

Document public



# Etude géochimique et isotopique des eaux des grès du Trias inférieur de Lorraine

Rapport final

BRGM/RP-62693-FR

Août 2020





Document public

# Etude géochimique et isotopique des eaux des grès du Trias inférieur de Lorraine

Rapport final

BRGM/RP-62693-FR  
Août 2020

C. Innocent

**Vérificateur :**

Nom : R. Millot

Date : 21/04/2020

Signature :



**Approbateur :**

Nom : E. Petelet-Giraud

Date : 10/07/2020

Signature :



Le système de management de la qualité et de l'environnement est certifié par AFNOR selon les normes ISO 9001 et ISO 14001.



**Mots clés** : eaux souterraines, isotopes, grès, Trias, Lorraine, Muschelkalk

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

**Innocent C.** (2020) – Etude géochimique et isotopique des eaux des grès du Trias inférieur de Lorraine. Rapport final. BRGM/RP-62693-FR. 41 p., 23 ill.

## Synthèse

Douze échantillons d'eaux souterraines de la nappe des grès du Trias inférieur (GTI), ainsi que deux de la nappe sus-jacente du Muschelkalk (dont celle de la Great Source® de Contrexéville) ont été prélevés à fins d'analyses géochimiques et multi-isotopiques, dans le cadre de la phase pilote démonstrative liée à la révision du modèle de circulation des eaux souterraines dans le périmètre du schéma d'aménagement et de gestion des eaux des grès du Trias inférieur (SAGE GTI) sur financement de l'Agence de l'Eau Rhin-Meuse. Cette étude a par ailleurs bénéficié du soutien du projet de Recherche BRGM ISOTRIAS. Trois des eaux échantillonnées dans le Trias se situent au Nord-Est du département des Vosges, à l'Est de la zone du SAGE. Les questions à résoudre concernaient notamment l'imperméabilité de la faille de Vittel, les vitesses d'écoulement des eaux souterraines, et l'existence ou non de drainances des eaux du Muschelkalk par celles des GTI.

Les éléments majeurs ainsi que certains éléments en traces ont été mesurés. Les systèmes isotopiques mis en oeuvre ont été : les isotopes stables de la molécule d'eau, les isotopes du soufre et de l'oxygène des sulfates dissous, et les isotopes du strontium, du bore et du lithium mesurés dans les eaux. En outre, les compositions isotopiques du carbone ainsi que les activités en  $^{14}\text{C}$  ont été mesurées afin de contraindre les temps de résidence des eaux dans leurs aquifères. Par ailleurs, la base de données qualité disponible pour les eaux du Trias et du Muschelkalk dans le périmètre du SAGE a été mise à profit pour étendre le jeu de données au-delà des résultats obtenus dans cette étude.

Les eaux des GTI apparaissent comme étant d'origine météorique, avec pour la plupart d'entre elles une contribution faible mais significative des saumures triasiques présentes dans les nappes profondes du Bassin Parisien, et notamment au niveau de la terminaison Ouest de la nappe des GTI, en profondeur sous la limite entre la Champagne et la Lorraine (Barrois). Les deux eaux du Muschelkalk ont des caractéristiques très distinctes, l'une d'entre elles (prélevée à Suriauville) étant probablement contaminée par des eaux de surface ou de sub-surface.

Les données obtenues, quelles qu'elles soient, ne montrent aucune évidence de circulation Nord-Sud, indiquant que la faille de Vittel constitue, jusqu'à preuve du contraire, une barrière efficace à l'écoulement des eaux souterraines. Un autre fait très important est la démonstration par les systèmes isotopiques de l'existence de drainances de la nappe du Muschelkalk vers celle des GTI. Des essais de quantification de ces drainances ont été effectués, mais le peu de données disponibles pour les eaux du Muschelkalk ne permet pas à l'heure actuelle de dépasser sans ambiguïté le stade des hypothèses.

Les temps de résidence moyens obtenus par le  $^{14}\text{C}$  indiquent pour la nappe des GTI des vitesses d'écoulement brutes de l'ordre de 1 à 3 m/an. Ces vitesses dépendent directement, pour chaque point d'échantillonnage, de la quantité relative d'eau issue des calcaires du Muschelkalk (taux de drainance). En formulant des hypothèses raisonnables sur ces taux, les vitesses corrigées s'établissent à :

- 2.6 m/an à l'Est de la zone du SAGE sur un échantillon.

Dans la zone du SAGE, elles sont de :

- $1.2 \pm 0.4$  m/an au Nord de la faille de Bray-Vittel,
- $1.8 \pm 0.3$  m/an au Sud de la faille de Bray-Vittel dans le secteur Ouest.

Ces vitesses restent à confirmer / préciser par l'acquisition de données supplémentaires, notamment sur les eaux du Muschelkalk.



## Sommaire

<b>1. Introduction .....</b>	<b>9</b>
1.1. CONTEXTE ET OBJECTIF .....	9
1.2. CONTEXTE GEOLOGIQUE .....	9
1.3. CONTEXTE HYDROGEOLOGIQUE.....	9
<b>2. Techniques analytiques.....</b>	<b>11</b>
2.1. ECHANTILLONNAGE.....	11
2.2. ANALYSE DES ELEMENTS MAJEURS ET EN TRACES .....	11
2.3. ANALYSES ISOTOPIQUES.....	12
<b>3. Résultats et discussion .....</b>	<b>13</b>
3.1. DONNEES PHYSICO-CHIMIQUES .....	13
3.2. GEOCHIMIE DES ELEMENTS MAJEURS ET EN TRACES.....	13
3.2.1. Les eaux des GTI .....	13
3.2.2. Les eaux des calcaires du Muschelkalk .....	18
3.3. TRACAGE MULTI-ISOTOPIQUE.....	21
3.3.1. Les isotopes de la molécule d'eau .....	21
3.3.2. Les isotopes du soufre.....	22
3.3.3. Les isotopes du bore.....	23
3.3.4. Les isotopes du strontium .....	25
3.3.5. Les isotopes du lithium .....	26
3.3.6. Quantification de la contribution des eaux du Muschelkalk .....	29
3.3.7. Les isotopes du Carbone ( $\delta^{13}\text{C}$ , activités $^{14}\text{C}$ ) .....	33
3.4. VITESSES D'ECOULEMENT .....	35
<b>4. Conclusions et perspectives .....</b>	<b>37</b>
4.1. L'ORIGINE DES EAUX.....	37
4.2. ESSAIS DE QUANTIFICATION DES DRAINANCES.....	37
4.3. VITESSE D'ECOULEMENT DE LA NAPPE DES GTI.....	37
4.4. PERSPECTIVES FUTURES.....	38
<b>5. Bibliographie .....</b>	<b>39</b>

## Liste des tableaux

Tableau 1 : Paramètres physico-chimiques pour les eaux analysées. ....	13
Tableau 2 : Données géochimiques majeurs et traces, et TDS (solides dissous) pour les eaux échantillonnées. ....	14
Tableau 3 : Données isotopiques pour les eaux échantillonnées. Les incertitudes non explicitement reportées sont estimées à 0.1‰ pour $\delta^{18}\text{O}$ , 0.8 ‰ pour $\delta\text{D}$ , 0.3‰ pour les données sur les sulfates, et à 0.5‰ pour $\delta^7\text{Li}$ (reproductibilité, $2\sigma$ ). Les concentrations ont été obtenues selon le même protocole analytique que les autres éléments en traces. ....	21
Tableau 4 : $\delta^{13}\text{C}$ , activités en $^{14}\text{C}$ activités et âges calculés pour les eaux étudiées. Le carbone inorganique total (CITD) a été directement déduit des teneurs en bicarbonates. Les âges conventionnels ont été calculés avec une activité initiale de 100% de carbone moderne. Les quatre modèles de corrections appliquées (Pearson and Handshaw, 1970; Fontes and Garnier, 1979; Evans et al., 1979; Eichinger, 1983) sont considérés comme les plus appropriés dans le cas de l'aquifère des GTI (Celle-Jeanton et al., 2009). ....	33
Tableau 5 : Vitesses d'écoulement estimées pour les eaux des GTI (sauf Etival-Clairefontaine et Relanges qui sont considérées comme des eaux de recharge). Les calculs ont été faits avec Etival-Clairefontaine pour les eaux de Saint-Genest, et avec Relanges pour les autres, en accord avec les données piézométriques. Les âges moyens correspondent à la moyenne des 4 âges corrigés (Tab. 4). Les vitesses non corrigées correspondent à la distance à la zone de recharge divisée par l'âge moyen, et les vitesses corrigées à la distance à la zone de recharge divisée par le temps de transit (c'est-à-dire en tenant compte du fait que les eaux de recharge ont des âges $^{14}\text{C}$ ages différents de 0). ....	35
Tableau 6 : Vitesses d'écoulement estimées pour les 4 eaux de la nappe des GTI influencées par les eaux du Muschelkalk, après correction de la contribution de ces dernières. ....	36

## Liste des figures

Figure 1 : Log stratigraphique schématique des séries triasiques de la région de Vittel, au Sud de la faille de Bray-Vittel (FBV). Les différents niveaux aquifères sont individualisés. D'après Minoux (1966). ....	10
Figure 2 : Carte géographique et géologique montrant la localisation des points d'échantillonnage. La faille de Bray-Vittel (FBV) est représentée par la courbe noire. Les disques rouges correspondent aux eaux des GTI, les disques bruns à celles du Muschelkalk waters. Les eaux échantillonnées en zone confinée sont soulignées par des contours noirs. ....	11
Figure 3 : Diagramme de Piper pour les eaux échantillonnées. Même légende que pour la Figure 2. Le point des saumures triasiques (Millot et al., 2011a ; Rebeix et al., 2011) est représenté avec carré rose. ....	15
Figure 4 : Diagramme Log (Cl/Br) vs. Log (Cl) pour les eaux de Norroy, Poussay, Mirecourt et Valfroicourt. La courbe théorique de mélange masse à masse passant par	

les eaux de Norroy, Poussay Mirecourt, Valfroicourt a été reportée en rouge. Même légende que pour la Figure 3.....	16
Figure 5 : Concentrations mesurées en As en fonction de la date d'analyse et de la lithologie des GTI atteinte. ....	17
Figure 6 : Histogramme de fréquences pour les données de concentrations en As tirées de la base de données des GTI. Il est à noter que les concentrations « rondes » (dernier chiffre en en 0 ou 5) apparaissent sur-représentées, résultant possiblement du nombre important de résultats d'analyses anciennes, mettant en œuvre des techniques analytiques moins précises qu'actuellement. Ceci peut expliquer que le mode tombe sur une valeur « ronde » (10 µg/l). ....	18
Figure 7 : Diagramme reportant les teneurs en SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> en fonction de celles en Cl pour les eaux échantillonnées. Même légende que pour la Figure 3. Les données des eaux de pluie de la région de Nancy sont de Brenot et al. (2007). ....	19
Figure 8 : Diagramme de Piper pour les eaux du Muschelkalk (moyenne des analyses disponibles pour chaque point de la base de données). Triangles bleus : eaux de la base de données qualité ; disque bleu foncé : eau de la Great Source® (cette étude) ; disque brun : eau de Le Bon Pré. Deux courbes d'isovaleurs (concentrations en nitrates, conductivité) ont été également reportées. ....	20
Figure 9 : Diagramme δD vs. δ <sup>18</sup> O pour les eaux étudiées. Même légende que pour la Figure 2. La droite rose figure l'influence des saumures des grès. Des explications plus détaillées sont données dans le texte. ....	22
Figure 10 : Diagramme δ <sup>34</sup> S vs. δ <sup>18</sup> O pour les sulfates dissous des eaux étudiées. Même légende que pour la Figure 2. Les domaines caractéristiques de l'oxydation des sulfures et des sulfates des sols sont tirés de Krouse et Mayer (2000), tandis que celui de la croûte moyenne à l'affleurement provient de Berner et al. (2002) et Pawellek et al. (2002). La valeur des saumures des grès est tirée de Rebeix et al. (2011). ....	23
Figure 11 : Diagramme de mélange δ <sup>11</sup> B en fonction du rapport Cl/B. Même légende que pour la Figure 2. Les teneurs en Cl et B, ainsi que le δ <sup>11</sup> B des saumures triasiques sont tirés de Millot et al. (2011a). ....	24
Figure 12 : Diagramme de mélange <sup>87</sup> Sr/ <sup>86</sup> Sr en fonction de Ca/Sr. Même légende que pour la Figure 2, à l'exception des eaux 4, 5, 6 et 12 qui ont été distinguées des autres eaux de la partie confinée de l'aquifère des GTI par un disque de couleur jaune. Les concentrations la composition isotopique en Sr des saumures triasiques sont tirées de Rebeix et al. (2011). ....	26
Figure 13 : Diagramme de mélange <sup>87</sup> Sr/ <sup>86</sup> Sr en fonction de δ <sup>7</sup> Li. Même légende que pour la Figure 12. Les données des saumures triasiques sont tirées de Millot et al. (2011a) pour Li et de Rebeix et al. (2011) pour Sr. La courbe de mélange en rouge a été calculée en prenant les caractéristiques de l'eau de Vittel (point n°8) d'une part, et d'autre part une valeur « moyenne » des eaux 4,5,6 and 12 (Sr = 430 µg/l, <sup>87</sup> Sr/ <sup>86</sup> Sr = 0.713; Li = 150 µg/l, δ <sup>7</sup> Li : 5.7‰). En ce qui concerne des courbes bleues, le rapport Sr/Li de 15 correspond à la valeur moyenne de la croûte continentale (Wedepohl, 1995 ; Taylor et Mc Lennan, 1995) et le rapport Sr/Li de 3 à celui de l'eau de Relanges. Des explications plus détaillées sont données dans le texte. ....	27
Figure 14 : Concentrations mesurées en As en fonction de la date d'analyse pour les eaux des GTI et pour celles des calcaires du Muschelkalk (gîte B).....	29
Figure 15 : Carte géographique montrant les isopièzes ainsi que les pourcentages de drainance calculés pour 5 des eaux de cette étude et 6 appartenant de la	

base de données (petits disques rouges) situés au Sud de la faille de Vittel. Même légende que pour la Figure 12. .... 32

Figure 16 : Activités en  $^{14}\text{C}$  en fonction des compositions isotopiques en carbone pour les eaux étudiées. Même légende que pour la Figure 2. Les données obtenues par Blavoux et Olive (1981) dans la partie Sud de l'aquifère sont figurés par des disques jaunes, et par des disques bleus pour les données de la partie Nord. Les données tirée de Celle-Jeanton et al. (2009) pour la partie Nord sont figurées par des disques verts. La droite tiretée représente la corrélation mise en évidence par Blavoux and Olive. Les deux courbes de mélange en rouge illustrent l'évolution probable des eaux des GTI (Celle-Jeanton et al, 2009; cette étude). De plus amples explications sont données dans le texte. .... 34

# 1. Introduction

## 1.1. CONTEXTE ET OBJECTIF

Dans le contexte de l'élaboration des premiers documents constitutifs du schéma d'aménagement et de gestion des eaux (SAGE) de la nappe des grès du Trias inférieur (GTI), une actualisation du modèle hydrologique de la nappe des GTI s'avère indispensable. Les questions posées concernent notamment l'imperméabilité de la faille de Vittel, les vitesses d'écoulement des eaux de la nappe, et l'existence de drainances de la nappe sus-jacente du Muschelkalk vers celle des GTI. Ces points ont nécessité la mise en œuvre d'une étude pilote géochimique (éléments majeurs et en traces) et multi-isotopique, comprenant une dizaine de points d'échantillonnage et centrée notamment sur le secteur de Vittel - Contréxeville.

## 1.2. CONTEXTE GEOLOGIQUE

D'un point de vue géologique, la zone d'étude est marquée par la présence de la faille de Bray-Vittel, qui constitue un accident majeur de la croûte terrestre et est un élément très important de la structuration du Bassin Parisien (Mégnyen, 1980).

Le substratum cristallin hercynien apparaît au Sud de la faille comme un massif granitique (Minoux, 1967 ; Marotel et Minoux, 1973). Par contre, il n'est pas certain que la nature du socle soit identique au Nord de la faille, puisqu'on change alors d'unité structurale varisque (Mégnyen, 1980).

La présence du Permien est attestée en certains points au Sud de la faille de Bray – Vittel (FBV) (Marotel et Minoux, 1973). Il pourrait notamment être présent sous Bulgnéville (Minoux, 1967). En son absence, les GTI reposent directement sur le socle. Par contre, les séries permiennes ont été reconnues au Nord de la FBV dans le secteur de Mirecourt (Marotel et Minoux, 1975).

Les GTI (Buntsandstein) sont classiquement divisés en 3 sous-formations : (i) grès vosgiens ; (ii) couches intermédiaires plus grossières et, (iii) grès bigarré, du bas vers le haut (Marotel et Minoux, 1973).

Le Muschelkalk inférieur est constitué de grès et argiles rouges, auxquels succèdent, au Muschelkalk moyen, des argiles bariolées, puis des couches grises de marnes dolomitiques à passées évaporitiques, et enfin des couches blanches de dolomies, gypseuses à la base. Enfin, le Muschelkalk supérieur débute par des calcaires à entroques, suivis par des calcaires marneux à cératites. La série se clôt avec la dolomie de Vittel (Marotel et Minoux, 1973).

## 1.3. CONTEXTE HYDROGEOLOGIQUE

Les formations permiennes semblent totalement stériles du point de vue hydrologique (Minoux, 1967 ; Marotel et Minoux, 1973). En revanche, les GTI sont fortement aquifères (Fig. 1), et constituent à l'heure actuelle la ressource principale dans ce secteur. Les trois faciès principaux des GTI (voir plus haut) sont aquifères. La nappe passe de l'état libre à l'état captif en limite Sud du secteur d'étude.

Le Muschelkalk inférieur partiellement argileux ainsi que la base du Muschelkalk moyen (argiles bariolées) constituent un aquiclude qui sépare la nappe des GTI de celle sus-jacente correspondant aux faciès supérieurs du Muschelkalk moyen (couches grises et blanches) et à la

base du Muschelkalk supérieur (calcaires à entroques). Cette ressource aquifère est aussi hydrominérale et constitue le gîte hydrominéral B des auteurs (Fourniguet, 2012 et références incluses). Ce gîte comprend les eaux minérales de Contrexéville (« Contrex »), le processus de minéralisation s’effectuant probablement au contact du gypse (Fourniguet, 2012).

Les couches à cératites sus-jacentes, imperméables, séparent le gîte hydrominéral « B » d’un homologue situé dans les couches terminales du Muschelkalk supérieur (dolomie de Vittel) et se poursuivant dans les couches plus récentes (Lettenkohle, Keuper inférieur). Ce gîte hydrominéral est dénommé gîte « A » (Fourniguet, 2012 et références incluses) et donne notamment l’eau minérale d’Hépar. Ainsi, ces deux gîtes hydrominéraux apparaissent bien distincts (Minoux, 1966). En conséquence, les drainances du Muschelkalk vers les GTI, si elles existent, proviennent des eaux du gîte hydrominéral « B ».

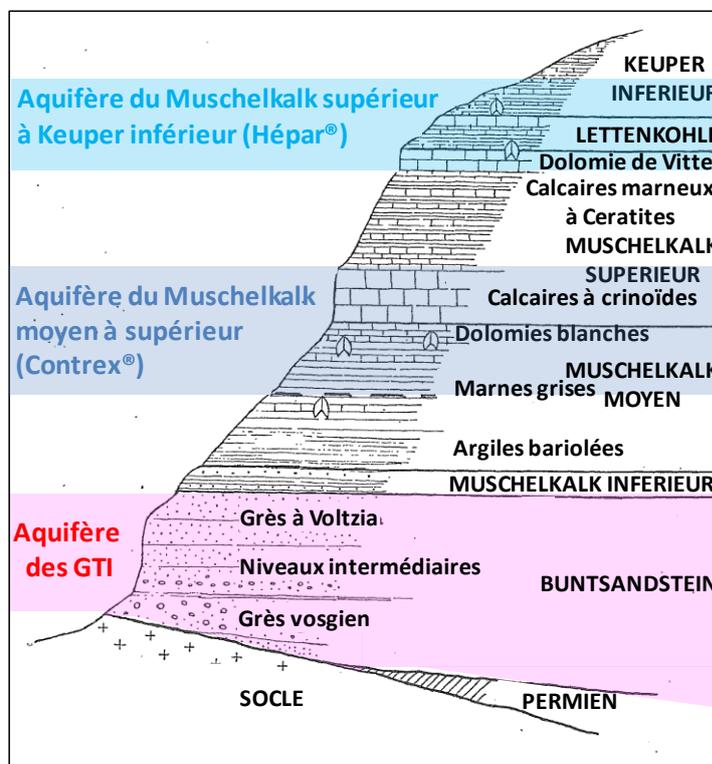


Figure 1 : Log stratigraphique schématisé des séries triasiques de la région de Vittel, au Sud de la faille de Bray-Vittel (FBV). Les différents niveaux aquifères sont individualisés. D’après Minoux (1966).

## 2. Techniques analytiques

### 2.1. ECHANTILLONNAGE

Quatorze eaux ont été échantillonnées (Fig. 2). Douze l'ont été dans la nappe des GTI et deux dans celle du Muschelkalk (gîte B). Pour les eaux des GTI, six proviennent du Nord de la faille de Bray-Vittel (Fig. 2), à partir de la zone de recharge (Etival), jusqu'à la région de Vittel. Parmi les six restantes (au Sud de la FBV), l'une d'entre elles provient de la zone libre de la nappe (Relanges) et est considérée a priori comme caractéristique de l'eau de recharge dans ce secteur. Les deux eaux du Muschelkalk ont été prélevées en des points très proches des sites d'échantillonnage des GTI (Fig. 2), afin de mieux mettre en évidence le cas échéant les processus de drainage.

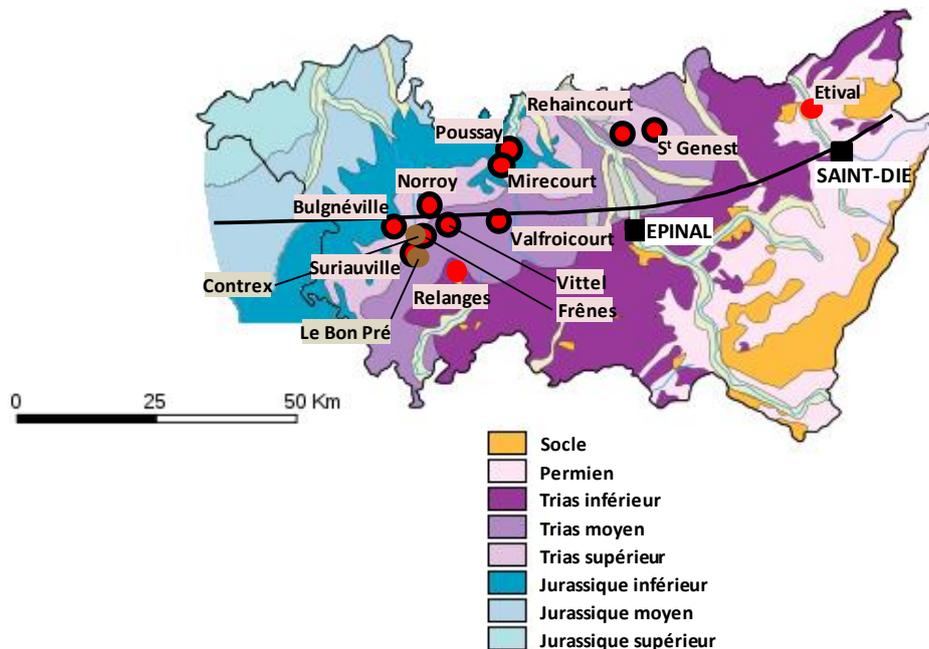


Figure 2 : Carte géographique et géologique montrant la localisation des points d'échantillonnage. La faille de Bray-Vittel (FBV) est représentée par la courbe noire. Les disques rouges correspondent aux eaux des GTI, les disques bruns à celles du Muschelkalk. Les eaux échantillonnées en zone confinée sont soulignées par des contours noirs.

Les paramètres physico-chimiques, évolutifs, ( $T^{\circ}$ , pH, Eh, Conductivité,  $O_2$  dissous) ont été mesurés directement aux sites d'échantillonnage. L'alcalinité a été déterminée par titration en laboratoire dès le retour de mission.

### 2.2. ANALYSE DES ELEMENTS MAJEURS ET EN TRACES

Les concentrations en cations majeurs (Ca, Mg, Na, K) ont été déterminées par ICP-OES sur des eaux préalablement filtrées à  $0.45 \mu m$  et acidifiées afin d'éviter l'adsorption d'éléments sur les

parois des flacons d'échantillonnage et le développement de flore bactérienne. Les anions majeurs (Cl, Br, F, SO<sub>4</sub>, NO<sub>3</sub>) ont été analysés sur des eaux filtrées à 0.45 µm par chromatographie ionique. Les teneurs en bicarbonates ont été déduites des valeurs de l'alcalinité. Les éléments en traces ont été également mesurés sur des eaux filtrées à 0.45 µm et acidifiées (pour les mêmes raisons que les cations majeurs), sur une ICPMS Xseries II Thermo.

### 2.3. ANALYSES ISOTOPIQUES

Les isotopes de la molécule d'eau ont été mesurés sur des eaux brutes par spectrométrie de masse en phase gazeuse par la méthode d'équilibration en utilisant respectivement H<sub>2</sub> pour l'hydrogène et CO<sub>2</sub> pour l'oxygène.

Pour les analyses isotopiques des sulfates dissous, les eaux sont stabilisées par l'ajout sur le terrain d'acétate de cadmium, puis filtrées au laboratoire. Les sulfates ont été précipités par l'ajout de BaCl<sub>2</sub>. Les isotopes du soufre ont été mesurés sur une première aliquote par spectrométrie de masse en flux continu, après réduction à haute température des sulfates en sulfites et purification chromatographique du gaz obtenu. La seconde aliquote, dédiée à l'analyse des isotopes de l'oxygène, a été portée à haute température dans un four graphite, puis le monoxyde de carbone obtenu a été purifié chromatographiquement et analysé par spectrométrie de masse en flux continu.

Les isotopes du strontium et du lithium ont été mesurés sur des eaux préalablement filtrées et acidifiées de la même façon que précédemment. Après extraction de l'élément à analyser sur des résines échangeuses d'ions selon des protocoles propres à chaque élément, les isotopes de chacun des deux éléments ont été mesurés par spectrométrie de masse à secteur magnétique, Sr sur un TIMS (source à ionisation thermique) Finnigan MAT 262, et Li sur un MC-ICPMS (source à plasma) Thermo « Neptune ». Les isotopes du bore ont quant à eux été mesurés, sur des eaux filtrées mais non acidifiées, sur un TIMS MAT 261, là encore après extraction de l'élément sur résines échangeuses d'ions.

Les analyses isotopiques du carbone ainsi que les activités en <sup>14</sup>C ont été effectuées sur des eaux brutes par la société Beta Analytic inc. Après extraction sous vide sous forme de CO<sub>2</sub> et purification, l'échantillon a été divisé en deux aliquotes. La première a permis la détermination du rapport isotopique du carbone (δ<sup>13</sup>C) par spectrométrie de masse en phase gazeuse, tandis que les activités en <sup>14</sup>C ont été mesurées sur la seconde, après réduction en graphite, par AMS (spectrométrie de masse couplée à un accélérateur de particules).

## 3. Résultats et discussion

### 3.1. DONNEES PHYSICO-CHIMIQUES

Les données physico-chimiques obtenues sur les 14 eaux sont reportées dans le tableau ci-dessous (Tab. 1).

Echantillon	Prélèvement	T° C	pH	Eh (mV)	O <sub>2</sub> dissous (%)	Conductivité 25°C (µS/cm)	Alcalinité (meq/l)
1 Etival-Clairefontaine	juillet 2011	10.7	6.78	179	87.0	237	1.72
2 Saint-Genest	juillet 2011	22.1	7.05	139	64.5	404	2.37
3 Rehaincourt	juillet 2011	11.5	7.07	181	45.3	1121	5.95
4 Poussay - Val d'Arol	juillet 2011	24.5	7.44	-1	2.5	614	3.42
5 Mirecourt	novembre 2012	20.7	7.99	330	93.7	337	2.18
6 Valfroicourt	novembre 2012	15.3	7.20	402	60.0	419	2.51
7 Relanges	novembre 2012	10.8	7.18	300	80.8	209	1.82
8 Vittel	novembre 2012	15.6	7.47	154	2.0	525	3.55
9 Frênes	novembre 2012	16.3	7.52	162	22.3	478	3.64
10 Suriauville	novembre 2012	15.4	7.58	171	1.0	526	3.71
11 Bulgnéville	novembre 2012	23.8	7.45	135	72.2	721	3.74
12 Norroy	novembre 2012	24.5	7.49	98	0.5	256	3.73
13 Contrex Great Source	novembre 2012	12.2	7.14	252	1.3	2400	6.06
14 Le Bon Pré	novembre 2012	11.3	7.26	375	19.0	702	6.72

Tableau 1 : Paramètres physico-chimiques pour les eaux analysées.

On peut remarquer que beaucoup d'eaux des GTI sont réductrices ou peu oxydantes. En contexte de nappe captive, les deux eaux du secteur Est (Valfroicourt et Mirecourt) sont les plus oxydantes. Les données d'alcalinité indiquent des valeurs plus élevées pour les deux eaux issues de la nappe des calcaires du Muschelkalk (Great Source® et Le Bon Pré). Enfin, la Great Source® de Contrexéville présente une conductivité bien supérieure à toutes les autres, reflet de sa forte minéralisation.

### 3.2. GEOCHIMIE DES ELEMENTS MAJEURS ET EN TRACES

#### 3.2.1. Les eaux des GTI

Les données des éléments majeurs, ainsi que pour certains éléments en traces obtenues sur les 12 eaux sont reportées dans le Tableau 2.

L'étude des éléments majeurs permet de déterminer les faciès géochimiques des différentes eaux échantillonnées. Ces différents faciès sont classiquement illustrés par les diagrammes de Piper (Fig. 3). Les eaux du piézomètre de Relanges (n°7) et du site d'Etival (n°1) (Fig. 2), collectées en contexte de nappe libre, sont typiquement des eaux bi-carbonatées, calciques pour Relanges (n°7), calco-magnésienne pour Etival (n°1). Ce sont par ailleurs de toutes les eaux les moins minéralisées, au vu de leur conductivité (Tab. 1).

Echantillon	TDS (mg/l)	Ca (mg/l)	Mg (mg/l)	Na (mg/l)	K (mg/l)	HCO <sub>3</sub> (mg/l)	NO <sub>3</sub> (mg/l)	SO <sub>4</sub> (mg/l)	Cl (mg/l)	Br (mg/l)	F (mg/l)	As (µg/l)
1 Etival-Clairefontaine	211	25.6	11.6	2.7	1.7	110	6.1	11.5	5.8	< 0.1	n.d.	n.d.
2 Saint-Genest	513	32.3	16.6	20.5	4.2	150	< 0.5	38.4	26.7	< 0.1	n.d.	n.d.
3 Rehaingourt	1805	210.9	43.4	3.7	1.7	373	10.0	355.7	9.8	< 0.1	n.d.	n.d.
4 Poussay - Val d'Arol	1233	29.4	11.6	82.8	7.0	210	< 0.5	50.7	67.6	0.9	n.d.	n.d.
5 Mirecourt	596	25.6	9.1	17.9	4.1	137	< 0.5	20.8	17.6	0.1	0.2	35.9
6 Valfroicourt	893	40.7	9.6	18.2	3.4	156	1.0	48.3	18.3	0.1	0.4	33.9
7 Relanges	224	28.8	3.3	1.6	1.8	112	0.6	2.7	2.3	< 0.1	0.1	15.1
8 Vittel	1177	66.8	13.1	6.5	3.2	220	< 0.5	74.6	3.7	< 0.1	0.2	25.2
9 Frênes	1043	58.2	13.5	9.8	3.2	216	< 0.5	61.5	5.7	< 0.1	0.2	22.9
10 Suriauville	1367	61.4	14.7	14.5	2.9	230	< 0.5	72.1	8.3	< 0.1	0.3	40.2
11 Bulgnéville	1968	95.6	19.0	13.7	5.0	234	< 0.5	179.0	6.8	< 0.1	0.2	30.3
12 Norroy	6907	86.9	8.3	379.9	14.3	239	< 0.5	436.0	402.0	4.8	2.5	30.9
13 Contrex Great Source	7264	477.1	60.9	11.3	3.0	375	< 0.5	1223.0	5.8	< 0.1	0.4	0.60
14 Le Bon Pré	663	75.9	38.3	1.8	1.0	420	17.5	14.5	7.8	< 0.1	0.2	0.28

Echantillon	NH <sub>4</sub> (mg/l)	Al (µg/l)	Ba (µg/l)	Fe (mg/l)	Mn (µg/l)	Ni (µg/l)	SiO <sub>2</sub> (mg/l)	Zn (µg/l)
1 Etival-Clairefontaine	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
2 Saint-Genest	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
3 Rehaingourt	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
4 Poussay - Val d'Arol	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
5 Mirecourt	0	0.57	37.4	0	1.66	0	11.5	9.44
6 Valfroicourt	0	0.59	30.4	0	0.37	0.32	10.6	6.15
7 Relanges	0	1.43	471	0.02	13.7	1.44	7.9	2.82
8 Vittel	0	0	19.3	0.23	74.3	0	8.2	1.91
9 Frênes	0	0	30.1	0.19	55.2	0	7.7	0.66
10 Suriauville	0	0	32.6	0.29	284	0.20	8.2	0.68
11 Bulgnéville	0	0	27.4	0.32	33.9	0.24	9.7	1.48
12 Norroy	0.29	1.35	16.7	0.38	98.7	0	10.8	0
13 Contrex Great Source	0.13	0	12.1	0.21	8.92	0.35	11.3	1.07
14 Le Bon Pré	0	0	273	0	0	0.11	7.0	1.44

Tableau 2 : Données géochimiques majeurs et traces, et TDS (solides dissous) pour les eaux échantillonnées.

Dans la zone de recharge en contrefort des Vosges, les eaux d'Etival (n° 1) et Saint-Genest (n° 2) sont globalement bicarbonatées calciques (Fig. 3). On notera toutefois que la teneur en chlore de l'eau de Saint-Genest (n° 2) est relativement élevée, mais que celle en brome est trop faible pour être mesurable, contrairement à certaines eaux de la zone de Vittel (voir plus bas). L'eau de Rehaingourt (n° 3) a un caractère nettement sulfaté (Tab. 2 ; Fig. 3). Cette dernière contient également des nitrates, mais par contre, les teneurs en chlore restent très faibles (Tab. 2).

Dans le secteur de Vittel, les deux eaux de Valfroicourt (n° 6) et Mirecourt (n° 5), situées à l'Est de la zone, présentent des caractéristiques assez comparables, restant toutes deux bicarbonatées, plutôt calcique dans le cas de Valfroicourt (n° 6), et calco-magnésien pour Mirecourt (n° 5). L'évolution vers les faciès sulfatés / chlorurés sodiques / potassiques reste modérée, avec des TDS inférieurs à 1 g/l (893 mg/l pour Valfroicourt et 596 mg/l pour Mirecourt). Cette tendance se marque néanmoins par des concentrations en ion Cl<sup>-</sup> supérieures à 15 mg/l (Tab. 2) et des teneurs en Br<sup>-</sup> de 0.1 mg/l (Tab. 2). Enfin, ces deux eaux, comme celle du piézomètre de Relanges, contiennent des quantités non négligeables d'aluminium. Elles sont également les deux eaux les plus riches en Zn (Tab. 2).

Les eaux de Norroy (n° 12) et de Poussay (n° 4), toutes deux localisées (comme celle de Mirecourt) au Nord de la FBV, représentent un stade d'évolution géochimique plus avancé, vers le pôle chloruré sodique, au vu du diagramme de Piper (Fig. 3). L'eau de Norroy (n° 12) est par ailleurs de beaucoup la plus minéralisée des eaux étudiées (TDS de 6907 mg/l). Le pôle chloruré sodique peut correspondre aux saumures des grès à *Voltzia* (Millot et al., 2011a, Rebeix et al., 2011), représentées en rose sur les diagrammes de Piper. Cette tendance évolutive peut aussi s'exprimer à l'aide des diagrammes couplant les données des anions chlorure et bromure (Matray et al., 1989). Le rapport massique Cl/Br marin est estimé à 289. Dans le diagramme portant ce rapport en fonction de la concentration en chlorure (en échelle logarithmique), on constate que les eaux de Valfroicourt (n° 6) et Mirecourt (n° 5), et plus encore celles de Poussay (n° 4) et Norroy (n° 12) s'éloignent de la droite de dilution de l'eau de mer (Fig. 4).

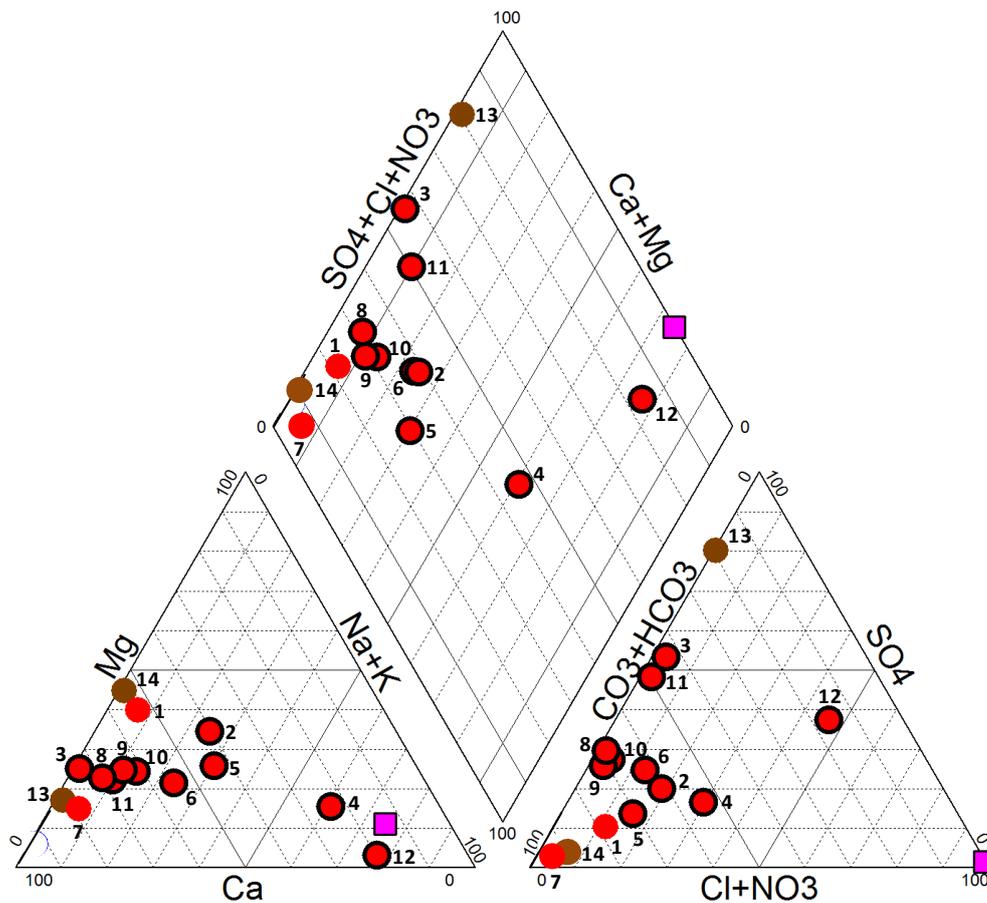


Figure 3 : Diagramme de Piper pour les eaux échantillonnées. Même légende que pour la Figure 2. Le point des saumures triassiques (Millot et al., 2011a ; Rebeix et al., 2011) est représenté avec carré rose.

Il est très probable que les teneurs en Cl et Br des 4 eaux de Norroy (n° 12), Poussay (n° 4), Mirecourt (n° 5) et Valfroicourt (n° 6) témoignent de l'influence de saumures triassiques beaucoup plus riches en ions chlorure et bromure. Une saumure des grès à *Voltzia* prélevée par forage sur la zone de transposition du site de Bure a été mesurée à 91400 mg/l pour les chlorures et 1235 mg/l pour les bromures (Rebeix et al., 2011). La courbe rouge sur la Figure 4 représente un mélange simple masse à masse entre cette saumure et une eau beaucoup plus diluée ayant un rapport Cl/Br identique à celui de l'eau de mer (en considérant que les aérosols marins sont la seule source de Cl et Br dans les eaux météoriques et les eaux de recharge des nappes). La concourance avec la droite de dilution de l'eau de mer s'établit pour une concentration en ion chlorure de 14 mg/l, ce qui est en bon accord avec les données, aucune des eaux restantes n'ayant des teneurs en chlorures supérieures à 10 mg/l (Tab. 2). Ainsi, dans cette hypothèse, Norroy (n° 12) apparaît comme l'eau la plus influencée par des saumures, sans doute identiques à celles situées plus à l'Ouest du Bassin de Paris, ce que confirment pleinement la géographie et la piézométrie.

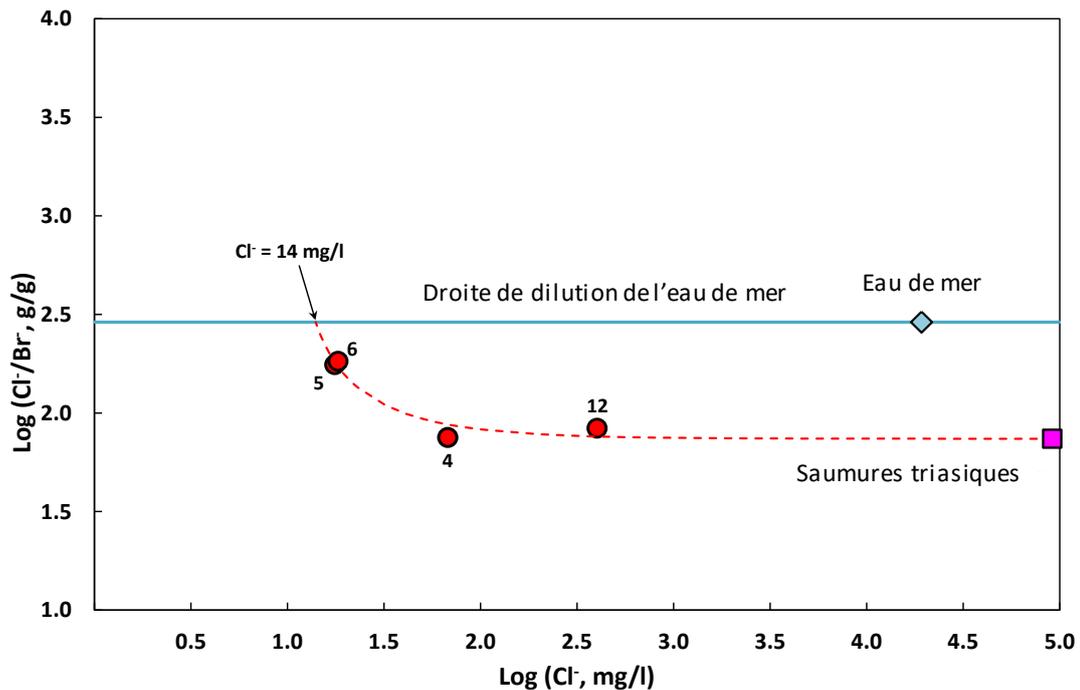


Figure 4 : Diagramme Log (Cl<sup>-</sup>/Br<sup>-</sup>) vs. Log (Cl<sup>-</sup>) pour les eaux de Norroy (n° 12), Poussay (n° 4), Mirecourt (n° 5) et Valfroicourt (n° 6). La courbe théorique de mélange masse à masse passant par les eaux de Norroy (n° 12), Poussay (n° 4), Mirecourt (n° 5), Valfroicourt (n° 6) a été reportée en rouge. Même légende que pour la Figure 3.

Les quatre eaux de la nappe des grès situées les plus au Sud-Ouest (secteur Ouest de la zone de Vittel, et au Sud de la FBV ; Fig. 2) ont des caractéristiques très comparables. Frênes (n° 9), Suriauville (n° 10) et Vittel (n° 8) sont pratiquement confondues dans le diagramme de Piper (Fig. 4), leur faciès est de type bicarbonaté calcique, alors que l'eau de Bulgnéville (n° 11) se distingue légèrement des trois autres par une tendance un peu plus sulfatée. Les TDS reflètent cette légère différence : ils s'établissent respectivement pour Frênes (n° 9), Suriauville (n° 10) et Vittel (n° 8) à 1043, 1367 et 1177 mg/l, alors que Bulgnéville (n° 11) est plus minéralisée : 1968 mg/l. Ces quatre eaux ont de toute façon des faciès géochimiques très différents de celui de Norroy (n° 12), de l'autre côté de la faille de Vittel.

Les données des éléments en traces mettent en lumière la présence de quantités importantes d'As (de 23 à 40 µg/l) dans la partie captive de la nappe des GTI (Fig. 2), ainsi qu'à un moindre degré dans l'eau de Relanges (n° 7), située dans la partie libre de la nappe. La présence d'As dans les eaux de cette nappe constitue une préoccupation importante, dans la mesure où la limite de potabilité en As est de 10 µg/l. Ainsi une base de données très complète est disponible pour les eaux des GTI (ainsi d'ailleurs que pour celles du Muschelkalk), les teneurs en As dans ces eaux étant suivies depuis plusieurs décennies (Fig. 5). La région de Mirecourt – Vittel est celle où les teneurs en As dans les eaux des grès est maximale (Rapport ANTEA, 2001). Cet As est d'origine naturelle (géogénique), peut-être hydrothermale, en tous cas lié au fait que les GTI sont dans le secteur d'étude en contact (au moins en partie) avec le socle varisque, sans terrains carbonifères ni permien.

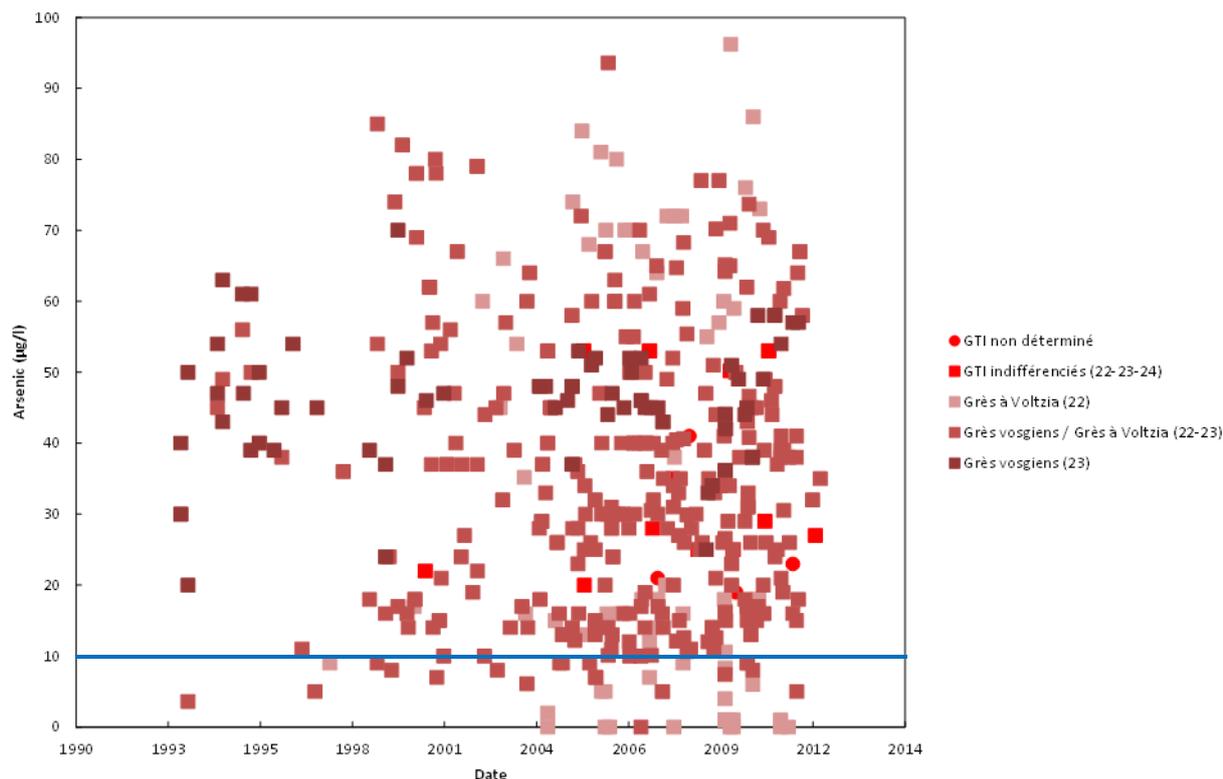


Figure 5 : Concentrations mesurées en As en fonction de la date d'analyse et de la lithologie des GTI atteinte. La limite de potabilité (10 µg/l) est reportée en bleu.

D'après les données disponibles dans la base, les teneurs les plus élevées en As à proximité de la région de Mirecourt – Vittel (c'est-à-dire de la zone d'étude) approchent parfois 100 µg/l, entre Crainvilliers et Monthureux-sur-Saône, au Sud-Ouest, de la zone d'étude. A l'inverse, des minima locaux de concentrations (< 20 µg/l) existent vers Lignéville (dans la partie Sud, à l'intérieur de la zone d'étude), et aux alentours à Ville-sur-Illon (SE) et Charmes (NE).

En tout, 473 données de concentrations en As sont disponibles et permettent de donner un histogramme de fréquences (Fig. 6). La moyenne s'établit à 38 µg/l, la médiane à 37 µg/l et le mode à 40 µg/l. Cependant, la distribution ne semble pas unimodale, et un pic de fréquence apparaît aussi autour de 15-20 µg/l (Fig. 6). Ainsi, les eaux des grès mesurées dans cette étude sont très peu différentes de la moyenne de celles intégrées dans la base de données.

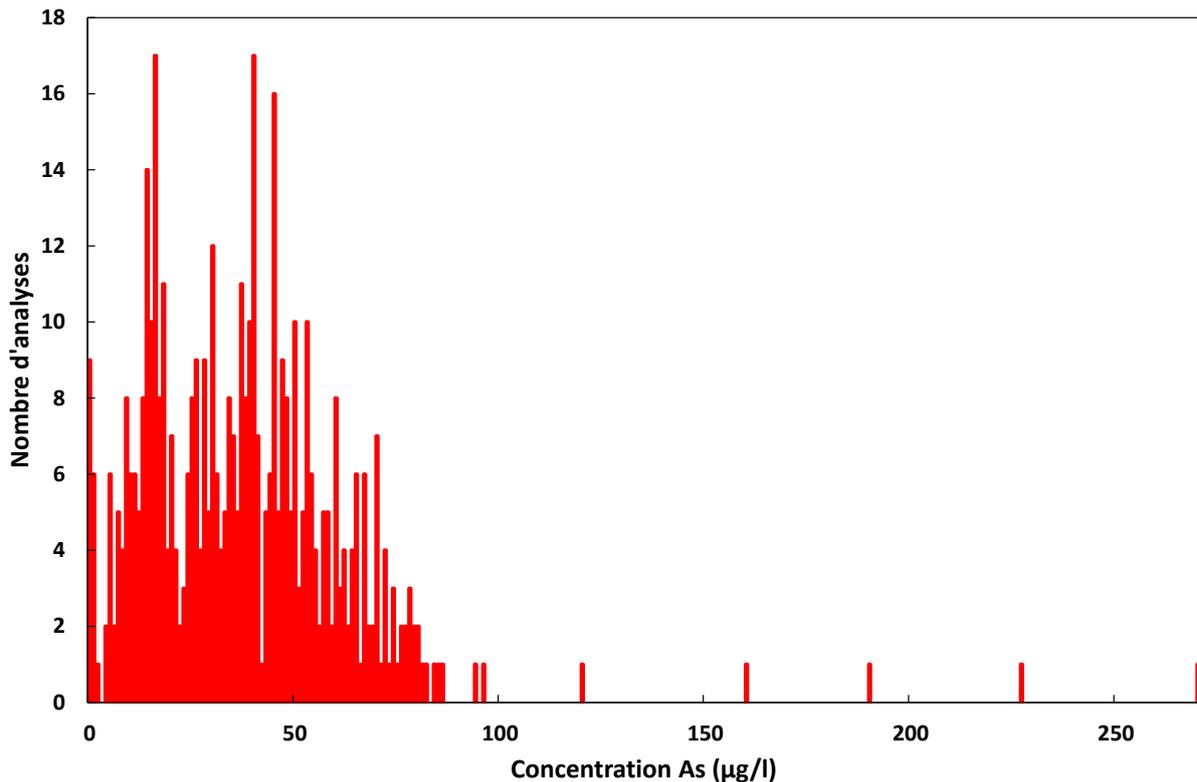


Figure 6 : Histogramme de fréquences pour les données de concentrations en As tirées de la base de données des GTI. Il est à noter que les concentrations « rondes » (dernier chiffre en 0 ou 5) apparaissent sur-représentées, résultant possiblement du nombre important de résultats d'analyses anciennes, mettant en œuvre des techniques analytiques moins précises qu'actuellement. Ceci peut expliquer que le mode tombe sur une valeur « ronde » (10 µg/l).

### 3.2.2. Les eaux des calcaires du Muschelkalk

Les deux eaux associées aux calcaires du Muschelkalk ont des faciès bien distincts l'une de l'autre. L'eau thermique de Contrexéville (n° 13) (Great Source®) est nettement sulfatée calcique, avec une forte minéralisation (TDS de 7264 mg/l). A l'inverse, l'eau du captage de Le Bon Pré (n° 14), bi-carbonatée calcique, avec une légère tendance magnésienne (Fig. 3) présente une minéralisation beaucoup plus faible (TDS de 663 mg/l). Par bien des côtés l'eau de Le Bon Pré (n° 14) rappelle celle du piézomètre de Relanges (n° 7). En témoigne le fait que ces deux eaux ont des concentrations élevées en Ba (Tab. 2). Il est également à noter que cette eau est, de toutes, celle qui présente les teneurs les plus élevées en nitrates, à hauteur de 17 mg/l, (Tab. 2), qui proviennent dans presque tous les cas des fertilisants agricoles. A l'inverse, aucune de ces deux eaux ne contient d'As (Tab. 2), au contraire de celles de la nappe des GTI (voir paragraphe précédent).

Le diagramme portant les teneurs en ions sulfates en fonction de celles en ions chlorures (Fig. 7) montre que l'enrichissement en sels minéraux des eaux de la Great Source® (n° 13) provient des sulfates de calcium (gypse, anhydrite?), à partir d'une eau peu chargée de type eau de pluie, ainsi que le suggéraient les études géologiques et hydrologiques, au contraire des eaux les plus minéralisées de la nappe des GTI clairement influencées par les saumures triasiques.

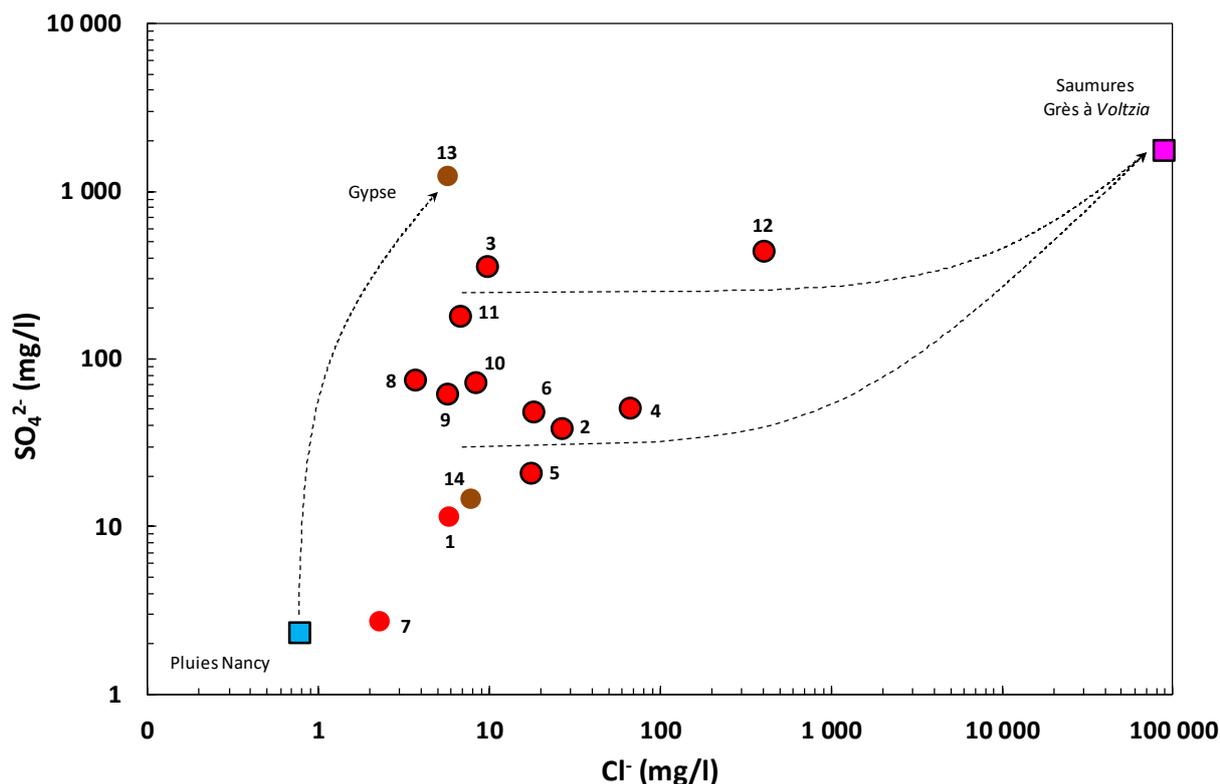


Figure 7 : Diagramme reportant les teneurs en  $SO_4^{2-}$  en fonction de celles en  $Cl^-$  pour les eaux échantillonnées. Même légende que pour la Figure 3. Les données des eaux de pluie de la région de Nancy sont de Brenot et al. (2007).

L'eau de Le Bon Pré (n° 14) pourrait de prime abord être considérée comme un stade moins minéralisée, mais obéissant au même processus que la Great Source® de Contrexéville (n° 13). Or, ceci est contredit par la Figure 7 : il ne semble pas que Le Bon Pré (n° 14) s'inscrive dans le même schéma évolutif. Pour autant, il ne semble pas que cette signature soit due (au moins de façon univoque) à la contamination par des eaux de surface et/ou sub-surface mise en évidence par la présence de nitrates (Tab. 2).

De la même façon que pour la nappe des GTI, la base de données qualité comprend aussi plusieurs eaux des calcaires du Muschelkalk liées au gîte hydrominéral « B ». Les données disponibles ne démontrent pas de façon univoque que les caractéristiques géochimiques de l'eau de Le Bon Pré (n° 14) dépendent de cette contamination. Le diagramme de Piper (Fig. 8) montre une évolution entre un faciès sulfaté calcique, représenté par l'eau de la Great Source® (n° 13), et un faciès bicarbonaté calcique (à tendance magnésienne plus ou moins forte), représenté par celle de Le Bon Pré (n° 14). Ainsi, il apparaît que les eaux des calcaires du Muschelkalk sont probablement très diverses d'un point de vue géochimique, même en l'absence de contamination par des eaux de surface et/ou sub-surface. Le seul point commun entre toutes les eaux des calcaires du Muschelkalk est la pauvreté relative en éléments alcalins et en chlorures (Fig. 8).

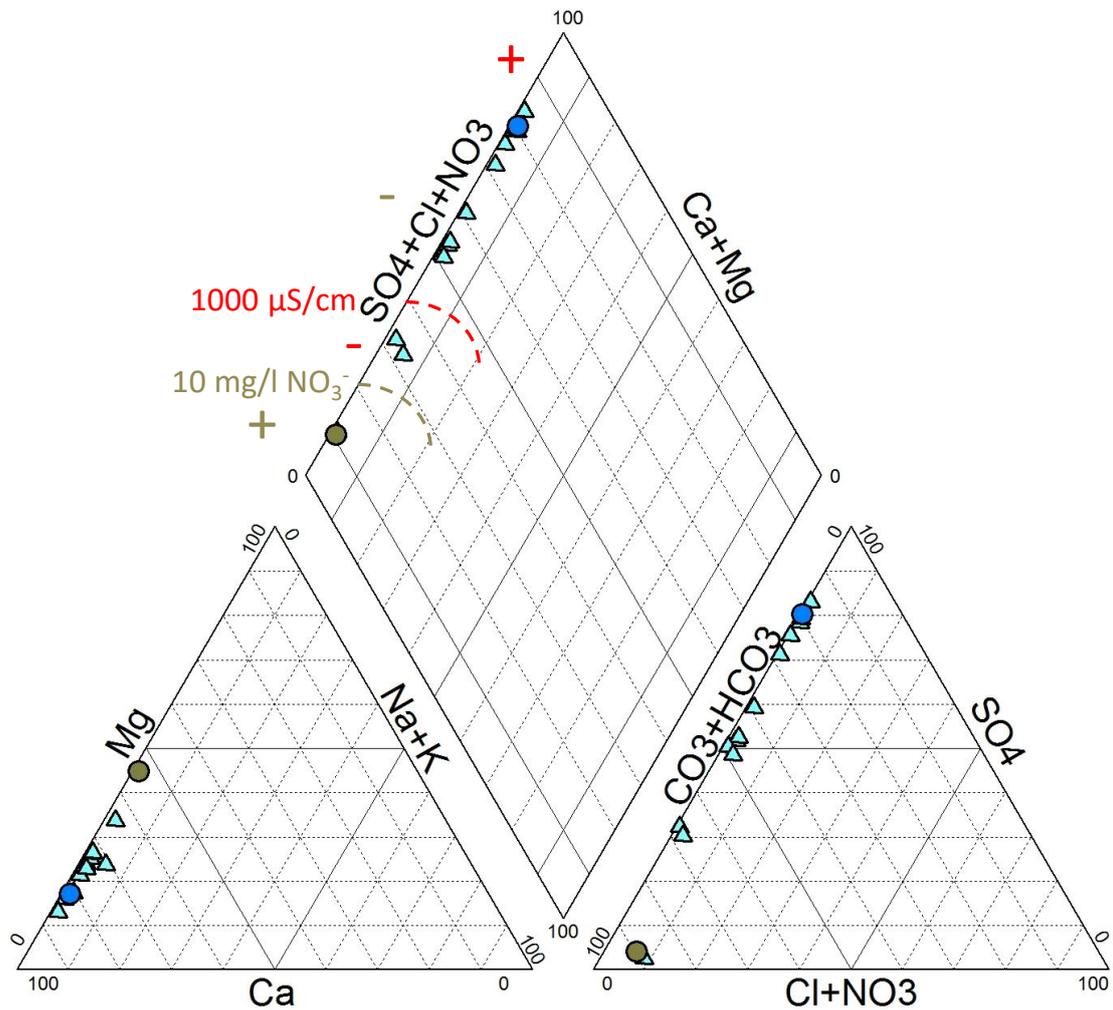


Figure 8 : Diagramme de Piper pour les eaux du Muschelkalk (moyenne des analyses disponibles pour chaque point de la base de données). Triangles bleus : eaux de la base de données qualité ; disque bleu foncé : eau de la Great Source® (n° 13) (cette étude) ; disque brun : eau de Le Bon Pré (n° 14). Deux courbes d'isovaleurs (concentrations en nitrates, conductivité) ont été également reportées.

### 3.3. TRACAGE MULTI-ISOTOPIQUE

Pour les eaux prélevées, les isotopes de la molécule d'eau (O et H), ainsi que les isotopes de Sr, B et Li ont été analysés. Par ailleurs, 10 eaux ont fait l'objet de mesures des isotopes de l'oxygène et du soufre des sulfates. Les résultats sont reportés ci-dessous (Tab. 3).

Sample	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta\text{D}$	$\delta^{34}\text{S}$ sulfates	$\delta^{18}\text{O}$ sulfates	B ( $\mu\text{g/l}$ )	$\delta^{11}\text{B}$	Li ( $\mu\text{g/l}$ )	$\delta^7\text{Li}$	Sr ( $\mu\text{g/l}$ )	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$
1 Etival-Clairefontaine	-8.3	-57.7	n.d.	n.d.	3.5	17.51 (11)	2.5	0.8	19	0.711234 (09)
2 Saint-Genest	-8.9	-62.8	n.d.	n.d.	19.4	12.45 (12)	32.8	5.2	177	0.711492 (06)
3 Rehaincourt	-8.0	-55.4	n.d.	n.d.	46.3	0.94 (18)	22.9	13.1	761	0.708191 (06)
4 Poussay - Val d'Arol	-9.8	-70.3	n.d.	n.d.	159.0	13.30 (14)	277.0	5.1	481	0.712710 (06)
5 Mirecourt	-9.3	-65.6	10.2	7.6	22.5	21.43 (04)	109.0	3.9	239	0.712959 (09)
6 Valfroicourt	-8.5	-58.4	14.7	9.4	84.1	-3.48 (06)	151.0	4.8	433	0.713064 (09)
7 Relanges	-8.6	-58.8	10.1	6.6	9.8	-16.08 (09)	11.8	0.8	36	0.713216 (09)
8 Vittel	-8.5	-58.3	15.2	10.1	33.3	-6.92 (03)	77.9	2.5	626	0.711662 (09)
9 Frênes	-8.4	-57.7	14.6	9.1	43.4	1.32 (05)	86.6	4.2	523	0.712031 (08)
10 Suriauville	-8.4	-57.9	12.1	8.8	66.1	-0.47 (05)	99.3	5.1	569	0.712638 (10)
11 Bulgnéville	-8.7	-60.3	16.9	11.0	52.1	-4.56 (06)	128.0	3.8	1240	0.712224 (09)
12 Norroy	-9.3	-66.2	15.4	8.3	1171.0	-2.71 (05)	1768.0	6.5	3455	0.713079 (08)
13 Contrex Great Source	-8.1	-55.7	18.8	14.6	295.0	-5.28 (06)	101.0	7.5	4983	0.708866 (09)
14 Le Bon Pré	-8.2	-55.9	-4.3	3.6	9.3	-9.38 (04)	14.2	-0.4	63	0.710133 (07)
15 Illoud	-7.8	-53.1	n.d.	n.d.	4.1	15.87 (16)	0.5	5.6	77	0.707834 (08)

Tableau 3 : Données isotopiques pour les eaux échantillonnées. Les incertitudes non explicitement reportées sont estimées à 0.1‰ pour  $\delta^{18}\text{O}$ , 0.8‰ pour  $\delta\text{D}$ , 0.3‰ pour les données sur les sulfates, et à 0.5‰ pour  $\delta^7\text{Li}$  (reproductibilité,  $2\sigma$ ). Les concentrations ont été obtenues selon le même protocole analytique que les autres éléments en traces.

#### 3.3.1. Les isotopes de la molécule d'eau

Les isotopes de la molécule d'eau permettent une première estimation de l'époque à laquelle s'est produite la recharge. Si depuis la recharge, l'eau souterraine n'a pas subi de processus d'échanges à haute température ni d'évaporation, alors les compositions isotopiques, couplées dans un diagramme  $\delta\text{D}$  vs.  $\delta^{18}\text{O}$  doivent se situer au voisinage de la droite des précipitations océaniques mondiales définie par Craig (1961) :  $\delta\text{D} = 8x\delta^{18}\text{O}+10$ . En contexte froid (glaciaire), les eaux sont plus pauvres en isotopes lourds et les compositions plus négatives qu'en période interglaciaire.

Les données reportées sur la Figure 9 montrent que les points suivent une tendance linéaire, et se situent au voisinage de la droite météoritique de Craig. Les données obtenues sur les pluies participant à la recharge des nappes aux sites d'Orléans et de Thonon-les-Bains, sur des périodes respectives de 6 et 5 ans, ont été également reportées (aucune donnée n'est disponible pour le NE de la France). On peut remarquer que la plupart des eaux se regroupent autour d'une valeur moyenne de  $\delta^{18}\text{O}$  de -8.5‰ avec un  $\delta\text{D}$  proche de -60‰. L'eau du piézomètre de Relanges (n° 7) figure dans ce groupe, indiquant que de telles valeurs sont probablement caractéristiques de la recharge actuelle en climat interglaciaire. On notera également que les deux eaux du Muschelkalk, si elles restent globalement proches de celles de la nappe des GTI, sont légèrement moins appauvries en isotopes lourds. Par contre, les eaux de Norroy (n° 12) et Mirecourt (n° 5) ont des compositions nettement plus appauvries, suggérant une recharge plus ancienne de la nappe, peut-être pendant la dernière glaciation, ce qui serait en bon accord avec les paramètres hydrologiques.

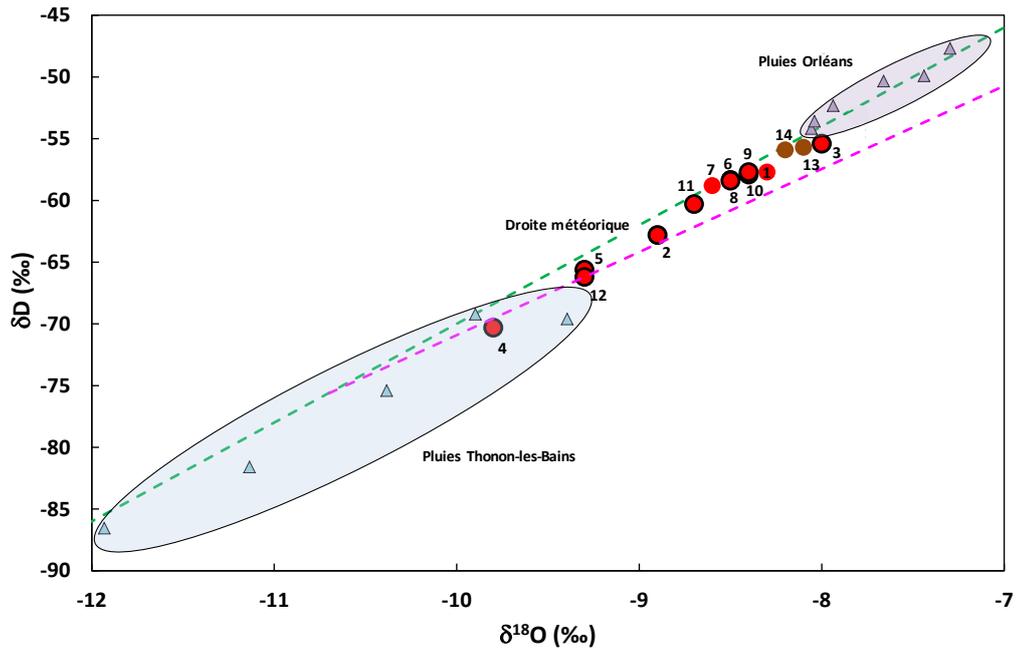


Figure 9 : Diagramme  $\delta D$  vs.  $\delta^{18}O$  pour les eaux étudiées. Même légende que pour la Figure 2. La droite rose figure l'influence des saumures des grès. Des explications plus détaillées sont données dans le texte.

De surcroît, l'eau de Norroy (n° 12) s'éloigne quelque peu de la droite de Craig (Fig. 9). Les saumures des grès à *Voltzia* ont été mesurées à  $-2.1\text{‰}$  pour  $\delta^{18}O$  et  $-17.8\text{‰}$  pour  $\delta D$  (Rebeix et al., 2011). L'intersection de la droite joignant les points des saumures et celle de l'eau de Norroy (n° 12) (en rose sur la Figure 9) avec la droite de Craig donne un  $\delta^{18}O$  de  $-10.7\text{‰}$  et un  $\delta D$  de  $-75.7\text{‰}$ . Ceci suggère que les compositions isotopiques en oxygène et hydrogène de certaines eaux qui subissent l'influence des saumures triasiques (Norroy, mais aussi Poussay, Mirecourt et Valfroicourt ; Fig. 4) sont supérieures à ce qu'elles devraient être si elles n'enregistraient que l'effet des alternances climatiques.

### 3.3.2. Les isotopes du soufre

Les isotopes du soufre et de l'oxygène, mesurés sur les sulfates dissous de 10 des eaux échantillonnées (Tab. 3). La Figure 10 montre clairement l'influence des saumures triasiques pour l'eau de Norroy (n° 12) qui est la plus concentrée des eaux étudiées. Les autres eaux souterraines portant des signatures isotopiques du soufre très largement positives semblent plutôt marquer l'influence d'eaux du Muschelkalk isotopiquement (pour les sulfates dissous) similaires ou comparables à celle de la Great Source® de Contrexéville (n° 13) (flèche brune sur la Figure 10). Cette signature typique a pour origine de sulfates évaporitiques (gypse) qui sont présents dans l'aquifère du Muschelkalk. Un argument indirect en faveur de l'hypothèse d'une influence des eaux du Muschelkalk est que certaines eaux de la nappe des GTI contiennent des nitrates (6 - 10 mg/l), d'origine anthropique très probable : Etival-Clairefontaine (n° 1) dans la partie libre de l'aquifère, mais aussi Rehaicourt (n° 3) dans sa zone confinée (Tab. 2).

L'eau de Le Bon Pré (n° 14), dans l'aquifère du Muschelkalk, montre elle aussi des teneurs non négligeables en nitrates (Tab. 2), mais également des signatures isotopiques en oxygène et en soufre beaucoup plus basses, qui peuvent être attribuées à l'effet d'un processus d'oxydation inorganique de sulfures (Berner, 1971) (Fig. 10). Ceci indique l'existence de processus d'interaction avec les eaux de surface et/ou sub-surface.

Enfin, les eaux de la nappe des GTI montrant des signatures isotopiques du soufre autour de  $+10\text{‰}$  se placent sur la Figure 10 très près du domaine de la croûte continentale à l'affleurement.

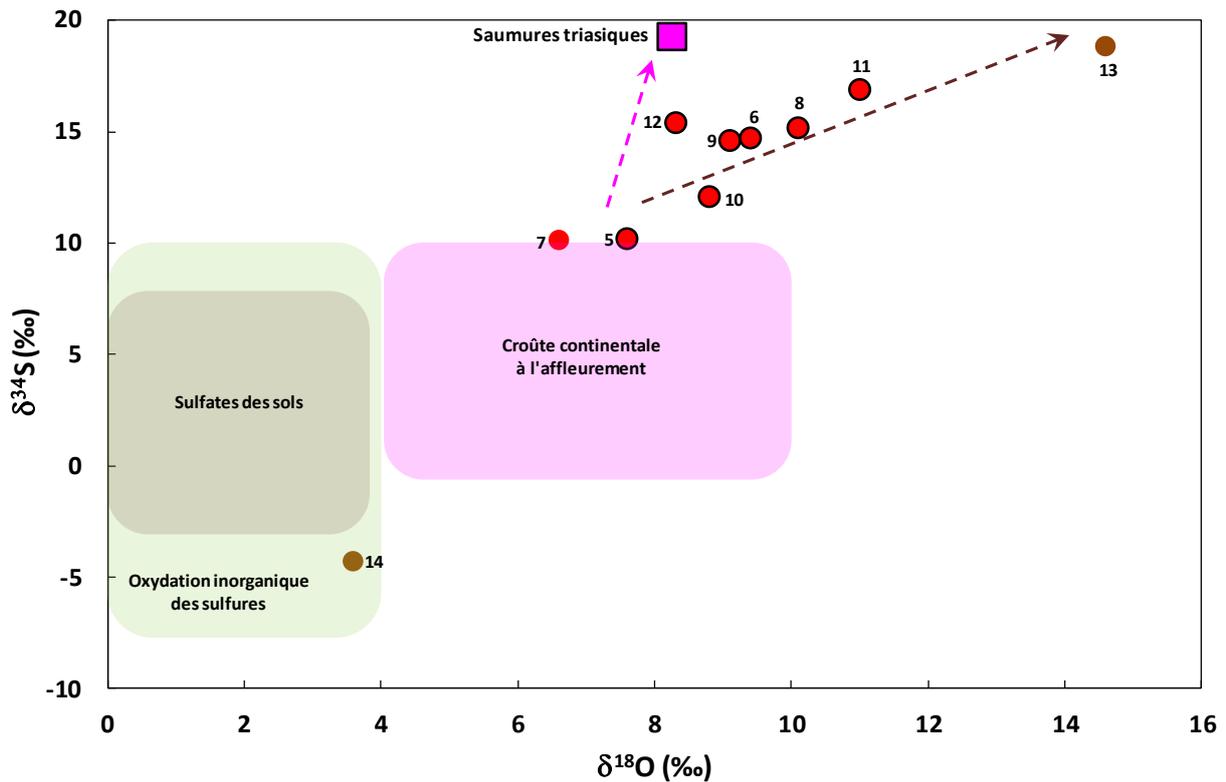


Figure 10 : Diagramme  $\delta^{34}\text{S}$  vs.  $\delta^{18}\text{O}$  pour les sulfates dissous des eaux étudiées. Même légende que pour la Figure 2. Les domaines caractéristiques de l'oxydation des sulfures et des sulfates des sols sont tirés de Krouse et Mayer (2000), tandis que celui de la croûte moyenne à l'affleurement provient de Berner et al. (2002) et Pawellek et al. (2002). La valeur des saumures des grès est tirée de Rebeix et al. (2011).

### 3.3.3. Les isotopes du bore

Les isotopes du bore sont très sensibles aux interactions avec les matériaux argileux, qui enrichissent très nettement les eaux en isotope léger, produisant des  $\delta^{11}\text{B}$  très bas et largement négatifs. C'est ce qu'on observe de façon évidente pour l'eau de recharge du piézomètre de Relanges (n° 7), ainsi que pour les deux eaux de la nappe du Muschelkalk (Fig. 11). Il est toutefois possible que le  $\delta^{11}\text{B}$  de l'eau de Le Bon Pré (n° 14) reflète au moins partiellement une signature anthropique plutôt que celle des argiles. Les engrais minéraux ont en effet des compositions en bore qui varient entre -8‰ et +15‰ (Widory et al., 2004 ; Kloppmann et al., 2005).

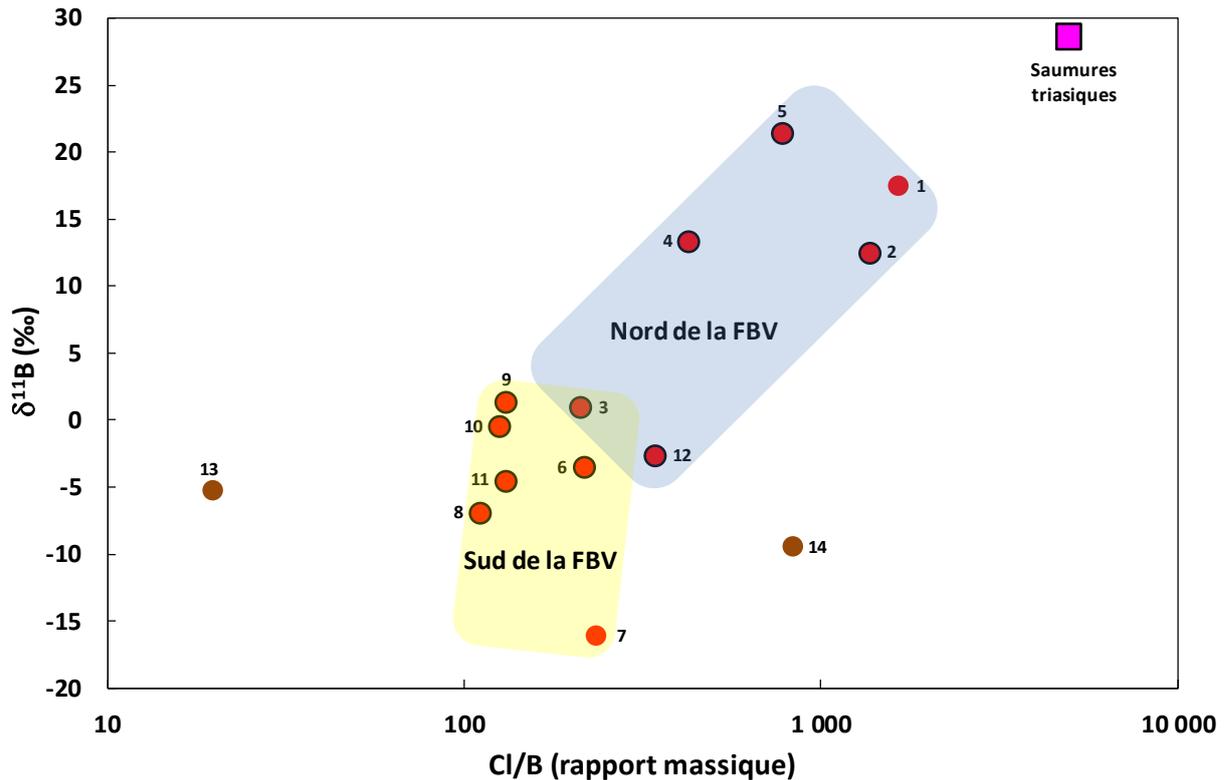


Figure 11 : Diagramme de mélange  $\delta^{11}\text{B}$  en fonction du rapport Cl/B. Même légende que pour la Figure 2. Les teneurs en Cl et B, ainsi que le  $\delta^{11}\text{B}$  des saumures triasiques sont tirés de Millot et al. (2011a). FBV : Faille de Bray-Vittel.

Quatre des six eaux prélevées à l'est de la zone d'étude et au nord de la FBV (Fig. 2) : Saint-Genest (n° 2), Poussay Val d'Arol (n° 4) et Mirecourt (n° 5), présentent des  $\delta^{11}\text{B}$  supérieurs à 10‰ et sont proches de l'eau de recharge correspondante (Etival-Clairefontaine, n° 1) sur le diagramme Cl/B -  $\delta^{11}\text{B}$  (Fig. 11). De telles signatures isotopiques sont clairement au-dessus de celles de la croûte continentale moyenne (Millot et al., 2011b, avec références incluses). L'influence des saumures triasiques issues des grès à *Voltzia* (Fig. 11) ne peut être écartée, même s'il n'existe aucun argument décisif appuyant cette hypothèse.

Par contre, les autres eaux des GTI, à l'ouest de la zone d'étude et au sud de la FBV montrent des  $\delta^{11}\text{B}$  proches ou légèrement inférieurs à 0‰, avec des rapports Cl/B entre 100 and 400 (Tab.2, Tab. 3, Fig. 11), à l'exception de l'eau de recharge de Relanges, n° 7, à la signature en bore beaucoup plus négative (voir plus haut). L'eau de Norroy (n° 12), au nord de la FBV, se situe sur la Figure 11 à proximité de ce domaine. Pour cet échantillon, les isotopes du bore ne permettent pas de mettre en évidence l'influence des saumures issues des grès à *Voltzia*, contrairement aux isotopes du soufre et de l'oxygène des sulfates dissous (voir plus haut).

De même, on aurait été en droit d'attendre une signature isotopique en bore nettement positive pour l'eau de la Great Source® de Contrexéville (n° 13), puisque sa signature géochimique porte l'empreinte de la dissolution d'évaporites de type gypse. L'explication la plus probable pour une signature aussi basse réside dans des processus d'interaction avec des matériaux argileux. En effet, comme indiqué plus haut, les isotopes du bore sont très sensibles aux processus d'adsorption/désorption avec les argiles, ce qui a pour effet d'enrichir l'eau en isotope léger ( $^{10}\text{B}$  isotope in water (Palmer et al., 1987; Pennisi et al., 2006).

Dans le cas des eaux des GTI, ceci suggère que les processus d'interaction avec les matériaux argileux seraient plus importants près du site de Norroy (n° 12) et au sud de la FBV, comme l'indiquent les signatures isotopiques respectives des deux eaux de recharge d'Etival-Clairefontaine (n° 1) et Relanges (n° 7). Pour le cas de l'eau de la Great Source® (n° 13), l'hypothèse d'une interaction avec des matériaux argileux est largement renforcée par le fait que l'aquifère du Muschelkalk comprend plusieurs passées argileuses disseminées dans le calcaire (Fig. 1).

L'eau de Rehaincourt (n° 3) présente une signature isotopique largement moins positive que celles des 4 autres échantillons de la partie Est (Fig. 2). De plus, sa composition isotopique en Sr est elle aussi significativement plus basse par rapport aux 4 autres eaux de cette zone (Tab. 3). Du fait que cet échantillon contient des nitrates, une explication possible serait que cette eau ait subi l'influence de fertilisants minéraux. Il a été démontré (Kloppmann et al., 2005 ; Widory et al., 2005 ; Négrel and Deschamps, 1996) que ces matériaux ont des signatures isotopiques en bore pouvant être très basses (jusqu'à -8‰), ainsi que des rapports isotopiques de Sr plus bas que celui moyen de la croûte continentale à l'affleurement. L'eau de Le Bon Pré (n° 14) provenant de l'aquifère du Muschelkalk contient elle aussi des nitrates en quantité significative (Tab. 2). Sa signature isotopique négative en bore est donc pleinement compatible avec l'influence de fertilisants provenant des eaux de sub-surface.

### 3.3.4. Les isotopes du strontium

Les eaux souterraines de Poussay (n° 4), Mirecourt (n° 5), Valfroicourt (n° 6) et Norroy (n° 12) sont, d'un point de vue géochimique, influencées par les saumures triasiques issues des grès à *Voltzia*, comme le montrent les données obtenues sur les teneurs en halogènes (Fig. 4). Ceci est confirmé par le diagramme de mélange Ca/Sr –  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  (Fig. 12), dans lequel ces quatre points se regroupent clairement autour de celui des saumures triasiques. Pour les 6 eaux restantes appartenant à la zone confinée de l'aquifère des GTI, 5 d'entre elles suivent une tendance plus ou moins linéaire vers un pôle hypothétique caractérisé par un rapport isotopique  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  assez bas et, à l'inverse, une rapport élémentaire Ca/Sr assez élevé (Fig. 12). Ce composant ne peut être liée aux eaux de recharge, qui présentent des rapports Ca/Sr, mais aussi des compositions isotopiques en Sr élevées. De telles signatures portent clairement l'empreinte de l'aquifère siliceux (GTI).

Les eaux souterraines de la nappe sus-jacente du Muschelkalk pourraient constituer un pôle acceptable au vu de leurs compositions isotopiques en Sr (Fig. 12), mais aucune des deux ne présente un rapport élémentaire Ca/Sr susceptible de rendre compte des données observées, la signature géochimique originelle de l'eau de Le Bon Pré (n° 14) pouvant d'ailleurs être partiellement ou totalement oblitérée par la contamination par les eaux de surface/sub-surface.

Cependant, le fait que ces deux rapports soient très différents d'une eau à l'autre peut laisser penser que la gamme de variation du rapport Ca/Sr d'une eau à l'autre de la nappe du Muschelkalk pourrait être très large. Ainsi, une eau ayant un rapport Ca/Sr « intermédiaire » pourrait constituer un pôle adéquat. D'un autre côté, une eau telle que celle de Rehaincourt (n° 3), dont on a vu qu'elle est probablement contaminée par des apports anthropiques (voir plus haut) se caractérise par une composition isotopique du Sr et des teneurs en Ca et Sr qui pourraient en faire également un pôle possible. (Fig. 12).

Du fait des rapports Ca/Sr très différents entre les deux eaux du Muschelkalk, on a donc deux pôles possibles : (i) des eaux de la nappe des GTI dont la signature géochimique et isotopique a été modifiée par l'influence d'apports anthropiques (eau de Rehaincourt) ou bien : (ii) des eaux de la nappe sus-jacente du Muschelkalk avec un rapport Ca/Sr ratio intermédiaire entre celui de la Great Source® et celui de Le Bon Pré (n° 14).

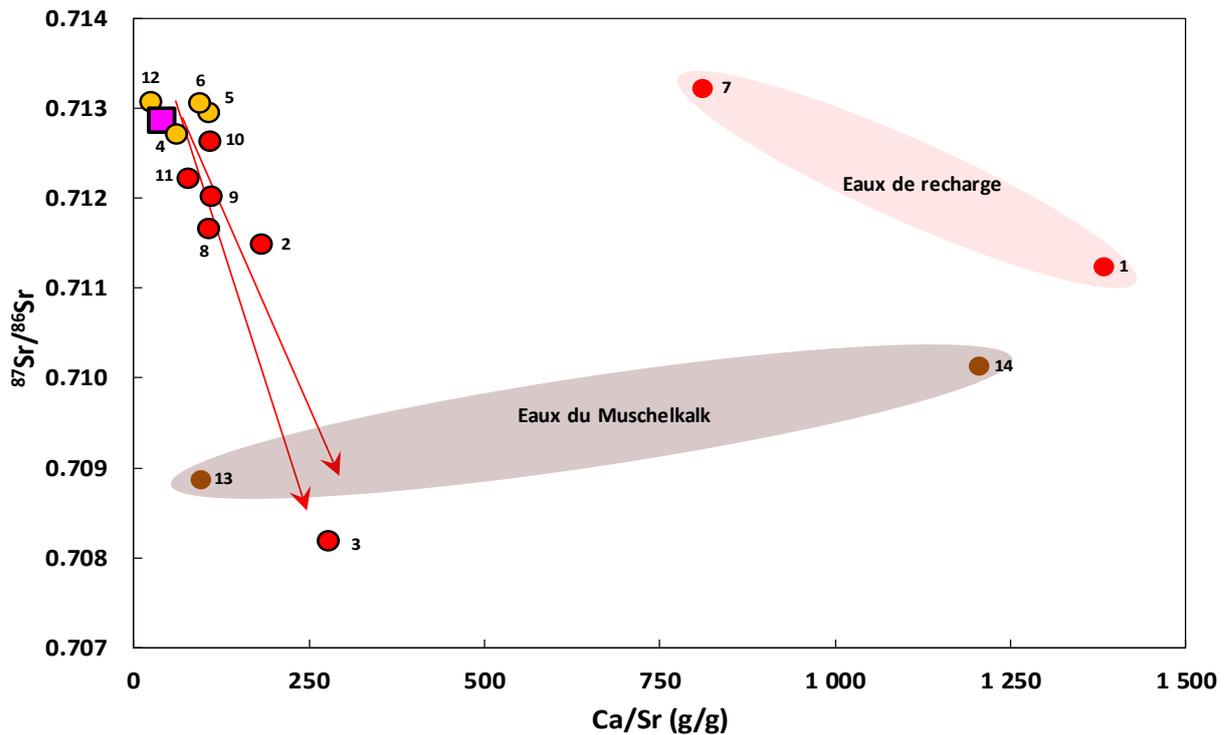


Figure 12 : Diagramme de mélange  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  en fonction de  $\text{Ca}/\text{Sr}$ . Même légende que pour la Figure 2, à l'exception des eaux 4, 5, 6 et 12 qui ont été distinguées des autres eaux de la partie confinée de l'aquifère des GTI par un disque de couleur jaune. Les concentrations la composition isotopique en Sr des saumures triasiques sont tirées de Rebeix et al. (2011).

### 3.3.5. Les isotopes du lithium

Dans les eaux souterraines, le comportement des isotopes du lithium fait encore débat. Il a été toutefois montré que dans certains contextes, les isotopes du lithium peuvent être considérés comme conservatifs lors des interactions eau/roche dans les aquifères (Hogan and Blum, 2003 ; Négrel et al., 2010 ; Millot et al., 2011b ; Meredith et al., 2013) et donc être traceurs des différentes sources. D'un autre côté, il a aussi été montré que les variations de température dans certains systèmes aquifères peuvent générer des fractionnements isotopiques (Millot et Négrel, 2007 ; Millot et al., 2007 ; 2010). Ce fractionnement d'équilibre se produit lors de réactions chimiques ou physiques impliquant une réaction d'équilibre. L'intensité de ce type de fractionnement est directement proportionnelle à la différence de masse entre les deux isotopes et l'amplitude du fractionnement est inversement proportionnelle à la température. Quoiqu'il en soit ici, en faisant l'hypothèse que Sr et Li sont des traceurs isotopiques des sources et qu'aucun processus d'interaction eau/roche n'a conduit à un fractionnement isotopique (surtout pour Li en l'absence de variations importantes de températures dans les aquifères étudiés), le couplage des signatures isotopiques de Sr et Li peut théoriquement permettre de lever l'indétermination (Fig. 13). Deux courbes de mélange peuvent être mises en évidence.

Les eaux de Mirecourt (n° 5), Valfroicourt (n° 6) et Norroy (n° 12), c'est-à-dire trois des quatre eaux qui ne s'alignent pas sur la droite de dilution de l'eau de mer sur la Figure 4, suivent plus ou moins une courbe de mélange. Le premier des deux pôles de ce mélange est représenté par les eaux salines issues des grès à *Voltzia*, alors que le second correspond graphiquement à l'eau de recharge de Relanges (n° 7), laquelle présente une signature isotopique de Li ( $\delta^7\text{Li} = 0.8\text{‰}$ , Tab. 3) similaire à celle de la croûte continentale à l'affleurement. ( $0\text{‰} \pm 2$  ; Teng et al., 2004). De plus,

sa composition isotopique de Sr est conforme à celle typique des matériaux silicatés, tels que les GTI. Il faut noter que l'eau de recharge d'Etival-Clairefontaine (n° 1) a la même signature en Li et également un rapport isotopique en Sr élevé ( $> 0.711$ , Tab. 3), quoique légèrement inférieur à l'eau de Relanges (n° 7). Cette tendance de mélange mise ici en évidence, en bon accord avec la Figure 4, peut constituer un argument en faveur du fait que Li constitue ici un bon traceur des sources et que, dans ce cas, les processus d'interaction eau/roche ne modifient pas de façon significative les signatures isotopiques de Li. Compte tenu des teneurs respectives en ces deux éléments dans chacun des deux pôles, les contributions calculées des saumures demeurent extrêmement faibles ( $< 1\%$ ), en dépit e l'impression qui pourrait être laissée par le graphique (Fig. 13).

Parmi les eaux qui suivent la tendance linéaire mise en évidence sur la Figure 12, les quatre provenant du secteur de Vittel-Contrexéville ainsi que l'eau de Poussay-Val d'Arol (n° 4) dessinent une courbe de mélange sur la Figure 13. Le premier pôle potentiel serait constitué par les eaux légèrement contaminées par les saumures des grès à *Voltzia* (paragraphe précédent, Fig. 13). Le second correspondrait à l'une des deux eaux de recharge, en l'occurrence celle d'Etival-Clairefontaine (n° 1). Cependant, ceci contredit clairement les informations tirées de la Figure 12. Ainsi, si on conserve l'hypothèse selon laquelle ni les signatures isotopiques de Li, ni les rapports élémentaires Ca/Sr ne sont affectés par les processus d'interaction eau/roche, alors il faut envisager un autre pôle mélange pour rendre compte des données.

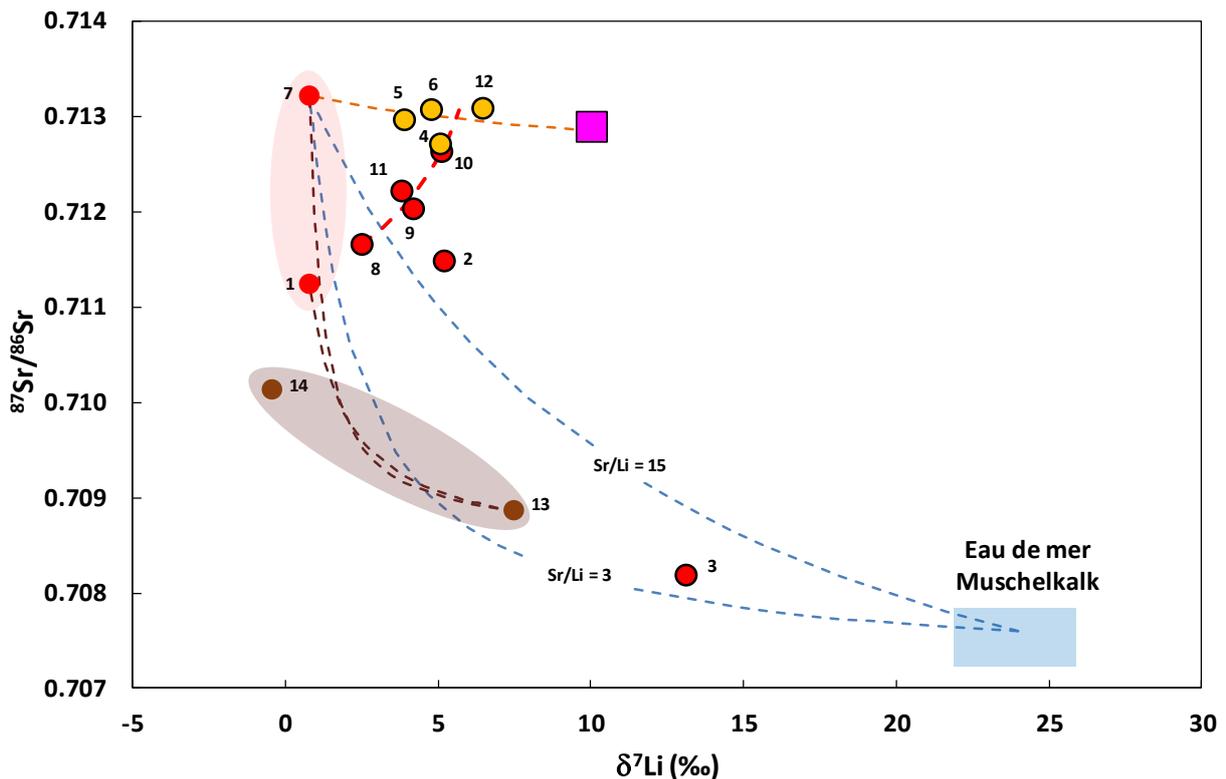


Figure 13 : Diagramme de mélange  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  en fonction de  $\delta^7\text{Li}$ . Même légende que pour la Figure 12. Les données des saumures triasiques sont tirées de Millot et al. (2011a) pour Li et de Rebeix et al. (2011) pour Sr. La courbe de mélange en rouge a été calculée en prenant les caractéristiques de l'eau de Vittel (point n°8) d'une part, et d'autre part une valeur « moyenne » des eaux 4,5,6 and 12 ( $\text{Sr} = 430 \mu\text{g/l}$ ,  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.713$ ;  $\text{Li} = 150 \mu\text{g/l}$ ,  $\delta^7\text{Li} : 5.7\%$ ). En ce qui concerne des courbes bleues, le rapport Sr/Li de 15 correspond à la valeur moyenne de la croûte continentale (Wedepohl, 1995 ; Taylor et Mc Lennan, 1995) et le rapport Sr/Li de 3 à celui de l'eau de Relanges (n° 7). Des explications plus détaillées sont données dans le texte.

Au vu des données des isotopes du soufre (Fig. 10), ce pôle porte l'empreinte partielle des eaux souterraines de la nappe sus-jacente du Muschelkalk. Cependant, si on se base sur les deux échantillons provenant de cet aquifère, un pôle « Muschelkalk » pur n'est pas compatible avec les données (Fig. 13). Il correspondrait plutôt à la résultante d'un mélange entre les eaux de recharge des GTI et des eaux de la nappe du Muschelkalk aux signatures identiques ou proches de celle de la Great Source® (n° 3). Des courbes de mélange simple ont été calculées et dessinées sur la Figure 13 (courbes tiretées en marron). Les données des GTI sont pleinement compatibles avec un mélange entre d'une part des eaux de recharge et/ou météoritiques très légèrement influencées par les saumures triasiques, et d'autre part des eaux mixtes, résultant d'un mélange entre ces mêmes eaux de recharge et/ou météoritiques et des eaux du Muschelkalk (Fig. 13). A l'inverse du premier, les eaux caractéristiques de ce second pôle potentiel n'ont pu être échantillonnées lors de cette étude.

Afin de tenter de contraindre ce composant, des courbes de mélange hypothétiques ont également été tracées entre l'eau de recharge de Relanges (n° 7) et un pôle qui correspondrait à l'eau de mer du Muschelkalk (courbes tiretées bleues, Fig. 13). Sa signature isotopique en Li a été déduite de celle en Sr : Misra et Froelich (2012) ont montré que, durant le Cénozoïque, l'évolution de la composition isotopique en Li de l'océan mondial est corrélée à celle du Sr, du fait de l'influence « couplée » des apports continentaux en ces deux éléments résultant de la dénudation de la croûte à l'affleurement. Or, la composition isotopique en Sr de l'eau de mer au Muschelkalk est bien contrainte (e.g.; Koepnick et al., 1990) : elle s'établit à  $0.7076 \pm 2$ . Malheureusement, aucune donnée isotopique de Li n'est disponible pour les temps triasiques. En faisant l'hypothèse que le « couplage » entre Sr et Li existait au Muschelkalk, on peut en déduire un  $\delta^7\text{Li}$  entre +22 et +26‰. Une valeur de +24‰ a donc été retenue pour les calculs de mélange. De même, aucune donnée n'est disponible pour les teneurs en Sr et Li de l'océan triasique. Les valeurs actuelles ont de ce fait été retenues (7.9 mg/l pour Sr et 0.18 mg/l pour Li), bien qu'il n'y ait pas de preuve que ces concentrations soient restées stables dans le temps.

Deux courbes de mélange distinctes ont été tracées entre ces deux pôles (océan du Muschelkalk et eaux de recharge), la première en utilisant pour le pôle « Relanges » le rapport Sr/Li mesurée réellement sur cette eau (Sr/Li = 3), et la seconde en prenant, toujours pour le pôle « Relanges », un rapport Sr/Li de 15, correspondant à la valeur moyenne de la croûte continentale supérieure (Taylor and Mc Lennan, 1995 ; Wedepohl, 1995). La première courbe, tracée avec Sr/Li = 3, est compatible avec les données observées, alors que ce n'est pas le cas pour la seconde, à tout le moins pour l'eau de Vittel (n°8) (Fig. 13). Un tel rapport Sr/Li, très inférieur à la moyenne de la croûte continentale à l'affleurement, résulte sans doute de l'influence des passées argileuses constitutives de l'aquifère du Muschelkalk, et en contact avec les eaux souterraines (Fig. 1). En effet, les minéraux phyllosilicatés sont le plus souvent plus riches en éléments alcalins que la croûte moyenne.

Cet argument n'est bien évidemment pas valable pour les eaux situées en-dehors de la zone de Vittel-Contrexéville, comme celle de Saint-Genest qui ne se situe d'ailleurs pas sur la courbe de mélange des eaux des GTI (courbe rouge) sur la Figure 13. Une explication possible est que les caractéristiques géochimiques de l'un ou l'autre des deux pôles soient différentes, puisque cette eau a été échantillonnée hors du secteur de Vittel-Contrexéville. Cette explication est évidemment aussi valable pour l'eau de Rehaincourt (n° 3), qui de surcroît présente des caractéristiques particulières (voir plus haut),

Ainsi, il semble bien qu'il y ait des drainances entre les deux nappes, particulièrement pour le forage de Vittel (n° 8). Mais si ces diagrammes de mélange isotopiques (Fig. 12, Fig. 13) permettent en théorie de contraindre la contribution du pôle « Muschelkalk », en d'autres termes d'avoir une idée de l'importance des drainances, il est pour ce faire nécessaire de connaître les caractéristiques des deux pôles, ce qui n'est pas le cas ici. Il apparaît que les paramètres les plus critiques pour contraindre précisément le pôle « Muschelkalk » ne sont pas les signatures isotopiques en Sr et Li, biens qu'elles soient différentes (Fig. 13), mais bien les teneurs en ces éléments, ainsi qu'en Ca (Fig. 12). Ainsi, pour connaître les contributions des eaux des calcaires

du Muschelkalk, il faut et il suffit pratiquement de savoir si l'eau des calcaires du Muschelkalk impactant celles des GTI est fortement minéralisée ou non ! Par ailleurs, les résultats des calculs, ainsi que les données géochimiques et isotopiques n'indiquent aucun processus de drainance au niveau des deux doublets. D'une part, l'eau de la Great Source® (n° 13) ne semble pas être a priori le pôle « Muschelkalk » et, de toute façon, si tel était quand même le cas, l'eau de Frênes (n° 9) n'est pas la plus impactée parmi celle des GTI. D'autre part, aucune contamination « anthropique » n'est visible dans l'eau de Suriauville (n° 10), ce qui ne plaide pas en faveur d'apports de l'eau de Le Bon Pré (n° 14). Les circulations d'eaux induisant les drainances (qui semblent bel et bien exister) sont sans doute d'une plus grande plus complexité.

### 3.3.6. Quantification de la contribution des eaux du Muschelkalk

Il est également possible, afin de quantifier la contribution des eaux issues des calcaires du Muschelkalk, de se baser sur les teneurs en As, à tout le moins pour les eaux du secteur de Mirecourt-Vittel-Contrexéville. On sait que les teneurs mesurées dans les eaux des GTI constituent une préoccupation importante, alors qu'il est quasiment absent dans les eaux du Muschelkalk (voir plus haut). D'autre part, les mesures en As sont très nombreuses dans la base de données qualité des eaux souterraines du secteur étudié et des environs proches, non seulement pour les eaux des GTI, mais également pour celles des calcaires du Muschelkalk. La différence entre les teneurs dans les deux types d'eaux est visible sur la Figure 14.

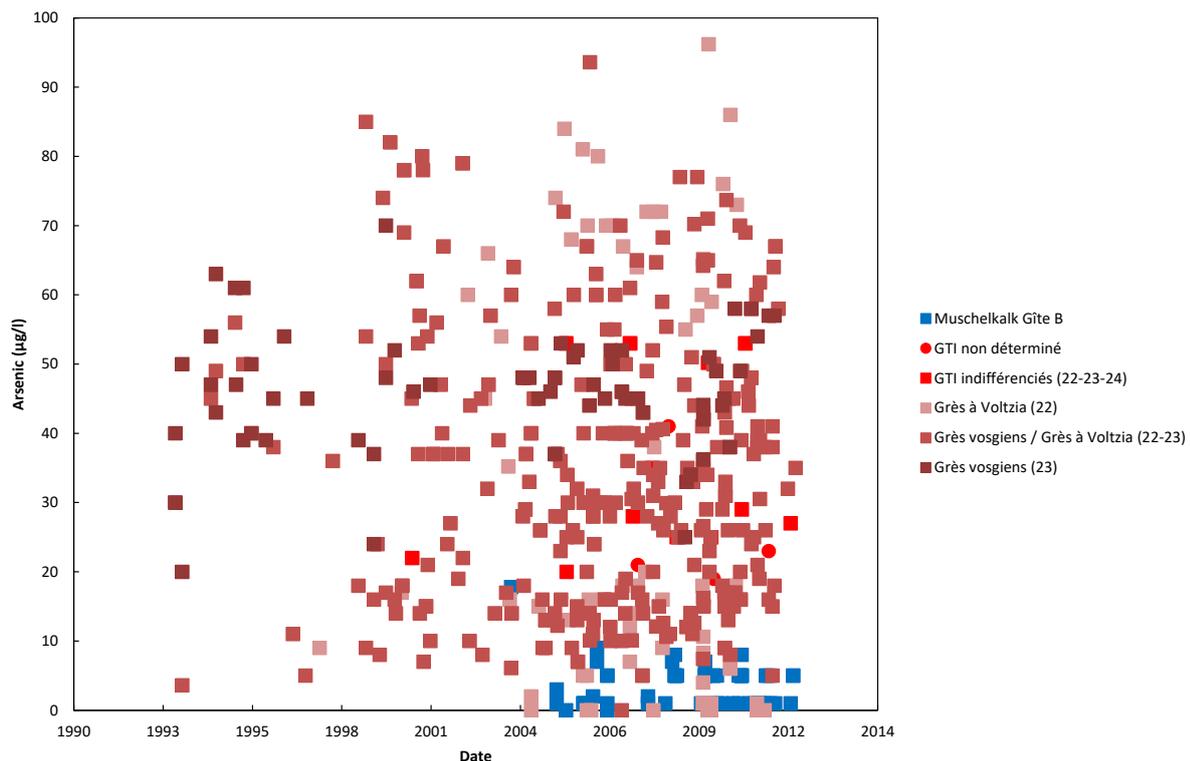


Figure 14 : Concentrations mesurées en As en fonction de la date d'analyse pour les eaux des GTI et pour celles des calcaires du Muschelkalk (gîte B).

L'existence de points où les teneurs en As sont inférieures à 20 µg/l à l'intérieur de la zone étudiée (voir plus haut) peut être rapprochée de la répartition grossièrement bimodale des concentrations en As dans les eaux de la région (Fig. 5). D'une façon générale, les points situés au Nord de la faille de Vittel présentent des teneurs assez stables : la moyenne sur 8 eaux, incluant les

moyennes sur 7 points de la base de données qualité dont Norroy (n° 12) et Valfroicourt (n° 6) (situé au Sud de la faille, mais présentant l'évidence d'absence de drainances ; Fig. 12, Fig. 13), ainsi que l'analyse unique du point de Mirecourt (n° 5), s'établit à 40 µg/l. Cette valeur est celle du mode principal (Fig. 5) et peut au moins à titre d'hypothèse être considérée comme la valeur moyenne du fonds géochimique pour la zone d'étude. Les moyennes des points de la base sont reportées ci-dessous et peuvent être comparées advenant le cas aux mesures effectuées dans cette étude :

03045X0020/F (Poussay)	41 ± 4 µg/l
03045X0062/F3	52 ± 7 µg/l
03038X0019/F2	38 ± 5 µg/l
03038X0037/F	48 ± 2 µg/l
03383X0094	31 ± 8 µg/l
03382X0081/F2 (Norroy)	37 ± 6 µg/l
03384X0039/F (Valfroicourt)	37 ± 2 µg/l
03038X0036/F2 (Mirecourt)	36 µg/l

Au Sud de la faille de Vittel, là où les drainances peuvent se manifester (Fig. 12, Fig. 13), 10 points d'analyse sont disponibles. Les teneurs mesurées sont plus dispersées, de 18 à 42 µg/l. Il est très important de noter que les valeurs les plus hautes au Sud de la faille coïncident parfaitement avec la valeur moyenne des points non affectés par les drainances. Dans cette hypothèse, la faille de Vittel jouerait d'un point de vue géométrique un rôle majeur pour l'existence et l'importance des processus de drainance. Les moyennes des points au Sud de la faille sont (à comparer encore une fois avec les résultats de la présente étude) :

03383X0042/VII	18 ± 3 µg/l
03382X0069/F2	29 ± 2 µg/l
03383X0051	33 ± 18 µg/l
03383X0052/III (Vittel)	27 ± 3 µg/l
03382X0018/F2	27 ± 2 µg/l
03382X0008/3 (Frênes)	25 ± 2 µg/l
03382X0043/F2	34 ± 2 µg/l
03382X0109/F4 (Suriauville)	37 ± 2 µg/l
03381X0008/F (Bulgnéville)	32 ± 3 µg/l
03381X0062/F2	41 ± 21 µg/l

Ceci posé, afin maintenant de calculer les taux de drainance, il faut encore déterminer les teneurs en As des eaux des calcaires du Muschelkalk (Gîte B) qui, pour faibles qu'elles soient, ne sont pas toujours nulles. C'est le cas de toutes les teneurs (13 eaux) reportées dans la base de données, à l'exception du point 03383X0202/SCE (17.8 µg/l). Les mesures effectuées au cours

de celle étude, avec d'autres méthodes analytiques plus précises, donnent des teneurs très faibles, mais sur un petit nombre de points (2). Ainsi trois moyennes différentes ont été calculées :

Moyenne (13 points)	$4 \pm 3 \mu\text{g/l}$
Moyenne (12 points, 03383X0202/SCE exclu)	$3 \pm 3 \mu\text{g/l}$
Moyenne (2 points, cette étude)	$0.4 \pm 0.2 \mu\text{g/l}$

Différents calculs de drainance ont été effectués, en prenant chacune des trois moyennes du Muschelkalk avec les écarts-types associés, et en tenant aussi compte à chaque fois des écarts-types sur les teneurs moyennes en As des eaux des GTI au Sud de la faille. L'incertitude sur la valeur du fond géochimique en As dans les eaux des GTI est très difficile à déterminer, et n'a pas été prise en compte. Ainsi 27 calculs ont été effectués pour chaque point des GTI, l'incertitude sur les taux calculés étant simplement l'écart-type sur les 27 résultats obtenus. Les résultats sont les pourcentages des eaux du Muschelkalk :

03383X0042/VII	$59 \pm 8 \%$
03382X0069/F2	$29 \pm 5 \%$
03383X0051	$29 \pm 29 \%$
03383X0052/III (Vittel)	$35 \pm 7 \%$
03382X0018/F2	$35 \pm 5 \%$
03382X0008/3 (Frênes)	$40 \pm 5 \%$
03382X0043/F2	$16 \pm 5 \%$
03382X0109/F4 (Suriauville)	$1 \pm 1 \%$
03381X0008/F (Bulgnéville)	$21 \pm 7 \%$
03381X0062/F2	$18 \pm 26 \%$

Deux points portent une incertitude très importante. Dans les deux cas, celle-ci est due à l'incertitude importante sur les concentrations des eaux des GTI (l'effet de l'incertitude sur le pôle Muschelkalk est très secondaire). Les pourcentages de drainances sont reportés sur la carte ci-dessous (Fig. 15).

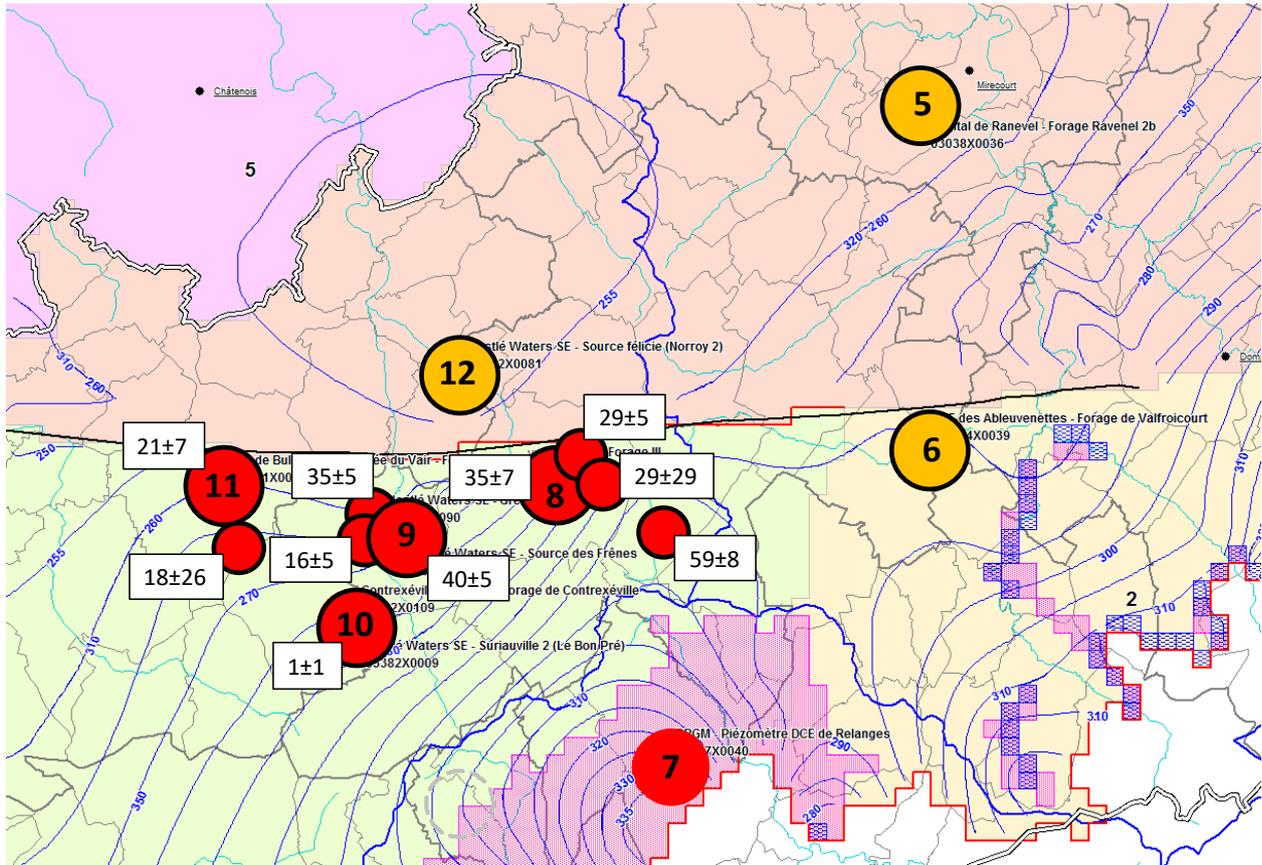


Figure 15 : Carte géographique montrant les isopièzes ainsi que les pourcentages de drainance calculés pour 5 des eaux de cette étude et 6 appartenant de la base de données (petits disques rouges) situés au Sud de la faille de Vittel. Même légende que pour la Figure 12.

Les taux de drainance les plus élevés se retrouvent près de la faille de Vittel (FBV), le maximum (59±8 %) étant calculé pour l'eau de Valleroy-le-Sec (BSS 03383X0042/VII), qui est celle située la plus à l'Est du groupe d'eaux situées juste au Sud de la faille (Fig. 15). Il est intéressant de noter qu'une eau du gîte B du Muschelkalk, géographiquement très proche de Valleroy-le-Sec figure dans la base de données : il s'agit du point 03383X0129/F à Haréville. Cette eau présente des caractéristiques chimiques intermédiaires entre les deux eaux du Muschelkalk analysées dans cette étude. En tous cas, cette eau est beaucoup moins minéralisée que la Great Source® (n° 13), ce qui pourrait conforter l'hypothèse de drainances importantes (voir plus haut). Les concentrations moyennes des éléments majeurs de l'eau d'Haréville sont reportées ci-dessous (à comparer avec celles de Le Bon Pré et Great Source®, Tab. 2).

Ca :	204±12 mg/l	(13 mesures)
Mg :	46±1 mg/l	(13 mesures)
Na :	4.3±0.2 mg/l	(22 mesures)
K :	1.6±0.2 mg/l	(13 mesures)
HCO <sub>3</sub> :	405±38 mg/l	(25 mesures)
SO <sub>4</sub> :	337±27	(25 mesures)
Cl :	5.2±1 mg/l	(25 mesures)
Br :	0.08±0.04 mg/l	(2 mesures)
F :	0.17±0.04 mg/l	(14 mesures)

De plus, cette eau ne contient pas significativement de nitrates (25 mesures). Par contre, on y retrouverait un peu d'As (de 1 à 5 µg/l sur 4 mesures), ce point restant peut-être à confirmer.

### 3.3.7. Les isotopes du Carbone ( $\delta^{13}\text{C}$ , activités $^{14}\text{C}$ )

Les isotopes stables du carbone ( $^{13}\text{C}$  et  $^{12}\text{C}$ ), ainsi que les activités en  $^{14}\text{C}$  et les âges calculés sont reportés dans le Tableau 4.

Sample	Formation	$\delta^{13}\text{C}$	Act. $^{14}\text{C}$ pCM	Age $^{14}\text{C}$ BP conv.	Pearson	Fontes / Garnier	Evans	Eichinger
1 Etival-Clairefontaine	GTI (libre)	-15.8	60.6	4030	1795	3835	1770	0
2 Saint-Genest	GTI (confiné)	-8.9	17.1	14170	7484	7427	7047	8652
3 Rehaincourt	GTI (confiné)	-14.3	71.2	2730	0	1261	0	0
4 Poussay - Val d'Arol	GTI (confiné)	-13.0	2.4	29910	26799	27722	26573	26514
5 Mirecourt	GTI (confiné)	-14.3	10.7	17950	15299	16649	15165	14367
6 Valfroicourt	GTI (confiné)	-16.4	34.3	8590	6802	8781	6753	4937
7 Relanges	GTI (libre)	-18.9	71.1	2740	1949	4551	1940	0
8 Vittel	GTI (confiné)	-15.6	38.8	7600	5369	7176	5307	3769
9 Frênes	GTI (confiné)	-15.5	37.3	7920	5642	7402	5573	4106
10 Suriauville	GTI (confiné)	-15.5	33.3	8830	6580	8372	6518	5002
11 Bulgnéville	GTI (confiné)	-15.3	24.7	11240	8942	10419	8811	7824
12 Norroy	GTI (confiné)	-10.6	1.1	36490	31630	31678	31266	32249
13 Contrex Great Source	Muschelkalk	-12.5	56.5	4580	431	1434	358	0
14 Le Bon Pré	Muschelkalk	-13.9	83.1	1490	0	0	0	0

*Tableau 4 :  $\delta^{13}\text{C}$ , activités en  $^{14}\text{C}$  activités et âges calculés pour les eaux étudiées. Le carbone inorganique total (CITD) a été directement déduit des teneurs en bicarbonates. Les âges conventionnels ont été calculés avec une activité initiale de 100% de carbone moderne. Les quatre modèles de corrections appliquées (Pearson and Handshaw, 1970; Fontes and Garnier, 1979; Evans et al., 1979; Eichinger, 1983) sont considérés comme les plus appropriés dans le cas de l'aquifère des GTI (Celle-jeanton et al., 2009).*

Les eaux de Poussay (n° 4), Mirecourt (n° 5) et Norroy (n° 12) présentent les activités les plus faibles, qui correspondent aux temps de résidence les plus longs. Ces eaux ont également les compositions isotopiques du carbone (exprimées en  $\delta^{13}\text{C}$ ) les plus "lourdes", au même titre que l'eau de Saint-Genest (n° 2), située hors du secteur de Vittel-Contrexéville (Fig. 16). Les âges corrigés calculés (Tab. 4), correspondant aux temps de résidence des eaux dans leur aquifère, s'établissent autour de 15 000 ans pour Mirecourt (n°5), et 32 000 ans pour Norroy (n° 12). De façon surprenante, l'eau de Poussay (n° 4), échantillonnée à côté de celle de Mirecourt (n° 5) (Fig. 2), donne un âge  $^{14}\text{C}$  entre 26 500 et 27 700 ans, selon le modèle de correction choisi, donc beaucoup plus proche de celui de Norroy (n° 12) que de celui de Mirecourt (n° 5).

Les eaux des GTI situées au Sud de la FBV, ainsi que celle de Saint-Genest (n° 2) ont au contraire des activités en  $^{14}\text{C}$  beaucoup plus élevées. Les âges corrigés sont holocènes, ce qui indique une recharge postérieure à la dernière glaciation. Les eaux des GTI situées dans la partie libre de l'aquifère ont quant à elles des âges très récents voire actuels (Tab. 4). C'est aussi le cas de l'eau de Rehaincourt (n° 3), localisée dans la partie confinée, mais dans ce cas, la contamination de sub-surface mise en évidence (voir plus haut) peut expliquer ce taux important de  $^{14}\text{C}$ . Enfin, les deux eaux du Muschelkalk apparaissent comme des eaux très récentes voire actuelles, comme indiqué par les âges corrigés en  $^{14}\text{C}$  (Tab. 4).

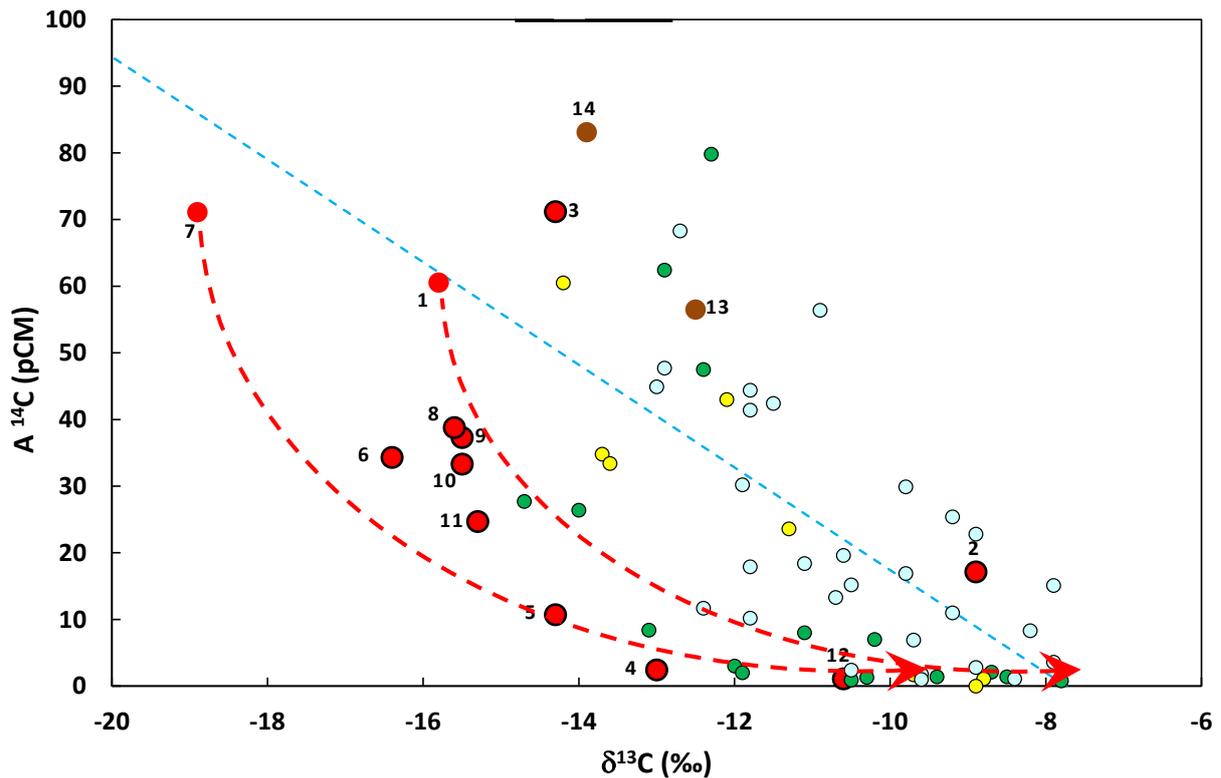


Figure 16 : Activités en  $^{14}\text{C}$  en fonction des compositions isotopiques en carbone pour les eaux étudiées. Même légende que pour la Figure 2. Les données obtenues par Blavoux et Olive (1981) dans la partie Sud de l'aquifère sont figurés par des disques jaunes, et par des disques bleus pour les données de la partie Nord. Les données tirée de Celle-Jeanton et al. (2009) pour la partie Nord sont figurées par des disques verts. La droite tiretée représente la corrélation mise en évidence par Blavoux and Olive. Les deux courbes de mélange en rouge illustrent l'évolution probable des eaux des GTI (Celle-Jeanton et al, 2009; cette étude). De plus amples explications sont données dans le texte.

Blavoux et Olive (1981) ont mis en évidence une corrélation linéaire entre ces deux paramètres (Fig. 16), et concluent à une perte en  $\text{CO}_2$  dissous. Cependant, les données obtenues dans cette étude s'accordent mieux avec une désintégration du  $^{14}\text{C}$  radioactif, concomitamment à des processus d'interaction avec l'aquifère (courbes tiretées rouges sur la Figure 16). Cette explication s'accorde également avec les conclusions de Celle-Jeanton et al. (2009), en dépit du fait que les eaux souterraines sur lesquelles les auteurs ont travaillé proviennent de la partie Nord de l'aquifère, donc sur une zone assez éloignée de celle de la présente étude. Les auteurs expliquent les  $\delta^{13}\text{C}$  des eaux les plus évoluées (c'est-à-dire ayant les activités en  $^{14}\text{C}$  les plus faibles) comme résultant de réactions de dissolution incongruente, accompagnées ou non de processus de mélange en système clos. Les trois eaux qui ne suivent pas le tracé des courbes (Fig. 16) contiennent du  $^3\text{H}$  (Celle-Jeanton et al., 2009), ce qui démontre que ces eaux sont ou très récentes, ou bien ont été contaminées par des eaux actuelles, comme c'est probablement le cas aussi pour l'eau de Rehaincourt (n° 3) qui contient des quantités significatives de nitrates (Tab. 2).

### 3.4. VITESSES D'ÉCOULEMENT

A partir des âges  $^{14}\text{C}$  corrigés, il est possible de déduire des vitesses moyennes d'écoulement pour les eaux des GTI, en fonction de leur distance à la zone de recharge. Cependant, ceci nécessite au préalable de quantifier au mieux et de corriger les effets de drainance des eaux du Muschelkalk, ainsi que l'influence des saumures triasiques du centre du Bassin de Paris, dans la mesure où les eaux étudiées sont des mélanges de ces trois composants.

La contribution des saumures est extrêmement faible (voir plus haut) et peut être considérée comme négligeable. Pour ce qui concerne les eaux de la nappe sus-jacente du Muschelkalk, tout apport de ces eaux aura pour résultat un temps de résidence calculé plus faible, puisque les eaux du Muschelkalk ont des "âges" proches de 0 (Tab. 5), et par conséquent des vitesses d'écoulement surestimées.

Echantillon	Moyenne des âges $^{14}\text{C}$ (a)	Distance à la zone de recharge (km)	Vitesse d'écoulement non corrigée (m/a)	Temps de transit par rapport à la zone de recharge (a)	Vitesse d'écoulement corrigée par rapport à la zone de recharge (m/a)
2 Saint-Genest	7653	15	1.96	5803	2.58
4 Poussay Val d'Arol	26902	20	0.74	24792	0.81
5 Mirecourt	15370	20	1.30	13260	1.51
6 Valfroicourt	6818	14.6	2.14	4708	3.10
8 Vittel	5405	10.3	1.91	3295	3.13
9 Frênes	5681	11.8	2.08	3571	3.30
10 Suriauville	6618	10.6	1.60	4508	2.35
11 Bulgnéville	8999	16.7	1.86	6889	2.42
12 Norroy	31706	40	1.26	29596	1.35
1 Etival-Clairefontaine	1850				
7 Relanges	2110				

*Tableau 5 : Vitesses d'écoulement estimées pour les eaux des GTI (sauf Etival-Clairefontaine et Relanges qui sont considérées comme des eaux de recharge). Les calculs ont été faits avec Etival-Clairefontaine (n° 1) pour les eaux de Saint-Genest (n° 2), et avec Relanges (n° 7) pour les autres, en accord avec les données piézométriques. Les âges moyens correspondent à la moyenne des 4 âges corrigés (Tab. 4). Les vitesses non corrigées correspondent à la distance à la zone de recharge divisée par l'âge moyen, et les vitesses corrigées à la distance à la zone de recharge divisée par le temps de transit (c'est-à-dire en tenant compte du fait que les eaux de recharge ont des âges  $^{14}\text{C}$  ages différents de 0).*

Les vitesses les plus élevées sont calculées pour les eaux au Sud de la FBV. Les vitesses corrigées dépassent 3 m/an pour les eaux de Valfroicourt (n° 6), Vittel (n° 8) et Frênes (n° 9). Cependant, au contraire des eaux de Vittel (n° 8) et Frênes (n° 9), aucune influence des eaux du Muschelkalk n'a été mise en évidence par le traçage multi-isotopique dans l'eau de Valfroicourt (n° 6), qui montre la vitesse d'écoulement la plus élevée de la zone d'étude, entre 2 et 3 m/an selon que la vitesse est corrigée ou non (Tab. 5). Des vitesses de l'ordre de ou supérieures à 2 m/an ont également été trouvées pour Saint-Genest (n° 2), Suriauville (n° 10) et Bulgnéville (n° 11), bien que certaines de ces valeurs puissent être surestimées, notamment dans le cas de Bulgnéville (n° 10) et peut-être aussi pour Suriauville (n° 11) (Fig. 12, Fig. 13). Enfin, les eaux situées au Nord de la FBV ont des vitesses plus faibles, inférieures à 1 m/an pour l'eau de Poussay-Val d'Arol (n° 4).

De telles valeurs sont en bon accord avec celle obtenue par Blavoux et Olive (1981) (1.9 m/an) et proches, quoiqu'un peu inférieures, des vitesses données par Marty et al. (2003). Il est également à noter que pour toutes les eaux des GTI étudiées, les vitesses d'écoulement décroissent lorsque la distance à la zone de recharge augmente (Tab. 5). Ceci indique que les vitesses doivent probablement devenir plus faibles lors de l'écoulement des eaux vers le centre du Bassin de Paris, en bon accord avec les vitesses d'écoulement très faibles (0.05 m/an),

déduites des rapports d'activités de l'uranium, entre la zone d'étude et la zone de transposition du laboratoire de Bure, à la limite Meuse-Haute Marne, 60 km au nord-ouest (Innocent et al., 2015).

Le calcul des vitesses d'écoulement a été également effectué (Tab. 6) en corrigeant de la contribution estimée des eaux du Muschelkalk (Fig. 15). Conformément à ce qu'indiquent les données  $^{14}\text{C}$  pour la Great Source® (n° 13) et Le Bon Pré (n° 14), l'âge des eaux entrantes des calcaires du Muschelkalk a été fixé à 0 (Tab. 4).

Echantillon	Moyenne corrigée des drainances (a)	Vitesse d'écoulement avec correction (m/a)	Temps de transit vs. Relanges (a)	Vitesse d'écoulement vs. Relanges (m/a)
Bulgnéville	11391	1.47	9281	1.80
Suriauville	6685	1.59	4575	2.32
Frênes	9468	1.25	7358	1.60
Vittel	8316	1.24	6206	1.66

*Tableau 6 : Vitesses d'écoulement estimées pour les 4 eaux de la nappe des GTI influencées par les eaux du Muschelkalk, après correction de la contribution de ces dernières.*

Les corrections de drainance font notablement évoluer les vitesses d'écoulement calculées lorsque la contribution des eaux du Muschelkalk est importante, surtout dans le cas de Vittel (n° 8) et Frênes (n° 9). En ce qui concerne des eaux de la nappe des GTI situées au Sud de la faille de Vittel (Suriauville, Bulgnéville, Frênes, Vittel), les corrections de drainance effectuées permettent de calculer des vitesses d'écoulement très convergentes, avec une moyenne de  $1.8 \pm 0.3$  m/an, en tenant compte de « l'âge » de l'eau du piézomètre de Relanges (Tab. 5). Cette valeur est quasiment identique à celle de Blavoux et Olive (1981), mais inférieure à celle de L'eau de Valfroicourt (Tab. 5).

Au Nord de la FBV, les vitesses calculées sont plus faibles, allant de 0.8 m/an à 1.5 m/an (Tab. 5), avec une moyenne de  $1.2 \pm 0.4$  m/an. L'eau de Poussay (n° 4) est celle qui a la vitesse d'écoulement la plus faible, alors qu'à l'inverse c'est celle de Mirecourt (n° 5) qui présente la vitesse la plus élevée. Ainsi, il semble y avoir une hétérogénéité des écoulements dans ce secteur.

Enfin, à l'Est de la région de Vittel-Contrexéville, l'eau de Saint-Genest (n° 2) présente une vitesse d'écoulement de 2.6 m/an (Tab. 5), assez à celles des autres eaux.

## 4. Conclusions et perspectives

### 4.1. L'ORIGINE DES EAUX

L'étude géochimique et isotopique effectuée sur les 10 échantillons d'eau sélectionnés dans la zone du SAGE GTI (région de Vittel – Mirecourt), complétée par les données obtenues, dans le cadre d'un autre projet de recherche, sur une eau proche de Mirecourt (Poussay), a montré que les eaux de la nappe des GTI ont différentes origines, figurées par trois pôles géochimiques distincts. Le premier, dont la contribution est majoritaire est représenté par les eaux météoriques de recharge de la nappe, dont les caractéristiques géochimiques ont pu évoluer plus ou moins en fonction de leur parcours souterrain. Le second est figuré par les saumures triasiques du Centre du Bassin Parisien, sa contribution, quoique quantitativement très faible, étant bien visible dans l'eau de Norroy et à un moindre degré dans celles de Mirecourt et Valfroicourt. Enfin, certaines eaux des GTI montrent l'impact d'un troisième pôle géochimique, représenté par les eaux de la nappe sus-jacente des calcaires du Muschelkalk (gîte B), marquant ainsi l'existence de drainances, notamment dans le cas de l'eau de Vittel.

Cependant, les données obtenues sur les deux eaux des calcaires du Muschelkalk étudiées ici ne permettent pas de contraindre sans ambiguïté les caractéristiques géochimiques et isotopiques de ce troisième pôle et ce pour deux raisons : (i) l'existence de pollutions d'origine anthropique via les eaux de sub-surface pour l'une des deux eaux (Le Bon Pré), pouvant oblitérer au moins partiellement la signature originelle de cette eau, et (ii) les caractéristiques géochimiques et isotopiques très différentes entre ces deux eaux (Great Source® et Le Bon Pré), différence qui ne peut refléter uniquement l'impact des pollutions.

### 4.2. ESSAIS DE QUANTIFICATION DES DRAINANCES

L'existence de drainances entre la nappe des GTI et celles des calcaires du Muschelkalk a pu être mise en évidence par l'apport des données isotopiques, la géochimie des majeurs et des éléments en traces n'ayant pas permis seule de mettre en évidence ces phénomènes. L'utilisation des isotopes de Li et Sr démontre clairement que les eaux du Muschelkalk se mélangent à celles de la nappe des GTI. L'importance de ces drainances est maximale au Sud de la faille de Vittel, au niveau du forage de Frênes. L'effet semble s'estomper quand on s'éloigne de la faille, témoin l'eau du forage de Suriauville.

Des essais de quantification ont été effectués en se basant sur les teneurs en As, élément présent en quantités notables (probablement d'origine géogénique via le socle sous-jacent) dans les eaux de la nappe des GTI, alors que celles des calcaires du Muschelkalk en sont exemptes. La contribution de l'eau des calcaires du Muschelkalk pourrait atteindre 40% pour l'eau de Frênes et même plus de la moitié pour certaines eaux des GTI (non analysées dans cette étude).

### 4.3. VITESSE D'ÉCOULEMENT DE LA NAPPE DES GTI

Les temps de résidence calculés à l'aide de  $^{14}\text{C}$  ont permis de déduire (après corrections des différentes contributions) des vitesses estimées d'écoulement des eaux de la nappe des GTI. A l'Est du périmètre du SAGE, l'eau de Saint-Genest a donné une vitesses d'écoulement de 2.6 m/an. A l'intérieur de la zone du SAGE, les vitesses estimées sont de  $1.8 \pm 0.3$  m/an dans le secteur Ouest, au Sud de la faille de Bray-Vittel. Dans le secteur est de la zone, toujours au Sud de la faille, une eau a donné la vitesse la plus élevée : 3.1 m/an (mais dans ce cas, l'impact de l'âge de l'eau de Relanges sur la vitesse calculée devient très important). Enfin, au Nord de la faille, les vitesses d'écoulement sont en moyenne plus faibles :  $1.2 \pm 0.4$  m/an.

Une conclusion qui découle également de ces résultats est qu'il ne semble pas que les eaux de la nappe des GTI soient stagnantes à l'Ouest du secteur, au Nord de la faille de Vittel (Norroy).

Par ailleurs, les données géochimiques et isotopiques semblent confirmer que la faille de Vittel constitue bien une barrière à l'écoulement des eaux, ainsi que l'avaient pressenti Blavoux et Olive (1981). A ce stade, aucune circulation Sud – Nord traversant cet accident n'a pu être mise en évidence.

#### **4.4. PERSPECTIVES FUTURES**

Il est certain que les essais de quantification reposant uniquement sur les teneurs en As souffrent d'une contrainte insuffisante et ne peuvent être compris que comme une première approche du problème, même si les résultats obtenus de façon totalement indépendante sont parfaitement compatibles avec les données isotopiques. Cependant, il est certainement possible en théorie de « tester » n'importe quelle eau de la nappe des GTI, en d'autres termes de quantifier les contributions des pôles saumures et Muschelkalk, et ainsi de contraindre l'importance des processus de drainance.

Le principal obstacle réside dans la contrainte du pôle Muschelkalk, ce qui implique d'étudier toutes ou au moins une bonne partie des eaux de cette nappe (une douzaine seraient disponibles au vu de la base de données qualité ADES), afin de caractériser au mieux d'un point de vue géochimique et isotopique le pôle contaminant. Dans la mesure où les diagrammes de mélange montrent des courbes bien définies, il est probable que ce pôle puisse être bien contraint d'un point de vue géochimique, et identique pour toutes ou au moins une bonne partie des eaux de la nappe des GTI.

Du point de vue des outils à mettre en œuvre dans toutes les eaux représentatives des pôles ou pouvant caractériser ces derniers, si l'on utilise As pour les calculs, il serait utile de normaliser cet élément à un autre dont le comportement géochimique est a priori semblable : le meilleur candidat serait sans doute le sélénium (Se). Ceci implique la mesure des teneurs en Se. Mais on peut aussi envisager d'utiliser les isotopes de Sr en fonction du rapport Ca/Sr, ce qui revient à mesurer les teneurs et les compositions isotopiques en Sr. Enfin, on peut aussi envisager la mesure des isotopes et des teneurs en Li dans toutes les eaux « pôles » (solution apportant des contraintes maximales).

La détermination précise de ces drainances peut permettre, grâce à l'analyse  $^{14}\text{C}$ , de déterminer les vitesses d'écoulement propres à n'importe quelle eau de la nappe des GTI.

## 5. Bibliographie

**ANTEA** (2001) – Extension de la contamination en arsenic dans la nappe des Grès du Trias Inférieur sous couverture. Rapport ANTEA A023427/A, 11 p.

**Berner R.A.** (1971) Worldwide sulfur pollution of rivers. *Journal of Geophysical Research* 76, p. 6597-6600.

**Berner Z.A., Stüben D., Leosson M.A., Klinge H.** (2002) - S- and O- isotopic character of dissolved sulfate in the cover rock aquifers of a Zechstein salt dome. *Applied Geochemistry* 17, p. 1515-1528.

**Blavoux B., Olive P.** (1981) - Radiocarbon dating of groundwater of the aquifer confined in the lower Triassic sandstones of the Lorraine region, France. *Journal of Hydrology* 54, p. 167-183.

**Brenot A., Carignan J., France-Lanord C., Benoit M.** (2007) - Geological and land use control on  $\delta^{34}\text{S}$  and  $\delta^{18}\text{O}$  of river dissolved sulfate : The Moselle river basin, France. *Chemical Geology* 244, p. 25-41.

**Celle-Jeanton H., Huneau F., Travi Y., Edmunds W.M.** (2009) - Twenty years of groundwater evolution in the Triassic sandstone aquifer of Lorraine: Impacts on baseline water quality. *Applied Geochemistry* 24, p. 1198-1213.

**Craig H.** (1961) - Isotopic variations in meteoritic waters. *Science* 133, p. 1702-1703.

**Eichinger L.** (1983) - A contribution to the interpretation of  $^{14}\text{C}$  groundwater ages considering the example of a partially confined sandstone aquifer. In Stuiver M., Kra R.S. (Eds.) *Proceedings of the 11<sup>th</sup> International  $^{14}\text{C}$  Conference*, Radiocarbon 25, p. 347-356.

**Evans G.V., Otlet R.L., Downing A., Monkhouse R.A., Rae G.** (1979) - Some problems in the interpretation of isotope measurements in United Kingdom aquifers. In *Isotope Hydrology II*, IAEA, Vienne, p. 679-708.

**Fontes J.C., Garnier J.M.** (1979) - Determination of the initial activity of the total dissolved carbon. A review of the existing models and a new approach. *Water Resource Research* 12, p. 399-413.

**Fourniguet G.** (2012) – Bilan sur les forages des gîtes hydrominéraux A et B du secteur de Contrexéville-Vittel (88) – Lorraine. Rapport BRGM/RP-61534-FR, 18 p., 4 ill., 3 ann.

**Hogan J.F., Blum J.D.** (2003) - Boron and lithium isotopes as groundwater tracers: a study at the Fresh Kills Landfill, Staten Island, New York, USA. *Applied Geochemistry* 18, p. 615–627.

**Innocent C., Kloppmann W., Millot R., Vaute L.** (2015) - U isotope systematics of groundwaters from the Triassic aquifer of the northeastern Paris Basin and of the Rhine Graben, France. *Procedia Earth and Planetary Sciences* 13, p. 112-115.

**Kloppmann W., Widory D., Pauwels H., Schomburgk S., Elsass P., Graveline N.** (2005) - Inventaire transfrontalier 2003 de la qualité des eaux souterraines de la vallée du Rhin Supérieur. Etude isotopique (N, B) de l'origine des nitrates. Rapport BRGM/RP-54028-FR, 76 p.

**Koepnick R.B., Denison R.E., Burke W.H., Hetherington E.A., Dahl D.A.** (1990) - Construction of the Triassic and Jurassic portion of the Phanerozoic curve of seawater  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ . *Chemical Geology* 80, p. 327-349.

**Krouse H.R., Mayer B.** (2000) - Sulphur and oxygen isotopes in sulphate, in Cook P.G. and Herczeg A.L. eds., *Environmental Tracers in Subsurface Hydrology*, Kluwer, p. 195-231.

**Marotel C., Minoux G.** (1973) – Données géologiques et hydrogéologiques acquises à la date du 15.10.1973 sur la feuille topographique au 1/50.000 de Vittel (Vosges). Rapport BRGM/73-SGN-322-NES, 28 p., 5 cartes.

**Marotel C., Minoux G.** (1975) – Données géologiques et hydrogéologiques acquises à la date du 30 novembre 1975 sur la feuille topographique au 1/50.000 de Mirecourt (Meurthe-et-Moselle - Vosges). Rapport BRGM/75-SGN-376-LOR, 36 p., 5 cartes.

**Marty B., Dewonck S., France-Lanord C.** (2003) - Geochemical evidence for efficient aquifer isolation over geological timeframes. *Nature* 425, p. 55-58.

**Matray J.-M., Meunier A., Thomas M., Fontes J.-C.** (1989) - Les eaux de formation du Trias et du Dogger du Bassin Parisien : histoire et effets diagénétiques sur les réservoirs. *Bulletin Centre de Recherche d'Exploration et de Production Elf-Aquitaine* 13, p. 483-504.

**Mégnién C. et coll.** (1980) - Synthèse géologique du Bassin de Paris. Mém. BRGM 101, 102, 103.

**Meredith K., Moriguti T., Tomascak P., Hollins S., Nakamura E.** (2013) - The lithium, boron and strontium isotopic systematics of groundwaters from an arid aquifer system : Implications for recharge and weathering processes. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 112, p. 20–31

**Misra S., Froelich P.N.** (2012) - Lithium Isotope History of Cenozoic Seawater : Changes in Silicate Weathering and Reverse Weathering. *Science* 335, p. 818-823.

**Millot R., Négrel P.** (2007) - Multi-isotopic tracing ( $\delta^7\text{Li}$ ,  $\delta^{11}\text{B}$ ,  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ) and chemical geothermometry : evidence from hydro-geothermal systems in France. *Chemical Geology* 244, p. 664–678

**Millot R., Négrel 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* 22, p. 2307–2325

**Millot R., Scaillet B., Sanjuan B.** (2010) - Lithium isotopes in island arc geothermal systems: Guadeloupe, Martinique (French West Indies) and experimental approach. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 74, p. 1852–1871.

**Millot R., Innocent C., Blanc P., Guerrot C. Gaucher E., Négrel P.** (2011a) – Apport de la géochimie isotopique B-U-Li-Th appliquée aux eaux des formations de l'Oxfordien et du Dogger. Rapport final. Rapport BRGM/RP-59480-FR, 57 p., 31 fig., 9 tabl., 1 ann.

**Millot R., Guerrot C., Innocent C., Négrel P., Sanjuan B.** (2011b) Chemical, multi-isotopic (Li-B-Sr-U-H-O) and thermal characterization of Triassic formation waters from the Paris Basin. *Chemical Geology* 283, p. 226-241.

**Minoux G.** (1966) – Observations géologiques et hydrogéologiques complémentaires dans le Bassin des eaux minérales de Vittel (Vosges), campagne de recherche 1964-65. Rapport BRGM/66-SGR-A-042, 107 p., 1 ann.

**Minoux G.** (1967) – Contribution à l'étude de la nappe aquifère de grès du Trias inférieur dans la région de VITTEL – CONTREXÉVILLE – LAMARCHE (Vosges). Inventaire et résultats des campagnes de recherche 1954 – 1966. Suggestions pour la surveillance et le contrôle de la réserve aquifère. Rapport BRGM/67-SGR-A-070, 30 p., 22 pht.

**Négrel P., Deschamps P.** (1996) - Natural and Anthropogenic Budgets of a Small Watershed in the Massif Central (France) : Chemical and Strontium Isotopic Characterization of Water and Sediments. *Aquatic Geochemistry* 2, p. 1-27.

**Négrel P., Millot R., Brenot A., Bertin C.** (2010) - Lithium isotopes as tracers of groundwater circulation in a peat land. *Chemical Geology* 276, p. 119–127

**Palmer M.R., Spivack A.J., Edmond J.M.** (1987) - Temperature and pH controls over isotopic fractionation during adsorption of boron on marine clays. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 51, p. 2319-2323.

**Pawellek F., Frauenstein F., Veizer I.** (2002) - Hydrochemistry and isotope geochemistry of the Upper Danube River. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 66, p. 3839-3854.

**Pearson F.J., Hanshaw B.B.** (1970) - Sources of dissolved carbonate species in groundwater and their effects on carbon-14 dating. In *Isotope Hydrology*, IAEA, Vienne, p. 271-286.

**Pennisi M., Gonfiantini R., Grassi S., Squarci P.** (2006) - The utilization of boron and strontium isotopes for the assessment of boron contamination of the Cecina River alluvial aquifer (central-western Tuscany, Italy). *Applied Geochemistry* 21, p. 643-655.

**Rebeix R., Le Gal La Salle C., Michelot J.-L., Verdoux P., Noret A., Monvoisin G., Giancesini S., Lancelot J., Simler R.** (2011) – Tracing the origin of water and solute transfers in deep groundwater from Oxfordian, Dogger and Trias formations in the east of the Paris Basin – France. *Physics and Chemistry of the Earth* 36, p. 1496-1510.

**Taylor S.R., Mc Lennan S.M.** (1995) - The geochemical evolution of the continental crust. *Reviews in Geophysics* 33, p. 241-265.

**Teng F.Z., McDonough W.F., Rudnick R.L., Dalpé C., Tomascak P.B., Chappell B.W., Gao S.** (2004) - Lithium isotopic composition and concentration of the upper continental crust. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68, p. 4167-4178.

**Wedepohl K.H.** (1995) - The composition of the continental crust. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59, p. 1217-1232.

**Widory D., Petelet-Giraud E., Négrel P., Ladouche B.** (2005) - Tracing nitrate sources in groundwater by coupled nitrogen and boron isotopes : A synthesis essay. *Environmental Science and Technology* 39, p. 539-548.





**Centre scientifique et technique**  
**Direction de l'Eau, Environnement, Procédés et Analyses**  
3, avenue Claude-Guillemain  
BP 36009 – 45060 Orléans Cedex 2 – France – Tél. : 02 38 64 34 34  
[www.brgm.fr](http://www.brgm.fr)