'un courant circulant dans une bobine émettrice disposée au sol. La réponse transitoire est mesurée par une bobine réceptrice durant la coupure. La profondeur d'investigation croît avec le temps au cours duquel le champ secondaire est mesuré, après la coupure du champ primaire.

Chaque système possède plusieurs boucles, horizontales et/ou verticales, une boucle émettrice et une ou plusieurs boucles réceptrices suivant le nombre de composantes mesurées. Leur configuration géométrique varie d'un système à un autre. On peut avoir le(s) récepteur(s) à l'intérieur de la boucle émettrice ou déporté(s) à une certaine distance de l'émetteur. Le système est tracté par un hélicoptère ou fixé à même l'avion, la boucle émettrice fait alors le tour de celui-ci (Illustration 45, Illustration 46).



Illustration 45 : Systèmes VTEM de Geotech Ltd. (à gauche) et MegaTEM développé par Fugro (à droite)

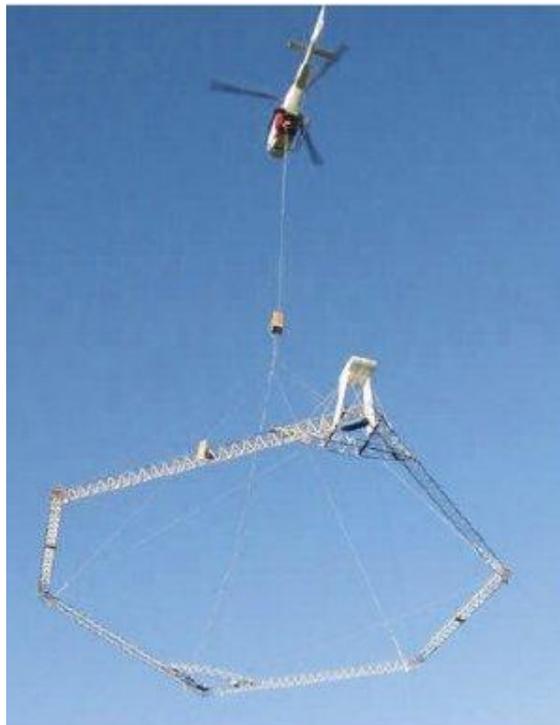


Illustration 46 : Systèmes SkyTEM

4.3.2. Frequency-Domain ElectroMagnetic (FDEM)

L'acquisition dans le domaine fréquentiel peut se faire grâce à une boucle émettrice et une ou plusieurs boucles réceptrices. Cependant, le plus souvent la mesure s'effectue grâce à plusieurs couples émetteurs récepteurs contenus dans un oiseau accroché à un hélicoptère (Illustration 47) ou fixé dans un avion (Illustration 48). L'oiseau ressemble à un tube faisant une dizaine de mètres.

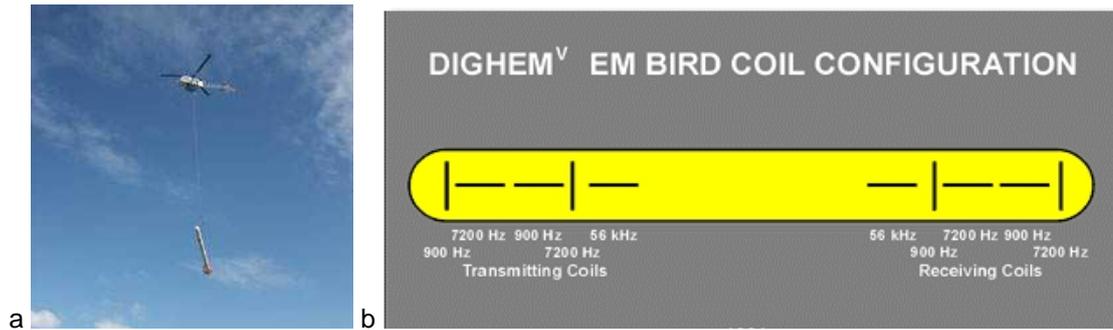


Illustration 47 : Dispositif FDEM aéroporté. (a) Système Dighem, développé par Fugro, en plein vol, (b) Schéma de l'oiseau tracté par le Dighem



Illustration 48 : Système JAC (Join Airborne-geoscience Capability)

Pour une conductivité donnée, la pénétration sera plus importante aux basses fréquences (Illustration 49)

Illustration 49 : Pénétration des mesures FDEM en fonction de la fréquence utilisée et de la conductivité moyenne du sous-sol

Fréquences (Hz)			
Conductivités (S/m)	900	7200	56000

0.0001	1677m	593m	213m
0.001	530m	187m	67m
0.01	168m	59m	21m

4.3.3. VLF (Very Low Frequency) : Système électromagnétique à très basse fréquence

La méthode VLF utilise les ondes EM transmises par des émetteurs terrestres dans la bande 10-30 kHz. Avec cette méthode, on dispose presque toujours de signaux plus forts que les signaux naturels, mais ils sont polarisés. Cette méthode permet d'obtenir un écorché géologique en couplant les deux modes propres à cette prospection :

- Le mode résistivité qui mesure à la fois le champ magnétique et le champ électrique à une fréquence précise et délimite ainsi les différents ensembles géologiques ainsi que les zones fracturées en les caractérisant par leur résistivité.
- Le mode inclinaison ("tilt angle") qui mesure en surface les paramètres de l'ellipse de polarisation du champ magnétique, polarisation qui est la conséquence de l'interaction du champ initial et du champ induit par la cible conductrice ou le contact géologique recherchés.

Les méthodes électromagnétiques basses fréquences sont bien indiquées pour la localisation de cavités conductrices présentant des remontées verticales vers la surface comme les puits d'accès et les karsts.

Etudes de cas :

Cartographie 3D de l'interface eau douce/eau salée par méthode électromagnétique héliportée sur le bassin salifère de la Seille : Un test de géophysique héliportée, organisé conjointement par le BRGM et le Musée des Antiquités Nationales (NAM), a été réalisé en 2001 par le BGR (service géologique fédéral Allemand) dans le bassin salifère de la haute vallée de la Seille (Moselle, Illustration 50). Une des principales méthodes utilisée est l'électromagnétisme multi fréquentiel (EM). L'objectif de cette étude était de cartographier avec précision, et en 3D, les terrains baignés par l'eau salée, caractérisés par de fortes conductivités électriques.

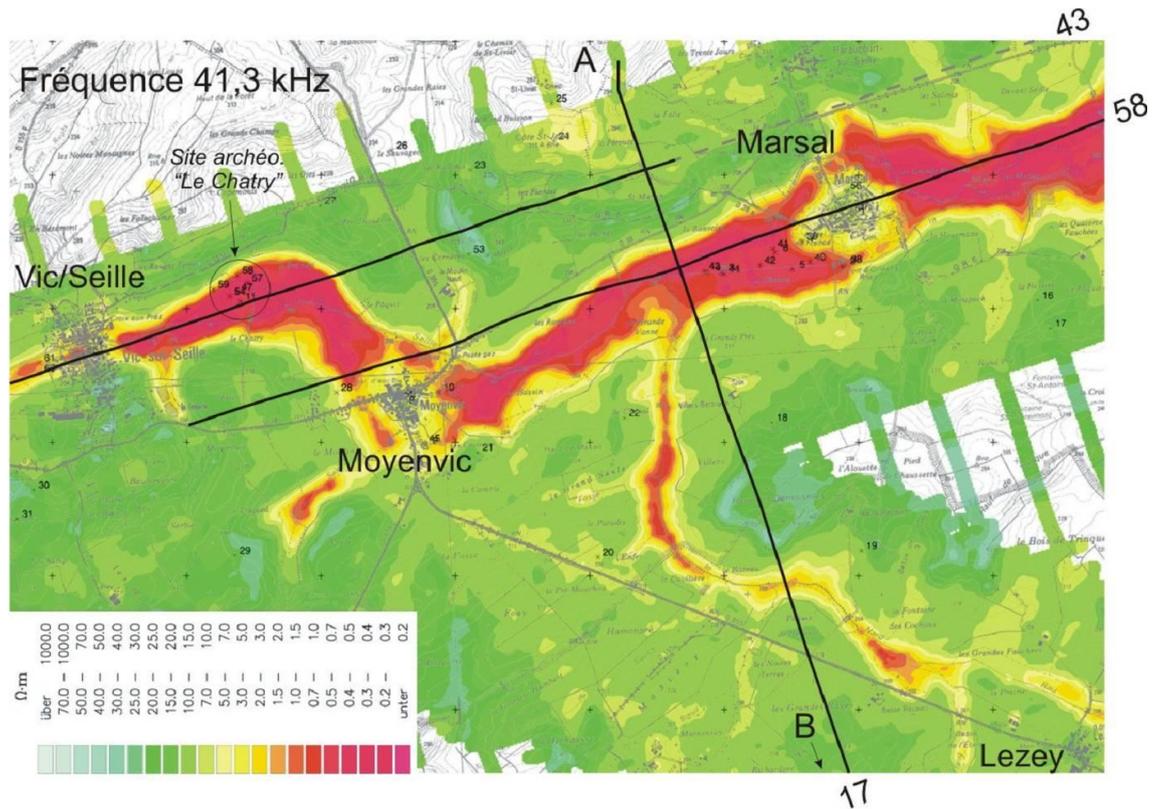


Illustration 50 : Cartes de résistivité apparente EM aux fréquences 41 kHz (en haut) et 380 Hz (en bas). La profondeur d'investigation est environ 10 fois plus grande à 380 Hz qu'à 41 kHz. La distance entre 2 croix est de 1 km.

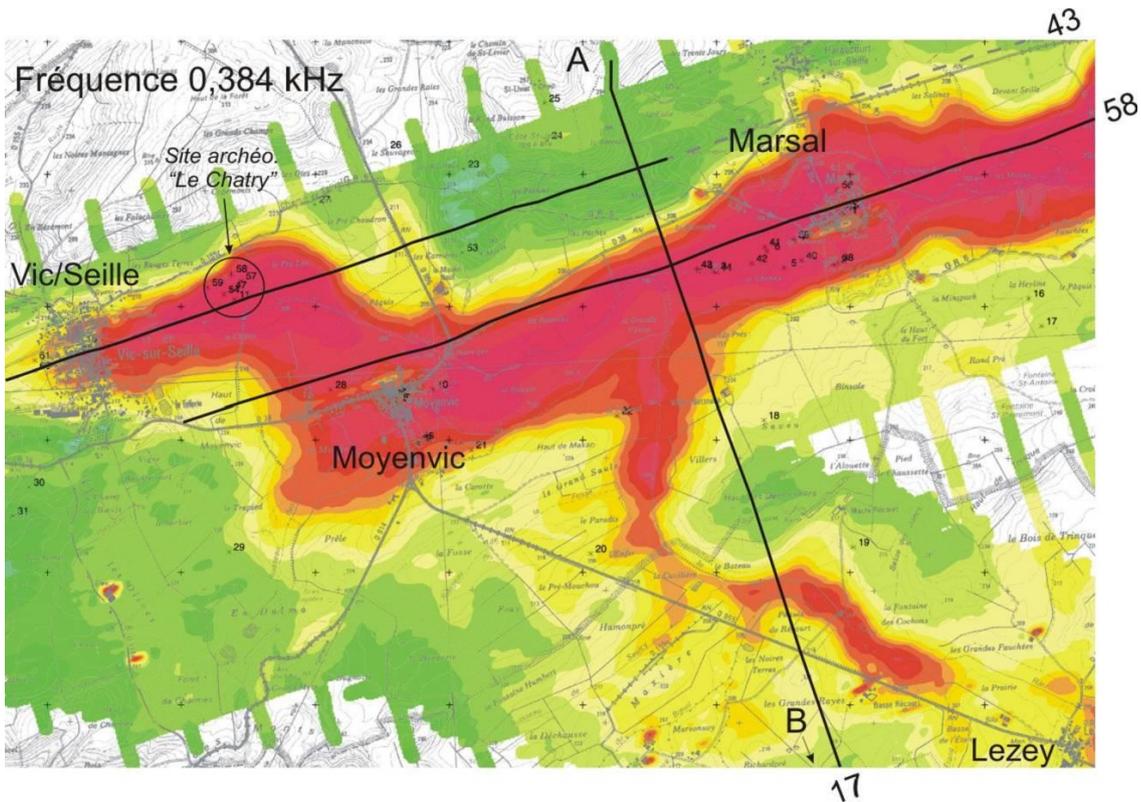


Illustration 51 : Pseudo-coupe de résistivité 1D inversée à partir des données EM sur le profil nord-sud « AB ». Les couleurs correspondent à des résistivités en ohm-m

La pseudo-coupe de résistivité 1D confirme la répartition mutuelle des nappes d'eau douce et d'eau salée. Sur l'illustration 51, il apparaît clairement (partout où la profondeur est l'inversion est suffisante) que la nappe d'eau douce surmonte la nappe salée, sauf au fond de la vallée de la Seille où la nappe salée affleure, expliquant la présence des sources saumâtres. Ce qui est particulièrement remarquable, c'est que l'interface eau douce/eau salée s'enfonce progressivement sous les collines en reflétant la topographie comme dans un miroir. Ce comportement traduit un schéma de « biseau salé » identique à ce qui est observé dans le cas des aquifères côtiers.

5. Bibliographie

- Aggarwal, J.K., Palmer, M.R., Bullen, T.D., Ragnarsdottir, K.V. and Arnorsson, S., 2000. The boron isotope systematics of Icelandic geothermal waters: 1. meteoric water charged systems. *Geochim. Cosmochim. Acta* 64, pp. 580–585.
- Andre, L., 2002. Contribution de la géochimie à la connaissance des écoulements souterrains profonds : Applications à l'aquifère des Sables Infra-Molassiques du Bassin Aquitain. Thèse de doctorat, Université de Bordeaux 3, 204p, 6 Annexes.
- Anongba B. (2007) Identification du système hydrogéologique des formations quaternaires et callovo-oxfordiennes du Marais Poitevin par approche couplée minéralogique, hydrodynamique et géochimique. PhD thesis, Université de Poitiers, Poitiers, 379 pp.
- Banks D. A., Gleeson S. A., and Green R. (2000a) Determination of the origin of salinity in granite-related fluids: evidence from chlorine isotopes in fluid inclusions. *J. Geochem. Explor.* 69, 309-312.
- Banks D. A., Green R., Cliff R. A., and Yardley B. W. D. (2000b) Chlorine isotopes in fluid inclusions: Determination of the origins of salinity in magmatic fluids. *Geochim. Cosmochim. Acta* 64, 1785-1789.
- Barbecot F., Marlin C., Gibert E., and Dever L. (1998) Identification and characterization of a saline wedge in the Bajocian-Bathonian coastal aquifer of the area of Caen (France). *Comptes Rendus Acad. Sci. Ser II-A* 326, 539-544.
- Barbecot F., Marlin C., Gibert E., and Dever L. (2000) Hydrochemical and isotopic characterisation of the Bathonian and Bajocian coastal aquifer of the Caen area (northern France). *Appl. Geochem.* 15, 791-805.
- Barth S.R., (1993), Boron isotope variations in nature: a synthesis. *Geol. Rundsch.* 82, 640651
- Bauer M., Eichinger L., Elsass Ph., Kloppmann W., Wirsing G. (2005) Isotopic and hydrochemical studies of groundwater flow and salinity in the Southern Upper Rhine Graben. *Geologische Rundschau-International Journal of Earth Sciences*, 94, 565-579
- Berner Z. A., Stüben D., Leosson M. A., and Klinge H. (2002) S- and O-isotopic character of dissolved sulphate in the cover rock aquifers of a Zechstein salt dome. *Appl. Geochem.*
- Blum A., Chery L., Barbier J., Baudry D., Petelet Giraud E., Ruppert N., Seguin J.J., Vigouroux P. (2002), Contribution à la caractérisation des états de référence géochimique des eaux souterraines. Outils et méthodologie. Rapport final, BRGM/RP-51549-FR.
- Bohlke J. K. and Irwin J. J. (1992) Brine history indicated by Argon, Krypton, Chlorine, Bromine, and Iodine analyses of fluid inclusions from the Mississippi Valley type

Lead Fluorite Barite deposits at Hansonburg, New Mexico. *Earth and Planetary Science Letters* 110, 51-66.

- Boschetti T., Toscani L., Shouakar-Stash O., Iacumin P., Venturelli G., Mucchino C., and Frappe S. K. (2011) Salt Waters of the Northern Apennine Foredeep Basin (Italy): Origin and Evolution. *Aquatic Geochemistry* 17, 71-108.
- Cendón D. I., Ayora C., Pueyo J. J., Taberner C. et Blanc-Valleron M. M. (2008) The chemical and hydrological evolution of the Mulhouse potash basin (France): Are "marine" ancient evaporites always representative of synchronous seawater chemistry? *Chem. Geol.* 252, 109-124.
- Chery L., Dusseau P., and Sourisseau B. (1994) Diagnostic de l'accroissement de la salinité des nappes profondes de l'éocène moyen en Gironde - Programmes de la Communauté Urbaine de Bordeaux (CUB) et du Fond National de Développement de l'Assainissement de l'Eau (FNDAE). Report BRGM/RR-37998-FR, 618 pp.
- Clark I. D. and Fritz P. (1997) *Environmental isotopes in hydrogeology*. CRC Press/Lewis Publishers, Boca Raton, FL, pp.
- Claypool, G.E., Holser, W.T., Kaplan, I.R., Sakai, H., Zak, I. (1980) The age of sulfur and oxygen isotopes in marine sulphates and their mutual interpretation. *Chem. Geol.*, 28, 199-260.
- Cook, P. G. et Solomon, D. K., 1995 Transport of Atmospheric Trace Gases to the Water Table: Implications for Groundwater Dating with Chlorofluorocarbons and Krypton 85. *Water Resour. Res.* 31, 263–270.
- Dahlin T. and Zhou B. (2004) A numerical comparison of 2D resistivity imaging with 10 electrode arrays. *Geophysical Prospecting* 52, 379-398.
- Davis S. N., Whittemore D. O., and Fabryka-Martin J. (1998) Uses of chloride/bromide ratios in studies of potable water. *Ground Water* 36, 338-350.
- De Franco R., Biella G., Tosi L., Teatini P., Lozej A., Chiozzotto B., Giada M., Rizzetto F., Claude C., Mayer A., Bassan V., and Gasparetto-Stori G. (2009) Monitoring the saltwater intrusion by time lapse electrical resistivity tomography: The Chioggia test site (Venice Lagoon, Italy). *Journal of Applied Geophysics* 69, 117-130.
- De Montety V., Salinisation d'un Aquifère Captif Côtier en Contexte Deltaïque - Cas de La Camargue (Delta du Rhône, France), 2008, Thèse, Université d'Avignon.
- Dever L., Travi Y., Barbecot F., Marlin C., and Gibert E. (2001) Evidence for palaeowaters in the coastal aquifers of France. *Geological Society Special Publication* 189, 93-106.
- Dotsika E. et Poutoukis D. (1988) Origine des saumures dans le sel en couche du Bassin Potassique de Mulhouse. Mémoire d D.E.A. National d'Hydrologie, Université de Paris Sud, 93 pp.
- Dupont F., Miehé J.M. (2005) – Contrôle de la salinité de la nappe phréatique d'Alsace en aval du bassin potassique. Campagne géophysique 2005. Répétition des

- profils 3 Ouest, 3 Est et 4. Compléments de mesures sur le secteur Ungersheim Nord. Rapport BRGM RP-54121-FR
- Eastoe C. J., Long A., Land L. S., and Kyle J. R. (2001) Stable chlorine isotopes in halite and brine from the Gulf Coast Basin: brine genesis and evolution. *Chem. Geol.* 176, 343-360.
- Ebongue V. W., Jendrzewski N., Walgenwitz F., Pineau F., and Javoy M. (2005) Chlorine isotope residual salt analysis: A new tool to investigate formation waters from core analyses. *Aapg Bulletin* 89, 1005-1018.
- Eggenkamp H. G. M., Middelburg J. J., and Kreulen R. (1994) Preferential diffusion of Cl-35 relative to Cl-37 in sediments of Kau Bay, Halmahera, Indonesia. *Chem. Geol.* 116, 317-325.
- Ekwurzel B., J.E. Moran, G.B. Hudson, M. Bissani, R. Blake, M. Krimissa, N. Mosleh, H. Marah, N. Safsaf, Y. Hsissou and L. Bouchaou, (2001). An isotopic investigation of salinity and water sources in the Souss–Massa Basin, Morocco. In: D. Ouazar and A.H.D. Cheng, Editors, The first international conference on salt water intrusion and coastal aquifers, Essaouira, Morocco
- Elliott T., Jeffcoate A., and Bouman C. (2004) The terrestrial Li isotope cycle: light-weight constraints on mantle convection. *Earth and Planetary Science Letters* 220, 231-245.
- Elsass P. (2005) Etude géophysique des langues salées du Bassin potassique. Synthèse des travaux 2002-2005. Rapport BRGM/RP-54275-FR.
- Fontes J. C., Filly A., Gaudant J. et Düringer P. (1991) Origine continentale des évaporites paléogènes de Haute Alsace : arguments paléoécologiques, sédimentologiques et isotopiques. *Bull. Soc. géol. France* 162, 725-737.
- Fontes J.Ch. et Matray J.M. (1993) Geochemistry and origin of formation brines from the Paris Basin, France. 1. Brines associated with Triassic salts. *Chem. Geol.* 109, 149-177.
- Freeman J. T. (2007) The use of bromide and chloride mass ratios to differentiate salt-dissolution and formation brines in shallow groundwaters of the Western Canadian Sedimentary Basin. *Hydrogeol. J.* **15**, 1377-1385.
- Gadalia A. and Laurendon P. (1994) Gestion de la ressource en eau de l'aquifère captif du Bajocien - Phase 2 : origine et possibilités de traitement du fluor. Report R37917, BRGM.
- Gat J.R., 1981 – Groundwater in stable isotope hydrology. Deuterium and Oxygen 18 in the water cycle. Technical report series n°210, 223-240.
- Göppel, M., Eichinger, L. (1997) - Isotopenhydrologische und hydrochemische Untersuchungen im Bereich des Oberrheingrabens. Rapport Hydroisotop.
- Groen J., Velstra J., and Meesters A. (2000) Salinization processes in paleowaters in coastal sediments of Suriname: evidence from delta Cl-37 analysis and diffusion modelling. *J. Hydrol.* 234, 1-20.

- Heinz J. et Binder E. (2007) Ergebnisse der Isotopen- und Spurengasuntersuchungen an Grundwässern zwischen Fessenheim und Breisach. Interreg Projekt IIIA. Rapport, Hydroisotop.
- Hsissou Y., Mudry J., Mania J., Bouchaou L., and Chauve P. (1999) Utilisation du rapport Br/Cl pour déterminer l'origine de la salinité des eaux souterraines: exemple de la plaine du Souss (Maroc). *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Series IIA - Earth and Planetary Science* **328**, 381-386.
- Hydroisotop (1998) Isotopengehaltsbestimmungen an Grundwässern im Oberrheingraben. Beprobung von tiefen Messstellen 1998. LFU-Bericht.
- IAEA, 2006. IAEA, Use of Chlorofluorocarbons in Hydrology: A Guidebook. STI/PUB/1238, IAEA, Vienna (2006) 277pp.
- Jaillard L. (2005) : DIREN-Alsace : Chlorures calciques dans le Bassin Potassique – un état des connaissances. - *Rapport pour DIREN-Alsace*, juillet 2005, 35 p + 8 p d'annexes.
- Key K. W., Constable S. C., and Weiss C. J. (2006) Mapping 3D salt using the 2D marine magnetotelluric method: Case study from Gemini Prospect, Gulf of Mexico. *Geophysics* **71**, B17-B27.
- Kharaka, Y. K. and J. S. Hanor (2005). "5.16 - Deep Fluids in the Continents: I. Sedimentary Basins " *Treatise on Geochemistry*. v. 5, chapter 16, p. 499-540.
- Kirsch, R., ed., (2006) *Groundwater. Geophysics - A tool for hydrogeology*. Springer
- Klinge, H. K. S., A. Rübél, A. Suckow, F. Schildknecht and R. Ludwig (2002) The Saltwater/Freshwater Regime in the Sedimentary Cover of the Gorleben Salt Dome. *Transport in Porous Media*.
- Kloppmann W. (2010) - Synthèse des travaux scientifiques portant sur la salure de l'aquifère rhénan (méthodes géochimiques et isotopiques). Rapport final BRGM/RP-59171-FR
- Kloppmann W., E. Petelet, M. Bauer, S. Durand, Ph. Elsass, A.D. Schmitt , F. Chabaux, G. Wirsing (2001) – Reconnaissance transfrontalière de l'aquifère profond dans la bande rhénane entre Fessenheim et Breisach. Grenzüberschreitende Erkundung des tiefen rheinnahen Grundwasserleiters zwischen Fessenheim und Breisach. Synthèse des résultats hydrochimiques et isotopiques. Zusammenfassung der hydrochemischen und isotopechemischen Ergebnisse. Rap. BRGM/RP-51338-FR, 41 p., 9 fig.
- Kloppmann W., Elsass P. et Gourcy L. (2009) - Reconnaissance de la salure profonde en amont du Syndicat EBE. Etudes géochimiques et isotopiques. Rapport final BRGM/RP-57523-FR
- Kloppmann W., Van Houtte E., Picot G., Vandenbohede A., Lebbe L., Guerrot C., Millot R., Gaus I., and Wintgens T. (2008) Monitoring Reverse Osmosis Treated Wastewater Recharge into a Coastal Aquifer by Environmental Isotopes (B, Li, O, H). *Environ. Sci. Technol.* **42**, 8759-8765.

- Kloppmann, W. (1997) - INTERREG II Résultats des analyses hydrogéochimiques et isotopiques de la nappe d'Alsace (région de Strasbourg) Rapport BRGM R 39784, 68 pp.
- Kloppmann, W. (1999) INTERREG II : Caractéristiques hydrogéochimiques et isotopiques de l'aquifère rhénan. Rapport BRGM R 40596, 107 p., 15 fig., 8 tabl., 2 ann.
- Kloppmann, W. (2000) INTERREG II. Inventaire de la qualité des eaux souterraines dans la vallée du Rhin Supérieur. Résultats des études sur les couches profondes de l'aquifère : analyses isotopiques. INTERREG II. Bestandsaufnahme der Grundwasserqualität im Oberrheingraben Ergebnisse der Untersuchungen der tiefen Grundwasserbereiche : Isotopenuntersuchungen. Rap. BRGM RP 50297-FR, 21 p., 5 fig.
- Kloppmann, W., Girard, J.-P., Négrel, Ph. (2002) Exotic stable isotope compositions in saline waters and brines from the crystalline basement. *Chem. Geol.*, 184, 49-70.
- Kloppmann, W.; Négrel Ph., Casanova J., Klinge H., Schelkes K., Guerrot C. (2001b) Halite dissolution derived brines in the vicinity of a Permian salt dome (N-German Basin) Evidence from boron, strontium, oxygen and hydrogen isotopes. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 65 (22), 4087-4101.
- Laaksoharju M., Gascoyne M., and Gurban I. (2008) Understanding groundwater chemistry using mixing models. *Appl. Geochem.* 23, 1921-1940.
- Lang U., Gudera T., Elsass P. et Wirsing G. (2005) Numerical modelling of chloride propagation in the quaternary aquifer of the southern Upper Rhine Graben. *International Journal of Earth Sciences* 94, 550-564.
- Lemarchand D. and Gaillardet J., (2006), Transient features of the erosion of shales in the Mackenzie basin (Canada), evidences from boron isotopes, *Earth Planet. Sci. Lett.* 245 pp. 174–189.
- Liu W. G., Xiao Y. K., Wang Q. Z., Qi H. P., Wang Y. H., Zhou Y. M., and Shirodkar P. V. (1997) Chlorine isotopic geochemistry of salt lakes in the Qaidam Basin, China. *Chem. Geol.* 136, 271-279.
- Loke.M.H., 2004. Tutorial: 2-D and 3-D electrical imaging surveys. www.geoelectrical.com
- Lucas Y., Schmitt A. D., Chabaux F., Clément A., Fritz B., Elsass P. et Durand S. (2010) Geochemical tracing and hydrogeochemical modelling of water-rock interactions during salinization of alluvial groundwater (Upper Rhine Valley, France) *Appl. Geochem.* 25, 1644-1663.
- Luders V., Banks D. A., and Halbach P. (2002) Extreme Cl/Br and delta Cl-37 isotope fractionation in fluids of modern submarine hydrothermal systems. *Mineralium Deposita* 37, 765-771.
- Martin E. E. and McDougall J. D. (1995) Sr and Nd isotopes at the Permian/Triassic boundary: a record of climate change. *Chem. Geol.* 125, 73-99.

- Martinez J., Benavente J., Garcia-Arostegui J. L., Hidalgo M. C., and Rey J. (2009) Contribution of electrical resistivity tomography to the study of detrital aquifers affected by seawater intrusion-extrusion effects: The river Velez delta (Velez-Malaga, southern Spain). *Engineering Geology* 108, 161-168.
- McLennan, S. M. (1989) Rare earth elements in sedimentary rocks: influence of provenance and sedimentary processes. *Geochemistry and Mineralogy of Rare Earth Elements* (Lipin, B. R. and McKay, G. A., eds.), 169–200, *Reviews in Mineralogy*, 21, Mineralogical Society of America, Washington, D.C.
- McNeill, 1980 McNeill, J.D., 1980. Electrical conductivity of soil and rocks. Technical Note TN-5, Geonics Limited, Mississauga, Ont., Canada, p. 22.
- Millot R., Guerrot C., Innocent C., Negrel P., and Sanjuan B. (2011) Chemical, multi-isotopic (Li-B-Sr-U-H-O) and thermal characterization of Triassic formation waters from the Paris Basin. *Chem. Geol.* 283, 226-241.
- Millot R., Negrel P., Petelet Giraud E. (2007) Multi-isotopic (Li, B, Sr, Nd) approach for geothermal reservoir characterization in the Limagne Basin (Massif Central, France), *Applied Geochemistry*, Vol. 22, issue 11, p. 2307-2325.
- Möller P., Geyer S., Salameh E. et Dulski P. (2006) Sources of mineralization and salinization of thermal groundwater of Jordan. *Acta Hydrochimica Et Hydrobiologica* 34, 86-100.
- Möller P., Rosenthal E., Geyer S. et Flexer A. (2007) Chemical evolution of saline waters in the Jordan-Dead Sea transform and in adjoining areas. *International Journal of Earth Sciences* 96, 541-566.
- Möller P., Weise S. M., Tesmer M., Dulski P., Pekdeger A., Bayer U. et Magri F. (2008) Salinization of groundwater in the North German Basin: results from conjoint investigation of major, trace element and multi-isotope distribution. *International Journal of Earth Sciences* 97, 1057-1073.
- Mook W. G. et al., (2001), *Environmental Isotopes in the hydrological cycle. Principles and applications IHP-V Technical Documents in Hydrology*, N° 39. UNESCO – IAEA 2001.
- Moran, J.E., Oktay, S., Santschi, P.H. and Schink, D., 1999. Atmospheric dispersal of ¹²⁹I from nuclear fuel reprocessing facilities. *Environmental Science & Technology* 33, pp. 2536–2542.
- Nahnybida T., Gleeson S. A., Rusk B. G., and Wassenaar L. I. (2009) Cl/Br ratios and stable chlorine isotope analysis of magmatic-hydrothermal fluid inclusions from Butte, Montana and Bingham Canyon, Utah. *Mineralium Deposita* 44, 837-848.
- Négrel P., Petelet-Giraud E., Brenot A., (2009a) Use of isotopes for groundwater characterization and monitoring. *Groundwater monitoring*, John Wiley and sons, Ltd.
- Négrel P., Roy S., Petelet-Giraud E., Brenot A., Millot R., Colin A., (2008) Carismeau, Caractérisation isotopique et géochimique des masses d'eau dans le bassin

- Adour-Garonne : interconnexions et hétérogénéités. Rapport de phase 1. BRGM/RP-55069-FR. 128 p.
- Negrel P., Šanda M., Millot R., and Kulasova A. (2011) Detecting flow processes in peatlands using Li isotopes. *EGU General Assembly 2011*, Vienna.
- Negrel P. (2006) Water-granite interaction: clues from strontium, neodymium and rare earth elements in saprolite, sediments, soils, surface and mineralized waters., *Applied Geochemistry*, Vol. 21, issue 8, p. 1432-1454. Tricca A., Stille P., Steinmann M., Kiefel B., Samuel J. et Eikenberg J. (1999) Rare earth elements and Sr and Nd isotopic compositions of dissolved and suspended loads from small river systems in the Vosges mountains (France), the river Rhine and groundwater. *Chem. Geol.* 160, 139-158.
- Nordstrom D. K., Lindblom S., Donahoe R. J., and Barton C. C. (1989) FLUID INCLUSIONS IN THE STRIPA GRANITE AND THEIR POSSIBLE INFLUENCE ON THE GROUNDWATER CHEMISTRY. *Geochim. Cosmochim. Acta* 53, 1741-1755.
- Noyer, M.L., Elsass, P. (2006a) Modélisation de la salure profonde au droit et en aval du Bassin Potassique - Rapport final. BRGM/RP-54389-FR.
- Noyer, M.L., Elsass, P. (2006b) Modelling aquifer salinity in the Potash Basin (Alsace) Colloque international - Gestion des grands aquifères - 30 mai-1er juin 2006, Dijon, France.
- Noyer, M.L., Menjot, A., Elsass, P., Thiery D., Martin J.C. (1998) Modèle de la nappe d'Alsace. Projet de développement 312. Rapport final. Rapport BRGM/RR-40335-FR.
- Otero N. et Soler A. (2002) Sulphur isotopes as tracers of the influence of potash mining in groundwater salinisation in the Llobregat Basin (NE Spain) *Water Research* 36, 3989-4000.
- Palmer, Martin R. and Swihart George H. (1996), Boron isotope geochemistry; an overview, *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*; January 1996; v. 33;1; p. 709-744.
- Park J., Bethke C. M., Torgersen T., and Johnson T. M. (2002) Transport modeling applied to the interpretation of groundwater Cl-36 age. *Water Resour. Res.* 38.
- Pearson F. J., Balderer J., W., Loosli H. H., Lehmann B. E., Matter A., Peters T., Schmassmann H. et Gautschi A. (1991) *Applied isotope hydrology - A case study in Northern Switzerland* edited by Studies in Environmental Sciences. Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam-London-New York-Tokyo.
- Pennisi M, Bianchini G, Muti A, Kloppmann W, Gonfiantini R (2006a) Behaviour of boron and strontium isotopes in groundwater-aquifer interactions in the Cornia Plain (Tuscany, Italy). *Appl Geochem* 21:1169-1183.
- Pennisi M, Gonfiantini R, Grassi S, Squarci P (2006b) The utilization of boron and strontium isotopes for the assessment of boron contamination of the Cecina River alluvial aquifer (central-western Tuscany, Italy). *Appl Geochem* 21:643-655.

- Pennisi M., Leeman W.P., Tonarini S., Pennisi A., and Nabelek P.I. (2000): "Boron, Sr, O, and H isotope geochemistry of groundwaters from Mt. Etna (Sicily) - hydrologic implications." *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64 961-974.
- Phillips F. M. (2000) Chlorine-36. In: *Environmental Tracers in Groundwater Hydrology* (eds. P. Cook and A. Herczeg). Kluwer Publisher, Boston, Dordrecht, London, pp. 479–485.
- Regierungspräsidium Freiburg (2002) Interreg II. Grenzüberschreitende Erkundung des tiefen rheinnahen Grundwasserleiters zwischen Fessenheim und Breisach. Interreg II. Reconnaissance transfrontalière de l'aquifère profond dans la bande rhénane entre Fessenheim et Breisach. Endbericht, 172 pp.
- Regierungspräsidium-Freiburg (2008) INTERREG IIIA Werkzeug zur grenzüberschreitenden Bewertung und Prognose der Grundwasserbelastung mit Chlorid zwischen Fessenheim und Burkheim. Endbericht. Outil de gestion transfrontalier de la pollution saline des eaux souterraines entre Fessenheim et Burkheim. Rapport final. Rapport, Regierungspräsidium Freiburg 138 pp.
- Rosenbaum, J.M., Cliff, R.A., Coleman, M.L., 2000. Chlorine stable isotopes; a comparison of dual inlet and thermal ionization mass spectrometric measurements. *Anal. Chem.* 72, 2261–2264.
- Rudnick R. L. and Nakamura E. (2004) Preface to "Lithium isotope geochemistry". *Chem. Geol.* 212, 1-4.
- Russak A. and Sivan O. (2010) Hydrogeochemical Tool to Identify Salinization or Freshening of Coastal Aquifers Determined from Combined Field Work, Experiments, and Modeling. *Environ. Sci. Technol.* 44, 4096-4102.
- Shouakar-Stash O., Alexeev S. V., Frape S. K., Alexeeva L. P., and Drimmie R. J. (2007) Geochemistry and stable isotopic signatures, including chlorine and bromine isotopes, of the deep groundwaters of the Siberian Platform, Russia. *Appl. Geochem.* 22, 589-605.
- Sie P. M. J. and Frape S. K. (2002) Evaluation of the groundwaters from the Stripa mine using stable chlorine isotopes. *Chem. Geol.* 182, 565-582.
- Sivan O., Yechieli Y., Herut B., and Lazar B. (2005) Geochemical evolution and timescale of seawater intrusion into the coastal aquifer of Israel. *Geochim. Cosmochim. Acta* 69, 579-592.
- Slater L. D. and Sandberg S. K. (2000) Resistivity and induced polarization monitoring of salt transport under natural hydraulic gradients. *Geophysics* 65, 408-420.
- Soler A., Canals A., Goldstein S. L., Otero N., Antich N. et Spangenberg J. (2002) Sulfur and strontium isotope composition of the Llobregat River (NE Spain): Tracers of natural and anthropogenic chemicals in stream waters. *Water Air Soil Pollut.* 136, 207-224.
- Stiller M., Rosenbaum J. M., and Nishri A. (2009) The origin of brines underlying Lake Kinneret. *Chem. Geol.* 262, 293-309.
- Tricca A., Stille P., Steinmann M., Kiefel B., Samuel J. et Eikenberg J. (1999) Rare earth elements and Sr and Nd isotopic compositions of dissolved and

- suspended loads from small river systems in the Vosges mountains (France), the river Rhine and groundwater. *Chem. Geol.* 160, 139-158.
- Tricca A., Stille P., Steinmann M., Kiefel B., Samuel J. et Eikenberg J. (1999) Rare earth elements and Sr and Nd isotopic compositions of dissolved and suspended loads from small river systems in the Vosges mountains (France), the river Rhine and groundwater. *Chem. Geol.* 160, 139-158.
- Urban S., Elsass P. (2009) Contrôle et surveillance de la salinité de la nappe phréatique d'Alsace dans le Bassin Potassique et à l'aval (68) Rapport de synthèse des mesures effectuées en 2008. Rapport BRGM/RP-57923-FR.
- Vallet-Coulomb C., Radakovitch O., Montety V. D., Hermitte D., Sonzogni C., Ollivier P., and Paul M. (2009) L'eau souterraine en Camargue. In: Monaco, A., Ludwig, W., Provansal, M., and Picon, B. Eds.), *Le golfe du Lion, un observatoire de l'environnement en Méditerranée* Editions QUAE.
- Vengosh A. (1992). Boron isotope variations during brine evolution and water-rock interaction. In: Kharaka Y.K. and Maest A.S. (eds.), *Proceedings of the 7th International Symposium on Water-Rock Interaction*, Park City, Utah, 1992. A.A. Balkema, Rotterdam, p. 693-696.
- Vengosh, A. and Spivack A.J. (2000). Boron in Ground Water. In: P. Cook and A. Herczeg (eds.), *Environmental Tracers in Groundwater Hydrology*, Kluwer Publisher, Boston, Dordrecht, London (pp. 479-485).
- Vengosh, A., Barth, S., Heumann, K.G., Eisenhut, S., 1999. Boron isotopic composition of freshwater lakes from and possible contamination sources. *Acta Hydrochim. Hydrobiol.* 27, 416– 421.
- Vengosh, A., Chivas, A.R., McCulloch, M.T., Starinsky, A. and Kolodny, Y. (1991) Boron-isotope geochemistry of Australian salt lakes. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 55; 2591-2606.
- Vengosh, A., Chivas, A.R., Starinsky, A. and Kolodny, Y. (1995). Boron isotope geochemistry of non-marine brines from the Qaidam Basin (China). *Chemical Geology*, 120; 135-154.
- Vengosh, A., Heumann, K.G., Juraske, S., and Kasher R. (1994). Boron isotope application for tracing sources of contamination in groundwater. *Environmental Science & Technology*, 28; 1968-1974.
- Vengosh, A., *Salinization and Saline Environments*, in *Environmental geochemistry*, edited by B. Sherwood Lollar (2003), Elsevier Science
- Vengosh, A., Starinsky A., Kolodny, Y. and Chivas, A.R. (1994). Boron isotope geochemistry of thermal springs from the Northern Rift Valley, Israel. *Journal of Hydrology*, 162; 155-169.
- Vengosh, A., Starinsky, A. and Chivas, A.R., (1994). Boron isotopes in Heletz-Kokhav oilfield brines, the Coastal Plain, Israel. *Israel Journal of Earth Sciences*, 43; 231-237.

- Vengosh, A., Starinsky, A., and Anaty, D. (1994). The origin of hypersaline interstitial waters in the Mediterranean Basin - relics of ancient Miocene brines: A reevaluation. *Earth and Planetary Science Letters*, 121; 613-627.
- Vengosh, A., Starinsky, A., Kolodny, Y. and Chivas, A.R. (1991). Boron-isotope geochemistry as a tracer for the evolution of brines and associated hot springs from the Dead Sea, Israel. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 55; 1689-1695.
- Vengosh, A., Starinsky, A., Kolodny, Y., Chivas, A.R. and Raab M. (1992). Boron isotope variations during fractional evaporation of sea water: New constraints on the marine vs. nonmarine debate. *Geology*, 20; 799-802.
- Vengosh, A. and Ben Zvi, A. (1994). Formation of a salt plume in the Coastal Plain Aquifer of Israel: The Be'er Toviyya region. *Journal of Hydrology*, 160; 21-52.
- Walraevens K., Cardenal-Escarcena J., and Van Camp M. (2007) Reaction transport modelling of a freshening aquifer (Tertiary Ledo-Paniselian Aquifer, Flanders-Belgium). *Appl. Geochem.* 22, 289-305.
- Weithal E., (2000) BOREMED Report D11: Methodological guide for decision support on remediation and sustainable management of boron contaminated groundwater, (Tel Aviv University).
- Widory D., Kloppmann W., Chery L., Bonnin J., Rochdi H. et Guinamant J. L. (2004) Nitrate in groundwater: an isotopic multi-tracer approach. *J. Contam. Hydrol.* 72, 165-188.
- Xiao Y. K., Liu W. G., Zhou Y. M., and Sun D. P. (1997) Isotopic compositions of chlorine in brine and saline minerals. *Chinese Science Bulletin* 42, 406-409.
- Zhang M., Frape S. K., Love A. J., Herczeg A. L., Lehmann B. E., Beyerle U., and Purtschert R. (2007) Chlorine stable isotope studies of old groundwater, southwestern Great Artesian Basin, Australia. *Appl. Geochem.* 22, 557-574.

Annexe 1

Glossaire des termes liés à la salinisation des eaux souterraines

Un grand nombre de termes descriptifs est utilisé dans la littérature pour décrire la minéralisation des eaux souterraines. Il n'existe pas de système de classification globale car les caractéristiques de ces eaux sont définies en fonction de plusieurs critères différents. Ces critères comprennent la salinité de l'eau, la concentration et l'origine des divers éléments dissous, et même l'origine de la molécule de l'eau (H₂O) qui est souvent différente de celle des solutés. La terminologie suivante est établie d'après Hanor (1987) et d'après Kharaka et Thordsen (1992). Le lecteur pourra se référer également à White et *al.*, (1963) et Sheppard (1986) pour une nomenclature plus complète.

Cycle hydrologique : désigne le cycle complet des phénomènes subis par l'eau depuis la vapeur d'eau atmosphérique, en passant par l'état liquide ou solide sous forme de précipitations, pour s'écouler sur ou sous terre jusqu'à la mer, et finalement retourner à la forme de vapeur d'eau atmosphérique par l'action de l'évaporation et de la transpiration (Dictionnaire de l'Eau, Office de la langue française, Québec, 1981).

TDS: abréviation anglaise de Total Dissolved Solids. Terme utilisé comme synonyme de salinité ou de charge totale dissoute (CTD).

Salinité : ce terme est synonyme de TDS et s'exprime généralement en mg/L ou en gramme de sels par kilogramme de solution (Illustration 52). La salinité peut être déterminée directement par la somme des concentrations mesurées en éléments dissous ou par le poids du résidu solide après évaporation et, indirectement et approximativement, à partir de la conductivité électrique (mS/cm) ou le potentiel électrique spontané (mV). Toutefois, le terme de salinité est souvent utilisé comme synonyme de chlorinité. Usuellement, on considère en fonction de leur salinité, les eaux douces, saumâtres, salines et les saumures (Illustration 53).

Eau salée : une eau dont la salinité est comprise entre 10 et 35 g/L (entre 1 et 3,5·10⁴ mg/L).

Eau saumâtre : une eau dont la salinité est comprise entre 1 et 10 g/L (0,1 et 1·10⁴ mg/L).

Eau douce : une eau dont la salinité est inférieure à 1 g/L (1000 mg/L).

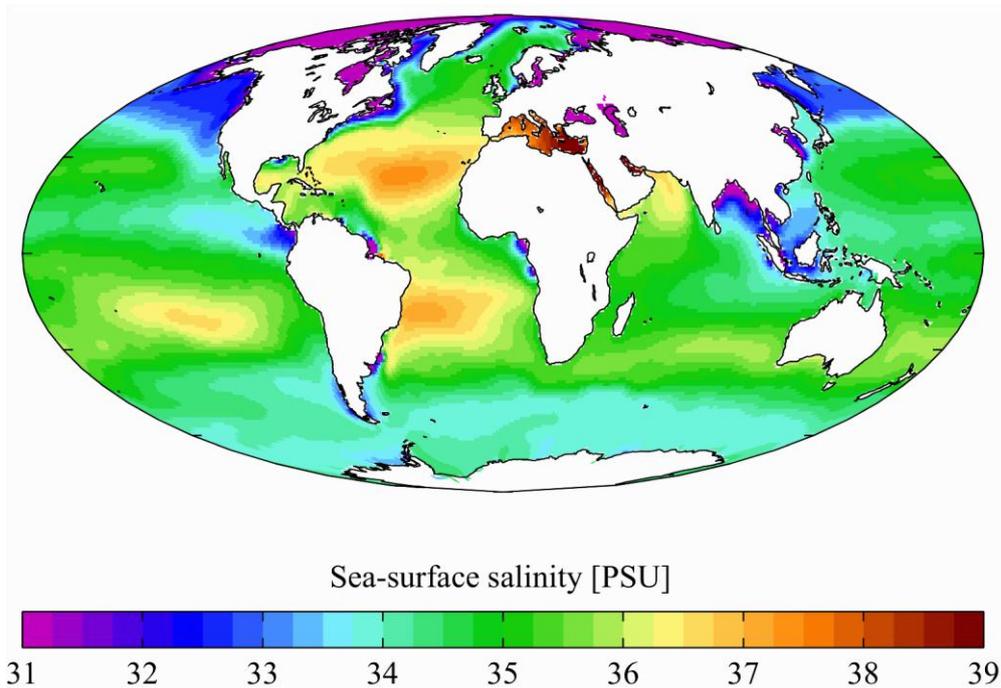


Illustration 52 : Salinité moyenne des océans exprimée en psu, c'est-à-dire en gramme de sel par kilogramme d'eau de mer (National Oceanographic Data Center, USA).

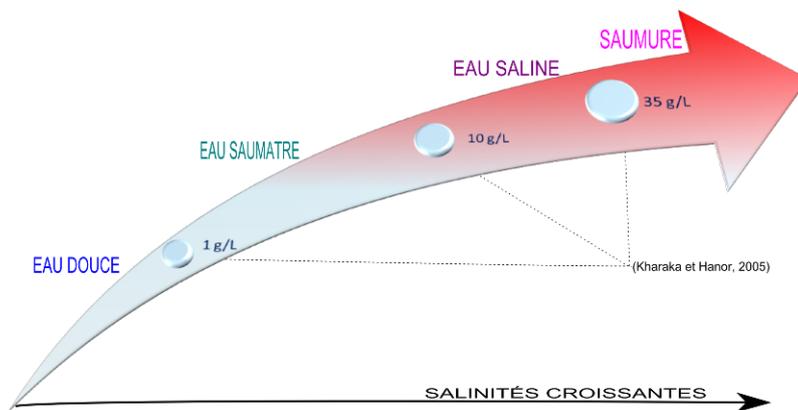


Illustration 53 : Gammes de concentrations et terminologie. (D'après Kharaka et Hanor, 2005).

Minéralisation : concentration des solides totaux dissous (STD ou TDS). La minéralisation est aussi utilisée comme synonyme de salinité (Banton et Bangoy, 1999).

Chlorinité : la concentration en chlore dissous sous forme de chlorures (mg/L).

Eau de formation ("oil field waters") : l'eau présente dans les pores et les fractures des roches immédiatement avant le forage. Ce terme est couramment utilisé dans l'industrie pétrolière, mais n'a aucune signification sur l'âge ni l'origine des fluides souvent très salins, qui accompagnent les gisements de pétrole.

Saumure : une eau dont la valeur de salinité est supérieure à la valeur moyenne de celle de l'eau de mer, c'est-à-dire plus de 35 g/L TDS ($3,5 \cdot 10^4$ mg/L TDS). D'après cette définition, la majorité des eaux des champs de pétrole sont des saumures. Cependant, seulement une faible fraction d'entre elles pourrait être classée comme saumures conformément aux définitions de Davis (1964) et Carpenter et *al.*, (1974) qui placent la limite inférieure de salinité des saumures à 100 g/L TDS ($1 \cdot 10^5$ mg/L TDS).

Saumure primaire : eau de mer évaporée à différents degrés.

Saumure secondaire: saumure issue de la dissolution de sels solides (évaporites).

Faciès hydrochimique : plusieurs diagrammes (dont celui de Piper couramment utilisé) existent pour classer les eaux en fonction de leurs compositions chimiques ou faciès hydrochimiques. Dans ce système de classification, les cations suivis par les anions sont classés dans l'ordre décroissant de leur concentration équivalente relative à la minéralisation totale (ex. eau de type Na-Ca-Cl). La concentration de chaque ion doit être supérieure ou égale à 5% de la concentration totale TDS. Cela équivaut à une concentration supérieure ou égale à 10% de la concentration totale des cations ou des anions (Kharaka et Thordsen, 1992).

Eau météorique : une eau issue de la pluie, de la neige, des ruissellements et d'autres plans d'eaux de surface qui percole dans les roches et remplace les eaux interstitielles qui peuvent être météoriques, magmatiques (dites aussi "juvéniles") ou connées (ou innées). Cependant, la contribution des eaux "juvéniles" reste assez hypothétique. L'eau météorique dans les bassins sédimentaires est généralement rechargée à de plus hautes altitudes, le long des marges du bassin. Le temps du dernier contact avec l'atmosphère n'est pas pris en compte dans cette définition, mais peut être précisé pour définir davantage l'eau météorique par rapport à son temps de résidence dans l'aquifère.

Ainsi, les expressions comme 'eau météorique récente', 'eau météorique Pléistocène', ou 'eau météorique Tertiaire' pourraient indiquer l'époque du dernier contact avec l'atmosphère (Kharaka et Carothers, 1986).

Eau fossile : une eau météorique peu mobile dans la roche (aquifère ou aquiclude) qui ne participe pas au cycle actuel de l'eau.

Eau connée/innée : le mot '*connate*' (qui veut dire 'né avec' en Latin) est introduit par Lane (1908) pour décrire ce qu'il supposait être une eau de mer ayant gardé sa composition chimique initiale et piégée dans les espaces de pores d'une coulée de basalte protérozoïque (pillow basalt) depuis son extraction du plancher océanique. Par la suite, le sens du terme a beaucoup évolué. Alors que certains auteurs, comme Hanor (1987) préfèrent l'utiliser selon sa signification originale, d'autres, comme White et *al.*, (1963) ou Kharaka et Thordsen (1992) l'utilisent pour désigner des eaux

syngénétiques aux roches qui les contiennent qui peuvent avoir subi une modification chimique et isotopique, mais qui n'ont pas eu de contact avec l'atmosphère depuis que leurs roches-mères se sont déposées. Ainsi, les eaux connées sont fossiles, mais les eaux fossiles ne sont pas nécessairement connées.

Evaporites : terme général désignant des dépôts riches en chlorures et sulfates alcalins (avec les ions K^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Cl^- et SO_4^{2-}). La précipitation de ces sels succède à des concentrations par évaporation intense, généralement dans des lagunes peu ou pas reliées à la mer, ou encore dans des lacs salés. Par ordre de cristallisation, on a les principaux minéraux suivants : le gypse, l'anhydrite, le sel gemme (halite), la carnallite et la Sylvine (Illustration 54). Ils donnent soit des lits continus, soit des masses lenticulaires, soit des cristaux ou des amas isolés au sein d'argiles, de sables argileux ou de dolomies. Ces dépôts correspondent souvent à un épisode de régression, et s'intercalent alors entre des calcaires marins francs (Raoult et Foucault, 2005).

Les évaporites jouent un rôle économique important puisqu'elles fournissent le sel gemme, le plâtre et la potasse. En France métropolitaine, elles sont communes dans le Trias supérieur de type germanique (Keuper), dans le Tertiaire du Bassin de Paris (gypse ludien de Montmartre), dans l'Oligocène du fossé rhénan (potasses d'Alsace), dans le Miocène de la Méditerranée (Messinien) et de son pourtour.

NOM	FORMULE CHIMIQUE	SYSTEME CRISTALLIN	DENSITE	SOLUBILITE
Sulfates				
ANHYDRITE	$CaSO_4$	orthorhombique	2.96-2.98	2,4g/l
BASSANITE	$CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$	quadratique	2.75	3g/l (20°C)
GYPSE	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	monoclinique	2.32	2g/l
EPSOMITE	$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	orthorhombique	1.67	710g/l (20°C)
HEXAHYDRITE	$MgSO_4 \cdot 6H_2O$	monoclinique	1.75	308g/l
KIESERITE	$MgSO_4 \cdot H_2O$	monoclinique	2.75	419g/l (à chaud) faible à froid
LEONITE	$K_2Mg(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$	monoclinique	2.20	faible à froid
MIRABILITE	$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$	monoclinique	1.49	110g/l(0°C), décomposée à 32.3°C
THENARDITE	Na_2SO_4	monoclinique	2.66	48g/l (0°C)
LANGBEINITE	$K_2Mg_2(SO_4)_3$	cubique	2.83	faible, incongruent >60°C
POLYHALITE	$K_2MgCa(SO_4)_4 \cdot 2H_2O$	triclinique	2.78	incongruent
GLAUBERITE	$Na_2Ca(SO_4)_2$	monoclinique	2.85	incongruent
Chlorures				
HALITE	$NaCl$	cubique	2.17	357g/l (0°C)
SYLVITE	KCl	cubique	1.99	340g/l (20°C) 587g/l (100°C)
BISCHOFITE	$MgCl_2 \cdot 2H_2O$	monoclinique	1.60	1670g/l (à froid), 3670g/l (à chaud)
CARNALLITE	$KMgCl_3 \cdot 6H_2O$	orthorhombique	1.60	645g/l(19°C)
KAINITE	$KClMgSO_4 \cdot 11H_2O$	monoclinique	2.15	795g/l(18°C)
Carbonates				
NATRON	Na_2CO_3	monoclinique	1.46	215g/l
TRONA	$Na_2CO_3 \cdot NaHCO_3 \cdot H_2O$	monoclinique	2.12	très soluble

Minéraux évaporitiques les plus communs avec leurs caractéristiques principales (les silicates évaporitiques et les borates ne figurent pas dans ce tableau).

Illustration 54 : Minéraux évaporitiques (http://sigminesfrance.brgm.fr/res_salifere.asp)

Salinisation : accumulation de sels dans les eaux ou les sols. Processus selon lequel l'eau souterraine ou la solution du sol se minéralise sous l'influence de mécanismes physiques comme l'évaporation, accentué par un drainage interne insuffisant, la dissolution de minéraux, l'interaction avec l'eau de mer actuelle et le mélange avec une saumure (primaire ou secondaire). La salinisation des eaux consiste en une augmentation de la salinité des eaux douces de surface et souterraines. Les activités anthropiques peuvent provoquer l'intrusion d'eau marine suite au pompage excessif en zone littorale et à la construction d'ouvrages aquacoles contenant de l'eau de mer en région côtière. Cette dégradation de la qualité de l'eau peut rendre cette ressource impropre à la consommation humaine, à l'usage industrielle et affecter l'agriculture locale, en particulier les rizières.

Biseau salé : Partie d'un aquifère côtier envahi par l'eau salée (généralement marine), comprise entre la base de l'aquifère et une interface de séparation eau douce / eau salée : le coin d'eau salée est sous l'eau douce. L'intrusion d'un biseau salé au-delà d'une position naturelle de faible pénétration, est quasi systématiquement la conséquence d'une surexploitation de l'aquifère. Une diminution suffisante des exploitations, dans le cadre d'une gestion concertée par exemple, permet d'envisager un retour à la normale à moyen terme (Glossaire SDAGE Rhône-Méditerranée-Corse).

Intrusion marine : invasion de l'eau de mer dans les nappes d'eau douce du littoral. Ce phénomène est provoqué par une avancée du biseau salé vers l'intérieur des terres souvent consécutive à une surexploitation de la nappe.

Conductivité : La conductivité électrique est l'aptitude d'un matériau à laisser les charges électriques se déplacer librement, autrement dit à permettre le passage du courant électrique. La conductivité électrique est l'inverse de la résistivité. Elle correspond à la conductance d'une portion de matériau de 1 m de longueur et de 1 m² de section.

La conductivité d'une solution peut être mesurée à l'aide d'un conductimètre. La conductivité de l'eau permet d'estimer sa charge en ions, elle s'exprime généralement en $\mu\text{S}/\text{cm}$ ou en mS/cm pour des salinités plus élevées. La conductivité de l'eau est fonction de la concentration totale en sels dissous (essentiellement les chlorures), de la distribution des différents sels (composition chimique) et de la température. Plusieurs auteurs ont donné des relations permettant de calculer la conductivité en fonction des concentrations des différents sels dissous. Les bases de conversion de la conductivité en salinité sont données par les 'tables internationales océaniques' qui ont été établis en 1971 par l'Institut National d'Océanographie de Grande-Bretagne et l'UNESCO. De manière pratique, on utilise les tables de conversion établies pour des salinités de 10 à 40 g/kg et des températures de 15, 20 et 25°C. De manière, encore plus simplifiée, pour avoir directement une valeur approchée de la salinité en fonction de la conductivité, on peut appliquer les règles suivantes :

- à 15°C, la salinité exprimée en g/kg, est de l'ordre de 0,7 à 0,85 fois la conductivité exprimée en mS/cm
- à 20°C, de l'ordre de 0,6 à 0,75 fois la conductivité

- à 25°C, de l'ordre de 0,55 à 0,7 fois la conductivité.

Ces rapports vont en croissant avec la concentration totale en sels. Ces règles simplifiées sont valables pour une eau proche de la composition 'standard' de l'eau de mer. Si la composition chimique s'en écarte beaucoup, l'erreur d'estimation peut devenir plus importante.

Par application de la formule d'Archie et des tables ou règles de conversion conductivité/salinité, on peut transformer les coupes de résistivités en coupes de salinité de l'eau en fonction de la profondeur, et localiser ainsi pour des aquifères littoraux l'intrusion du biseau salé marin, y compris la zone de transition à salinité relativement variable (Daum *et al.*, 1996).

Dessalement : le dessalement de l'eau (également appelé dessalage ou désalinisation) est un processus qui permet d'obtenir de l'eau douce, (potable ou, plus rarement en raison du coût, utilisable pour l'irrigation), à partir d'une eau saumâtre ou salée (eau de mer, notamment). En dépit du nom, il s'agit rarement de retirer le sel de l'eau, mais plutôt, à l'inverse, d'extraire de l'eau douce. Deux technologies sont actuellement utilisées pour séparer le sel de l'eau : les procédés thermiques dont multistage flash (MSF), multieffect evaporation (MED) sont les plus répandus, et l'osmose inverse.

Interactions eau-roche (en anglais : Water Rock Interaction, WRI) : au cours de leur cheminement, les eaux souterraines sont en contact direct avec des matériaux solides tels que les sédiments, les sols et les roches. De ces interactions peuvent résulter des phénomènes de dissolution et de précipitation, mais aussi d'autres importants phénomènes tels l'adsorption et les réactions d'échange ionique. Par ailleurs, les solutés peuvent aussi interagir avec d'autres éléments en solutions ou en suspension dans l'eau, et se complexer avec ceux-ci. Tous ces phénomènes concernent aussi bien les espèces chimiques minérales qu'organiques et peuvent influencer la salinité ainsi que modifier le facies hydrochimique d'une eau saline.

Rain out : première phase de la minéralisation. Processus ayant lieu dans les nuages, au cours duquel la goutte de pluie interagit avec la particule sur laquelle elle condense (noyau de condensation).

Wash out : lessivage de l'atmosphère par les gouttes de pluie au cours de l'évènement pluvieux. Ce processus contribue considérablement à la minéralisation de l'eau de pluie.

Surexploitation : en sciences de l'environnement, la surexploitation désigne le stade où un prélèvement de ressources naturelles dépasse le stade de la *renouvelabilité naturelle*. En hydrogéologie, il s'agit de l'exploitation de quantités d'eau souterraine excessives par rapport à une norme fixée en fonction de diverses contraintes, et plus particulièrement par rapport au *débit de production assuré* lié à la conservation de l'équilibre à plus ou moins long terme. Concept proche de celui d'*exploitation de la réserve*. Les auteurs de langue anglaise utilisent les termes *overdevelopment*, *overdraft* ou *exhaustion* (Castany et Margat, 1977).

Saturation : en chimie des solutions, la saturation est la concentration maximale à partir de laquelle une substance ne peut plus se dissoudre dans un solvant. Ce point de saturation dépend de la température, et de la nature du solvant et du soluté ainsi que de la force ionique de la solution.

Solutions hypersalines : solutions dont les concentrations des différents sels dissous dépassent les seuils de saturation respectifs.



Centre scientifique et technique
Service EAU
3, avenue Claude-Guillemin
BP 36009 – 45060 Orléans Cedex 2 – France – Tél. : 02 38 64 34 34

