DOCUMENT PUBLIC

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

Rapport final en 5 volumes

Etude réalisée dans le cadre des opérations de Service public du BRGM 00EAU318
Convention BRGM/MATE 013/01

Août 2002
BRGM/RP-51549-FR

BRGM

DOCUMENT PUBLIC

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

Volume 1 : Rapport principal

Etude réalisée dans le cadre des opérations de Service public du BRGM 00EAU318
Convention BRGM/MATE 013/01

A. Blum, L. Chery, J. Barbier, D. Baudry, E. Petelet-Giraud
avec la collaboration de
N. Ruppert, J-J. Seguin, P. Vigouroux

Août 2002
BRGM/RP-51549-FR

BRGM

Mots clés : fonds géochimique, qualité des eaux souterraines, géochimie, éléments traces, éléments majeurs, Aquifère du Jurassique, Lot-et-Garonne, Dordogne, Coirons.

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

Blum A., Chery L., Barbier J., Baudry D., Petelet-Giraud E. (2002) – Contribution à la caractérisation des états de référence géochimique des eaux souterraines. Outils et méthodologie. Rapport final, Rapport BRGM RP-51549-FR, 5 volumes.

© BRGM, 2002, ce document ne peut être reproduit en totalité ou en partie sans l'autorisation expresse du Ministère de l'Ecologie et du Développement Durable, Direction de l'Eau et du BRGM.

Synthèse

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

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

Pour faire suite à cette première approche, une seconde phase a consisté à élaborer une méthodologie permettant de déterminer un fonds géochimique naturel et de lister les conditions et informations nécessaires préalables à sa mise en œuvre. Le rapport BRGM/RP-51093-FR présente cette approche méthodologique associée à une synthèse des connaissances sur les éléments traces : leurs occurrences au niveau du territoire national, les lithologies ou contextes géologiques associés avec une importante phase bibliographique complémentaire à la précédente étude.

Ce présent rapport, réalisé dans le cadre de la convention 013/01 entre la Direction de l'Eau du Ministère de l'Ecologie et du Développement Durable et le BRGM (dans le cadre d'un financement FNSE, Fond National de Solidarité sur l'Eau), avec une conduite d'opération déléguée à l'Agence de l'Eau Seine-Normandie, est constitué de la fusion des deux précédents rapports. Il est présenté sous la forme de 5 volumes distincts pour faciliter la lisibilité du document :

- un rapport principal présentant la méthodologie proposée pour appréhender le fonds géochimique d'un aquifère, et une synthèse des résultats obtenus sous forme de tableaux récapitulatifs,
- un volume dédié à la synthèse des connaissances sur les teneurs naturelles en éléments majeurs par rapport au contexte géologique et lithologique,
- un volume présentant une synthèse des connaissances sur les éléments traces (éléments indésirables et toxiques) et leur occurrence sur le territoire national,
- un volume qui traite des processus d'acquisition du chimisme d'une eau naturelle,

- un dernier volume qui présente l'application de la méthodologie proposée testée sur deux zones de test, le massif basaltique des Coirons (Ardèche) et l'aquifère sédimentaire du Jurassique sur les départements de la Dordogne et du Lot-et-Garonne.

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

- Une « application prédictive » : connaître le fonds hydrogéochimique d'une zone peu connue. Cette application fait l'objet des volumes 2 et 3 dans lesquels sont présentées respectivement la caractérisation du fonds géochimique par les éléments majeurs et celle par les éléments mineurs ou traces.

- Une « application soustractive » : retrouver quel a été le fonds hydrogéochimique naturel d'une zone désormais anthropisée. Cette démarche est abordée sous l'aspect des calculs de mélange d'une part en tenant compte d'une correction par les pluies, d'autre part d'une correction des apports anthropiques dans le volume 1. Elle est complétée par la présentation dans le volume 4 des principaux processus influençant le fonds géochimique et susceptibles de masquer la signature originelle.

- Une « application prospective » : fournir des recommandations ou des guides pour mieux calibrer les réseaux de mesure en fonction de leur finalité. Cette dernière approche doit faire l'objet de la dernière phase de travaux en s'appuyant sur les éléments méthodologiques déjà acquis, pour appliquer la méthode à des zones test connues à la fois par la probabilité pour les eaux de comporter des concentrations naturelles en éléments indésirables, et pour la pression économique ou démographique sur la demande en eau, afin d'identifier précisément les zones exploitables et les zones à éviter. Le volume 5 présente l'application de cette méthodologie sur deux zones test.

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

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

La relation composition chimique de l'eau et géochimie des terrains traversés est simple dans le cas où l'aquifère reçoit une recharge directe par la pluie et dans lequel l'eau captée n'a pas été en contact avec un autre aquifère ou d'autres eaux au cours de son circuit souterrain. Le volume 4 du rapport présentant les processus pouvant influencer le fonds géochimique d'un aquifère, montre que cette relation se complexifie dans le cas :

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

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

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

Cependant, la mise en application sur les deux zones test (volume 5) montre qu'il est possible d'identifier les processus qui ont contribué à donner les caractéristiques chimiques observées dans les différents points d'eau, et de caractériser le fonds géochimique de l'aquifère en identifiant les éléments acquis naturellement ou issus d'un apport anthropique. L'état de référence des eaux naturelles dans les différentes entités hydrogéologiques étudiées, un aquifère basaltique libre et un aquifère carbonaté passant d'un contexte libre à captif a été défini à partir des différentes étapes de la méthodologie proposée.

Les résultats acquis ont permis d'affiner les conclusions du guide pour aider à la caractérisation de l'état de référence d'un aquifère, afin de répondre aux exigences de la nouvelle Directive Cadre sur l'eau (directive 2000/60/CE du 23/10/2000 établissant un cadre pour une politique communautaire dans le domaine de l'eau), mais aussi pourront à l'avenir aider à la définition des objectifs de qualité au niveau de chaque bassin, et plus globalement au niveau national par rapport aux exigences de la communauté européenne.

Sommaire du Volume 1

1. COMMENT IDENTIFIER LE FONDS GÉOCHIMIQUE D'UN AQUIFÈRE ?.....21

1.1. Postulats de base et définitions 21
1.1.1. Type d'aquifère.....21
1.1.2. La géologie des terrains aquifères 22
1.1.3. L'hydrogéologie des aquifères.....22
1.1.4. Distance à la côte.....23

1.2. Les données initiales..... 25

1.3. Méthodologie basée sur le niveau de connaissance de l'aquifère..... 27

1.4. La méthodologie retenue..... 30

2. LE FONDS GÉOCHIMIQUE DES EAUX SOUTERRAINES EN ÉLÉMENTS MAJEURS. ETAT DES CONNAISSANCES 37

2.1. Résultats de l'approche bibliographique..... 37
2.1.1. Synthèse des occurrences par type lithologique 37
2.1.2. Exemples.....39

2.2. Résultats de l'approche statistique 40

3. LE FONDS GÉOCHIMIQUE DES EAUX SOUTERRAINES EN ÉLÉMENTS MINEURS. ETAT DES CONNAISSANCES 49

3.1. Rappel des normes relatives aux éléments indésirables et aux éléments toxiques 49
3.1.1. Les décrets français du 3 janvier 1989 et du 20 décembre 2001 50
3.1.2. La directive européenne 98/83/CE 50

3.2. Synthèse des occurrences significatives en éléments mineurs en fonction de la lithologie 52

4. LES PROCESSUS INFLUENÇANT LE FONDS GÉOCHIMIQUE : QUELS SONT-ILS ? COMMENT LES IDENTIFIER ?..... 57

4.1. Origine d'une salinité..... 57

4.2. Confinement..... 58
4.2.1. Mise en solution d'éléments métalliques 58
4.2.2. Dénitrification 59
4.2.3. Mise en évidence d'une drainance.....60

4.3. « Drainage acide »..... 60

5. EXEMPLES D'APPLICATION DE LA MÉTHODOLOGIE 63

5.1. Le massif des Coirons 63
5.1.1. Le recueil des données.....65
5.1.2. Analyse des éléments majeurs.....66
5.1.3. Analyse des éléments mineurs.....68
5.1.4. Analyse des processus.....70
5.1.5. Synthèse sur le fonds géochimique des eaux du Massif des Coirons.....71

5.2. L'Aquifère du Jurassique moyen et supérieur..... 72

5.2.1. Les données 72
5.2.2. L'analyse des éléments majeurs 76
5.2.3. L'analyse des éléments mineurs 79
5.2.4. Les processus 79
5.2.5. Synthèse sur le fonds géochimique de l'aquifère du Jurassique moyen et supérieur 79

6. CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES 83

Liste des annexes

Annexe 1 – Bibliographie classée

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

Annexe 3 – Rappels sur quelques isotopes utilisés en hydrologie

Annexe 4 – Matrices activités – polluants

Annexe 5 – Données sur le sol

Annexe 6 – Les paramètres responsables de l'acquisition du fonds géochimique

Annexe 7 – Synthèse sur les mécanismes d'acquisition de la chimie des eaux

Sommaire du Volume 2

INTRODUCTION

1. GÉNÉRALITÉS

1.1. Rappel sur les teneurs en éléments majeurs généra-lement rencontrées dans les eaux souterraines

1.1.1. Calcium
1.1.2. Magnésium
1.1.3. Sodium
1.1.4. Potassium
1.1.5. Bicarbonates
1.1.6. Chlorures
1.1.7. Sulfates
1.1.8. Silice
1.1.9. Nitrates

1.2. Exemples de concentrations par type lithologique

1.2.1. Les aquifères calcaires
1.2.2. Les grands aquifères sableux ou gréseux
1.2.3. Les terrains cristallins à porosité de fissures

1.3. Les données issues des eaux superficielles en tête de bassin hydrographique

1.3.1. Relation entre conductivité et type de roche du bassin versant
1.3.2. Relation entre pH et type de roche du bassin versant
1.3.3. Relation entre calcium et type de roche du bassin versant
1.3.4. Caractéristiques des eaux de surface drainant différents types de roches
1.3.5. Conclusions

2. LES COMPLÉMENTS DE L'ÉTUDE STATISTIQUE

2.1. Les données prises en compte

2.1.1. Généralités
2.1.2. Hiérarchisation des aquifères et de leurs caractères chimiques
2.1.3. L'origine des données
2.1.4. La mise en forme et la sélection des données

2.2. Principaux résultats des applications statistiques

2.2.1. Statistiques descriptives
2.2.2. Présentation par histogrammes

2.3. Conclusions de l'étude statistique

2.3.1. Synthèse sur les niveaux de référence géochimique des aquifères
2.3.2. Les données
2.3.3. Les résultats

ANNEXE

Sommaire du Volume 3

1. RAPPEL DES NORMES RELATIVES AUX ELEMENTS INDESIRABLES ET AUX ELEMENTS TOXIQUES

1.1. Les décrets français du 3 janvier 1989 et du 20 décembre 2001
1.2. La directive 98/83/CE

2. LES ELEMENTS TOXIQUES

2.1. Antimoine
2.2. Arsenic
2.3. Cadmium
2.4. Chrome
2.5. Mercure
2.6. Nickel
2.7. Plomb
2.8. Sélénium

3. LES ELEMENTS INDESIRABLES

3.1. Aluminium
3.2. Argent
3.3. Baryum
3.4. Bore
3.5. Cuivre
3.6. Fer
3.7. Manganèse
3.8. Fluor
3.9. Caractéristiques générales
3.10. Phosphore
3.11. Toxicité et normes
3.12. Zinc
3.13. Synthèse sur les occurrences naturelles en éléments toxiques et indésirables dans les eaux souterraines

4. AUTRES PARAMETRES

4.1. Strontium
4.2. Ammonium
4.3. Turbidité et matières en suspension (MES)
4.4. Oxydabilité
4.5. Carbone organique total (COT) et carbone organique dissous (COD)
4.6. Conclusions

Sommaire du Volume 4

1. INTRODUCTION

2. MISE EN EVIDENCE DE L'ORIGINE DE LA SALINITE D'UNE EAU SOUTERRAINE

- **2.1. Généralités**
- **2.2. Outils servant à identifier une salinité**
- **2.3. Exemples d'aquifères côtiers contaminés par des eaux salées**
- **2.4. Exemple d'eaux souterraines salées dans des granites profonds**
- **2.5. Synthèse des méthodes d'étude de la salinité d'un aquifère**

3. IMPACT DU CONFINEMENT D'UNE EAU

- **3.1. Dénitrification**
- **3.2. Mise en solution d'éléments métalliques**

4. MISE EN EVIDENCE D'UNE DRAINANCE

- **4.1. Définitions**
- **4.2. Outils**
- **4.3. Exemples**

5. « DRAINAGE ACIDE »

- **5.1. Synthèse des connaissances**
- **5.2. Méthodologie**

ANNEXE

Sommaire du Volume 5

1. LE MASSIF DES COIRONS

1.1. Contexte géologique et hydrogéologique
1.1.1. Contexte géologique
1.1.2. Contexte hydrogéologique

1.2. Le choix du massif des Coirons

1.3. Résultats et application de la méthodologie
1.3.1. Les données
1.3.2. Analyse des éléments majeurs
1.3.3. Analyse des éléments mineurs
1.3.4. Identification des processus
1.3.5. Compléments sur l'origine des eaux dans le Massif des Coirons

1.4. Synthèse sur le fonds géochimique des eaux du Massif des Coirons

2. AQUIFÈRE DU JURASSIQUE MOYEN ET SUPÉRIEUR EN LOT-&-GARONNE ET DORDOGNE

2.1. Contexte géologique et hydrogéologique
2.1.1. Contexte géologique
2.1.2. Contexte hydrogéologique

2.2. Le choix de l'aquifère du Jurassique

2.3. Résultats et applications de la méthodologie
2.3.1. Les données
2.3.2. Analyse des éléments majeurs
2.3.3. Analyse des éléments mineurs
2.3.4. Identification des processus
2.3.5. Compléments sur l'origine des eaux

2.4. Synthèse sur le fonds géochimique de l'aquifère du Jurassique moyen et supérieur

3. CONCLUSIONS

Liste des illustrations du Volume 1

FIGURES

Figure 1 : carte schématique des teneurs en chlorure dans les précipitations 24
Figure 2 : méthodologie pour appréhender le fonds géochimique naturel d'un aquifère 31
Figure 3 : méthodologie pour identifier un risque de drainage acide 61
Figure 4 : les trois types de sources des Coirons. D'après Naud (1971) et Grillot (1971) dans Boissin (1975). 64
Figure 5 : résumé de l'étape de la méthodologie consacrée au recueil et à l'acquisition de données. 65
Figure 6 : étapes de la méthodologie consacrées à l'étude des éléments majeurs dans les sources des Coirons. 67
Figure 7 : étapes de la méthodologie consacrées à l'analyse des éléments mineurs dans le Massif des Coirons. 69
Figure 8 : résumé de l'étape de la méthodologie consacrée au recueil et à l'acquisition de données pour l'étude de l'aquifère du Jurassique 72
Figure 9 : coupe géologique schématique SW-NE dans le département de la Dordogne. D'après Mauroux et Platel, 2001. 73
Figure 10 : étapes de la méthodologie consacrées à l'analyse des éléments majeurs dans l'aquifère du Jurassique 76
Figure 11 : évolution des teneurs en sodium, calcium, sulfates, et chlorures en fonction de l'écoulement dans l'aquifère du Jurassique 77
Figure 12 : étapes de la méthodologie consacrées à l'analyse des éléments mineurs 78

TABLEAUX

Tableau 1 : seuils de détection (en µg/L) rencontrés dans les analyses françaises pour quelques éléments. 26
Tableau 2 : Méthode d'approche à utiliser pour accéder au fonds géochimique d'un aquifère 29
Tableau 3 : Abondances moyennes en éléments toxiques, indésirables et majeurs dans les principaux types de roches (en ppm ou mg/Kg) 38
Tableau 4 : Ordre de grandeur des concentrations en éléments majeurs généralement mesurées dans les eaux souterraines en fonction de la lithologie de l'aquifère 39
Tableau 5 : Exemples de paramètres chimiques caractéristiques dans de grands systèmes aquifères français 40
Tableau 6 : Teneurs moyennes en éléments majeurs dans les eaux souterraines en fonction de la nature lithologique de l'aquifère (en mg/L) 41
Tableau 7 : Composition chimique moyenne des eaux de surface drainant les principales catégories de roches 47
Tableau 8 : Concentrations maximales admissibles en éléments toxiques et indésirables dans les eaux destinées à la consommation humaine 51
Tableau 9 : Teneurs totales en éléments traces métalliques, fer et manganèse dans les sols français (hors sites anthropisés). Données du programme INRA-ASPITET 52
Tableau 10 : Abondances de quelques éléments dans les roches à l'échelle mondiale et dans les sols français 52
Tableau 11 : Synthèse des occurrences en éléments toxiques et indésirables, susceptibles de dépasser les normes AEP, en fonction de la nature de l'aquifère 53
Tableau 12 : Concentrations maximales connues en éléments toxiques et indésirables (d'origine naturelle uniquement) 55
Tableau 13 : résumé des outils servant à identifier l'origine d'une salinité dans une nappe d'eau. 58
Tableau 14 : outils disponibles pour interpréter une baisse de la teneur en nitrates. 59
Tableau 15 : résumé des outils disponibles pour identifier une drainance 60
Tableau 16 : sources sélectionnées pour l'échantillonnage (novembre 2001) 66
Tableau 17 : résumé des influences perçues par chaque source du Massif des Coirons. 70
Tableau 18 : synthèse du fonds géochimique de l'aquifère basaltique des Coirons 71
Tableau 19 : Points d'eau échantillonnés en novembre 2001 75
Tableau 20 : Synthèse du fonds géochimique de la zone libre de l'aquifère du Jurassique 80
Tableau 21 : Synthèse du fonds géochimique de la zone captive de l'aquifère du Jurassique 81
Tableau 22 : Synthèse du fonds géochimique de la zone captive du domaine minéralisé de l'aquifère du Jurassique 82

Liste des abréviations utilisées

AEAP	Agence de l'Eau du bassin Artois- Picardie
AELB	Agence de l'Eau du bassin Loire- Bretagne
AERM	Agence de l'Eau du bassin Rhin- Meuse
AERMC	Agence de l'Eau du bassin Rhône- Méditerranée- Corse
AESN	Agence de l'Eau du bassin Seine- Normandie
BSS	Banque de données du sous-sol gérée par le BRGM
DMA	Drainage Minier Acide
FNSE	Fond National de Solidarité sur l'Eau
RNDE	Réseau National des Données sur l'Eau
SANDRE	Secrétariat d'Administration Nationale des Données Relatives à l'Eau
SGR	Service géologique régional du BRGM

Introduction. Rappel des objectifs

Depuis les années 1997-1998, les six Agences de l'Eau et la Direction de l'Eau du Ministère chargé de l'Aménagement du Territoire et de l'Environnement se sont engagées sur la mise en place d'un réseau de suivi de la qualité des eaux souterraines sur la base d'un protocole d'accord commun (Protocole des règles de conception du réseau national de connaissance des eaux souterraines signé le 29/07/1999). Ces réseaux ont pour objectif d'obtenir un état de la qualité des eaux souterraines à l'échelle des six bassins ainsi que de suivre leur évolution.

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

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

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

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

public du BRGM, a bénéficié d'un cofinancement dans le cadre de la convention 017/99 entre le Ministère de l'Aménagement du Territoire et de l'Environnement (Direction de l'Eau) et le BRGM, avec une conduite d'opération déléguée à l'Agence de l'Eau Seine-Normandie.

Pour faire suite à cette première approche, une seconde phase des travaux consistait à élaborer une méthodologie permettant de déterminer un fonds géochimique naturel et de lister les conditions et informations nécessaires préalablement à sa mise en œuvre. Le rapport BRGM/RP-51093-FR présente le résultat de cette phase d'étude réalisée dans le cadre de la convention 013/01 entre la Direction de l'Eau du Ministère de l'Aménagement du Territoire et de l'Environnement (dans le cadre du FNSE) et le BRGM, avec une conduite d'opération déléguée à l'Agence de l'Eau Seine- Normandie.

Ce présent rapport est constitué de la fusion des deux précédents rapports et est présenté sous la forme de 5 volumes distincts pour faciliter la lisibilité du document :

- un rapport principal présentant la méthodologie proposée pour appréhender le fonds géochimique d'un aquifère, et une synthèse des résultats obtenus sous forme de tableaux récapitulatifs,
- un volume dédié à la synthèse des connaissances sur les teneurs naturelles en éléments majeurs par rapport au contexte géologique et lithologique,
- un volume présentant une synthèse des connaissances sur les éléments traces (éléments indésirables et toxiques) et leur occurrence sur le territoire national,
- un volume qui traite des processus d'acquisition du chimisme d'une eau naturelle,
- un dernier volume qui présente l'application de la méthodologie proposée testée sur deux zones de test, le massif basaltique des Coirons (Ardèche) et l'aquifère sédimentaire du Jurassique sur les départements de la Dordogne et du Lot-et-Garonne.

Ainsi différentes applications de la méthodologie sont détaillées :

- Une application prédictive : connaître le fonds hydrogéochimique d'une zone peu connue. Cette application fait l'objet des volumes 2 et 3 dans lesquels sont présentés respectivement la caractérisation du fonds géochimique par les éléments majeurs et par les éléments mineurs ou traces. Pour les éléments majeurs, la présentation est faite par type d'aquifère en reprenant les éléments de synthèse par lithologie et en distinguant les contextes associés. Pour les éléments traces, l'approche est abordée par une présentation pour chacun des éléments, pris dans la liste des éléments toxiques ou indésirables au sens du décret pour les eaux destinées à l'AEP, de leurs caractéristiques, des occurrences associées et d'exemples pris dans des aquifères du territoire national.

- Une application soustractive : retrouver quel a été le fonds hydrogéochimique naturel d'une zone désormais anthropisée. Cette démarche est abordée dans le volume 1 sous l'aspect des calculs de mélange d'une part en tenant compte d'une correction par les pluies, d'autre part d'une correction des apports anthropiques. Elle est complétée par la présentation dans le volume 4 des principaux processus influençant le fonds géochimique et susceptibles de masquer la signature originelle.

- Une application prospective : fournir des recommandations ou des guides pour mieux calibrer les réseaux de mesure en fonction de leur finalité. Cette dernière approche doit faire l'objet d'une dernière phase de travaux en s'appuyant sur les éléments méthodologiques déjà acquis, pour appliquer la méthode à des zones test connues à la fois par la probabilité pour les eaux de comporter des concentrations naturelles en éléments indésirables, et pour la pression économique ou démographique sur la demande en eau, afin d'identifier précisément les zones exploitables et les zones à éviter.

1. Comment identifier le fonds géochimique d'un aquifère ?

Il existe différentes façons d'appréhender le fonds géochimique d'un aquifère. Une première méthode possible est basée sur le niveau de connaissance initial de l'aquifère étudié. Mais, comme nous le verrons, cette approche est très théorique. Une deuxième solution, plus simple mais aussi plus adaptée aux réalités, consiste à analyser successivement les compositions chimiques en éléments majeurs et en éléments traces de l'aquifère, ainsi que les processus susceptibles d'influencer le fonds géochimique. Ces deux méthodes sont développées dans ce chapitre.

Mais quelque soit la méthodologie utilisée, la première étape indispensable à l'étude du fonds géochimique est le recueil des données existantes sur l'aquifère étudié et/ou l'acquisition de nouvelles données si ces dernières sont insuffisantes. Cette étape est fondamentale et doit être menée avec le plus grand soin. Elle détermine en effet la validité des conclusions formulées à l'issue de l'étude.

Avant de définir les recommandations nécessaires au choix des données et d'exposer les méthodologies permettant d'étudier le fonds géochimique d'un aquifère, il est nécessaire de préciser les limites et les conditions dans lesquelles cette méthodologie a été élaborée.

1.1. POSTULATS DE BASE ET DEFINITIONS

Ils concernent diverses notions de géologie et hydrogéologie qui sont détournées de leur définition originelle afin de s'adapter au contexte spécifique du fonds géochimique des aquifères.

1.1.1. Type d'aquifère

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

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

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

- nappe libre : nappe en équilibre avec l'atmosphère et présentant des teneurs en oxygène dissous de l'ordre de 5 à 10 mg/L,
- nappe captive : nappe présentant un déficit en oxygène dissous, celui-ci étant consommé par l'oxydation des sulfures ou de la matière organique présente dans l'aquifère et n'étant pas renouvelé faute de contact avec l'atmosphère via la zone non saturée,
- nappe semi-captive : d'un point de vue hydrogéologique, une nappe semi-captive est définie par des épontes semi-perméables qui, sous certaines conditions hydrodynamiques permettent des échanges d'eau avec les aquifères voisins (drainance).

Un même système aquifère peut à la fois être constitué d'une partie captive et d'une partie libre. Il est important d'identifier ces deux zones car c'est la teneur en oxygène dissous qui est responsable, en grande partie, du contrôle de l'acquisition du faciès géochimique des eaux souterraines.

1.1.2. La géologie des terrains aquifères

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

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

- relativement homogène : il s'agit des milieux sédimentaires en général, avec une nuance pour les milieux alluvionnaires où les passées argileuses constituent des zones à déficit en oxygène dissous par rapport aux zones chenalisées,
- non homogène : il s'agit des domaines de socle en général.

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

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

1.1.3. L'hydrogéologie des aquifères

La profondeur de la nappe au sein de l'aquifère est une notion importante qui va aussi en grande partie contrôler la teneur en oxygène dissous des eaux et donc influer sur l'acquisition de la signature géochimique de celles-ci.

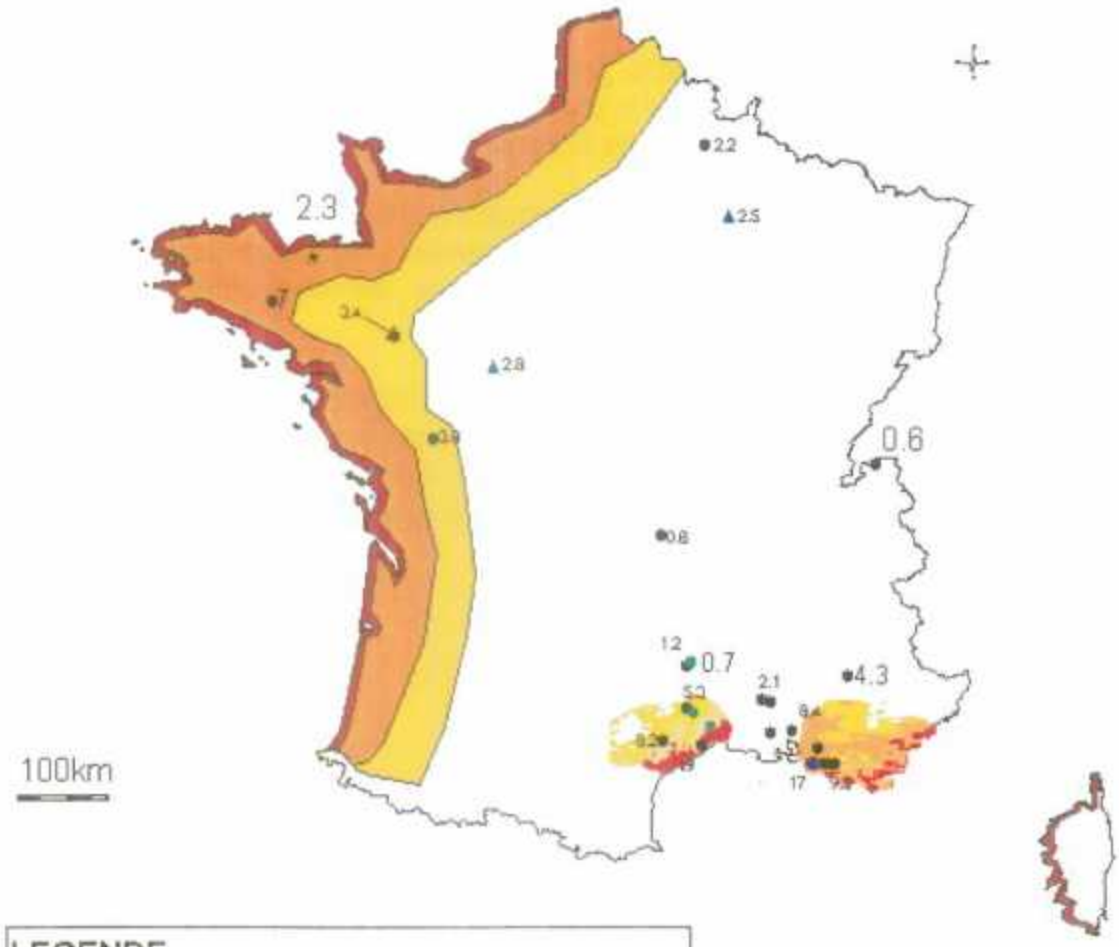
Il semble raisonnable de fixer la limite entre aquifères profonds et peu profonds autour de 30 à 40 m.

1.1.4. Distance à la côte

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

Les travaux antérieurs réalisés sur la composition chimique des eaux de pluie (Meybeck, 1984) permettent de fixer une limite arbitraire à 100 km de la côte. Au delà, l'apport en éléments dissous par les eaux de pluie est considéré comme négligeable (Figure 1).

Cette carte n'est qu'une représentation schématique, et ne gère donc pas les différents facteurs naturels associés à ceux analysés ici, par exemple, les effets orographiques non pris en compte, les variations saisonnières des pluies, l'interception végétale. Pour plus de détails sur la réalisation de cette carte, on pourra se reporter à l'annexe 6.



LEGENDE

Gamme de teneurs en chlorures des pluies

- >10 mg/l
- de 10 à 5 mg/l
- de 5 à 2.5 mg/l
- < 2.5mg/l

Mesures

- sans incidence *
- incidence du relief *
- incidence urbaine *
- sans incidence **

* moyennes pondérées par les précipitations
** moyennes non pondérées

Figure 1 : carte schématique des teneurs en chlorure dans les précipitations sur les côtes atlantique et méditerranéenne.

1.2. LES DONNEES INITIALES

Les données utilisées pour l'étude du fonds géochimique d'un aquifère doivent à la fois être de bonne qualité (résultats analytiques fiables) mais également représentatives du chimisme de l'aquifère (échantillon non contaminé, bonne représentativité spatiale et temporelle).

• Représentativité : les données reflètent-elles les caractéristiques chimiques de l'aquifère ? Il faut pour cela choisir des points en respectant les critères suivants :

- Répartition spatiale : les points choisis doivent être bien répartis dans l'espace, c'est à dire être uniformément dispersés sur la totalité de l'aquifère. Il est d'autre part recommandé d'éliminer les points situés dans les zones anthropisées. Enfin, une dernière recommandation concerne la nature du point d'eau (forage, source,...) qu'il faut diversifier. On conseille ainsi le plus souvent de combiner l'utilisation de sources et de forages, chacun ayant ses propres avantages. Les sources, en intégrant l'ensemble des caractéristiques chimiques de la nappe, sont représentatives du système (à condition que leur alimentation soit au préalable bien identifiée et que leur débit soit suffisant). Elles permettent, en outre, d'éviter les problèmes de contaminations liées au captage (mise en solution d'éléments métalliques contenus dans les tubages par exemple). Quant aux forages, leur principal avantage est de pouvoir accéder aux eaux en profondeur et d'étudier éventuellement la variabilité verticale du chimisme.

- Répartition temporelle : si cela est possible, l'utilisation de données réparties sur plusieurs années et sur plusieurs saisons (au moins deux points par an, en automne et au printemps) est conseillée.

- Représentativité de l'échantillon prélevé : il convient de vérifier que l'eau prélevée pour analyse est bien celle de la nappe étudiée, et qu'aucun facteur n'est venu perturber la composition chimique de l'échantillon. Si, par exemple, le prélèvement a été réalisé dans un forage, ces facteurs peuvent être liés à l'état de l'ouvrage (contamination par des éléments métalliques), ou encore à l'utilisation de traitements pour l'entretien du captage (ajout d'HCl pour le développement du puits par exemple). On vérifiera donc l'état de l'ouvrage avant prélèvement. On devra également s'assurer que l'eau issue du forage est uniquement celle du niveau aquifère étudié, et qu'il n'existe aucun mélange avec les aquifères voisins.

• Qualité : les résultats analytiques sont-ils fiables? Pour éviter l'utilisation de données erronées ou insuffisamment précises, il est recommandé :

- De privilégier les données récentes. La limite a été fixée à 1985 pour la synthèse à l'échelle nationale. En effet, l'amélioration des techniques de mesure, l'abaissement des seuils de détection, l'homogénéisation des méthodes, ainsi que les approches qualité de type AFNOR ont permis de s'affranchir des problèmes de fiabilité des données acquises. Grâce à son

programme d'analyse des échantillons d'eau, le décret français 89-3 marque définitivement l'acquisition de données fiables, notamment sur les éléments traces. En effet, beaucoup de chiffres observés dans les bordereaux d'analyse ou dans les banques de données correspondent à des analyses anciennes (avant 1980 pour beaucoup) et très souvent à des nombres ronds (10, 50, 100...), ce qui laisse penser qu'il s'agit de limites analytiques. Ainsi ces valeurs correspondent-elles à des seuils analytiques et rendent compte soit de l'évolution des performances analytiques, soit de l'évolution des normes associées, plutôt qu'à des mesures réelles.

- D'identifier le laboratoire d'analyse, les méthodes appliquées, ainsi que les seuils de détection utilisés. En effet, malgré les avances en matière d'analyse, ce dernier aspect reste toujours d'actualité, en particulier pour des analyses de routine en éléments traces où la précision des mesures n'est pas un élément privilégié. Voici reportés ci-dessous (Tableau 1) la gamme des seuils de détection de quelques laboratoires agréés représentatifs pour quelques éléments. Ces seuils sont cohérents pour ce type d'étude méthodologique.

en µg/L	Gamme laboratoires agréés ou accrédités COFRAC		Limites directive	Limites décret français 1220 (déc. 01)
	min	max		
Ag	1	5	-	-
Al	10	20	200	200
As	5	10	10	10
Ba	0.1	10	-	700
Cd	0.5	1	5	5
Cu	0.2	50	2000	2000
Hg	0.1	0.5	1	1
Mn	1	20	50	50
Ni	0.2	10	20	20
Pb	0.1	10	10	10
Sb	0.2	10	5	5
Se	1	10	10	10
Zn	0.2	50	-	-

Tableau 1 : seuils de détection (en µg/L) rencontrés dans les analyses françaises pour quelques éléments.

Il est évident que ces recommandations sont relativement théoriques et qu'en pratique (notamment lors de l'acquisition de nouvelles données), d'autres critères comme l'accessibilité des points d'eau (AEP ? autorisation du propriétaire ?) jouent un rôle déterminant.

Une fois que les données existantes sont recueillies et que d'éventuelles données nouvelles sont acquises dans le respect de ces critères, l'analyse du fonds géochimique de l'aquifère peut être abordée.

1.3. METHODOLOGIE BASEE SUR LE NIVEAU DE CONNAISSANCE DE L'AQUIFERE

La première façon d'appréhender le fonds géochimique naturel d'un aquifère est d'identifier le niveau de connaissance et d'appliquer, selon le degré de celui-ci, une méthodologie particulière. Le niveau de connaissance peut être défini selon les quatre niveaux suivants :

- **Information de base non géochimique** : il s'agit de toutes les données de base non géochimiques qui caractérisent l'encaissant de l'aquifère :
  - Carte géologique,
  - Carte hydrogéologique,
  - Log stratigraphiques de forage, piézomètre ou sondage,
  - Données issues de la Banque du Sous-Sol (BSS), ...

- **Information géochimique de base** : il s'agit des informations généralement accessibles en géochimie :
  - Analyses chimiques de captages AEP,
  - Bases de données sur l'eau, ...
  - Analyses réalisées dans le cadre des réseaux de mesure (protocole national 1999 du RNES)

- **Information géochimique spécifique** : il s'agit des informations disponibles sur des zones plus restreintes qui ont fait l'objet d'études détaillées :
  - Thèses en géochimie ou hydrochimie
  - Monographies ou études d'ingénierie locales

- **Information géochimique spécifique complémentaire** : il s'agit d'informations complémentaires à acquérir en géochimie :
  - Analyses spécifiques sur l'eau : éléments en traces correspondant à une problématique spécifique, isotopes stables ou radiogéniques,
  - Analyses spécifiques sur les lithologies encaissantes : minéralogie, analyses géochimiques, ...

A ces quatre niveaux de connaissance correspondent trois méthodes d'approche (Tableau 2) :

- A partir des connaissances de base sur l'aquifère (géologie, hydrogéologie), **description du faciès géochimique théorique** de l'eau. Il s'agit, en l'absence de toute analyse chimique sur l'eau, de prévoir les éléments susceptibles d'être présents dans un aquifère, à partir de sa lithologie essentiellement. Cette démarche pourra s'appuyer sur l'étude de la corrélation lithologie – fonds géochimique (§ 2 et volume 2). Cette étude, qui comprend une synthèse bibliographique et une analyse statistique, donne l'ordre de grandeur des concentrations en éléments majeurs en fonction du type lithologique des aquifères. Pour les éléments traces, on pourra se

référer à la synthèse présentée dans le chapitre 3 et au volume 3 qui leur est consacré (volume 3), qui tente d'identifier, pour chaque élément, le contexte géologique favorable à leur occurrence.

- Compilation des données géochimiques existantes, en **éliminant les données marquées par l'anthropisation**. Cette méthode ne concerne que les aquifères peu ou pas perturbés. Cette approche utilise certains éléments chimiques caractéristiques des apports anthropiques comme le chlore, les nitrates, ou encore le sodium. Pour plus de détails, on pourra consulter l'annexe 2.

- Compilation des données géochimiques existantes, "reconstitution" de données représentatives du fonds géochimique naturel par **correction de la contamination anthropique** à l'aide de paramètres clés. Cette méthode utilise notamment les outils isotopiques qui ont l'avantage de pouvoir quantifier la part des apports anthropiques, et de faire ainsi une correction précise (cf. annexe 3).

Selon la corrélation, le niveau de confiance est variable (Tableau 2).

Malheureusement, cette démarche, bien que rigoureuse dans l'approche, reste très théorique et difficilement applicable à des situations réelles. C'est pourquoi elle n'a pas été retenue. Pour la remplacer, une méthodologie plus simple, basée sur l'analyse successive des éléments majeurs, des éléments mineurs et des processus susceptibles de modifier le fonds géochimique naturel d'un aquifère, est proposée.

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

Tableau 2 : Méthode d'approche à utiliser pour accéder au fonds géochimique d'un aquifère

1.4. LA MÉTHODOLOGIE RETENUE

Dans cette méthodologie, les outils restent les mêmes (statistiques, corréctions des apports anthropiques,...). Seule la succession et l'organisation des étapes est modifiée (Figure 2). On obtient ainsi une méthode plus simple et plus facilement transposable d'un cas à l'autre. Voici détaillées les grandes étapes de cette méthodologie :

- **L'acquisition de données** (déjà existantes et/ou nouvelles) : c'est, comme cela a déjà été souligné, une étape essentielle. Pour plus de détails sur les recommandations à suivre au cours de cette étape, on se reportera au paragraphe 1.2.

- **L'analyse des éléments majeurs** : si les données disponibles sont insuffisantes voir inexistantes, il est conseillé d'utiliser les résultats de l'étude sur la corrélation lithologie – fonds géochimique (cf. § 2 et volume 2) afin de prévoir les éléments susceptibles d'être présents et d'avoir un ordre de grandeur des concentrations. Si, en revanche il existe un nombre suffisant de données, il est recommandé de procéder à une analyse statistique pour déterminer les caractéristiques chimiques de l'aquifère. Après quoi, différents outils sont à disposition pour distinguer si ces caractéristiques sont naturelles ou influencées par les activités anthropiques (cf. annexe 2). On accède ainsi, après élimination des points anthropisés et correction de l'influence des pluies, au fonds géochimique de l'aquifère.

- **L'analyse des éléments mineurs** : les concentrations en éléments traces peuvent être comparées aux normes française et européenne relatives aux eaux destinées à la consommation humaine. Lorsque des anomalies ou des occurrences significatives sont repérées, il est alors possible d'en déterminer l'origine (naturelle ou anthropique). Pour cela, on peut commencer par identifier la nature lithologique de l'aquifère et voir si celle-ci est compatible avec les concentrations mesurées (cf. § 3). Puis, si les données sont suffisamment nombreuses, il est conseillé de réaliser des corrélations avec des indices d'anthropisation (nitrates, métaux lourds,...).

- **La reconnaissance des processus naturels** susceptibles de modifier la composition chimique de l'aquifère. Il s'agit de mécanismes complètement indépendants de la lithologie de l'aquifère mais dont l'incidence sur le fonds géochimique est importante. Leur identification est donc indispensable. Ces processus sont la salinisation, la drainance, le confinement, et le phénomène de drainage acide (terme désignant l'impact de l'abandon des carrières et des mines sur la qualité des nappes). Nous verrons au cours du paragraphe 4 et dans le volume 4 quels sont les outils et les méthodes qui permettent de les identifier.

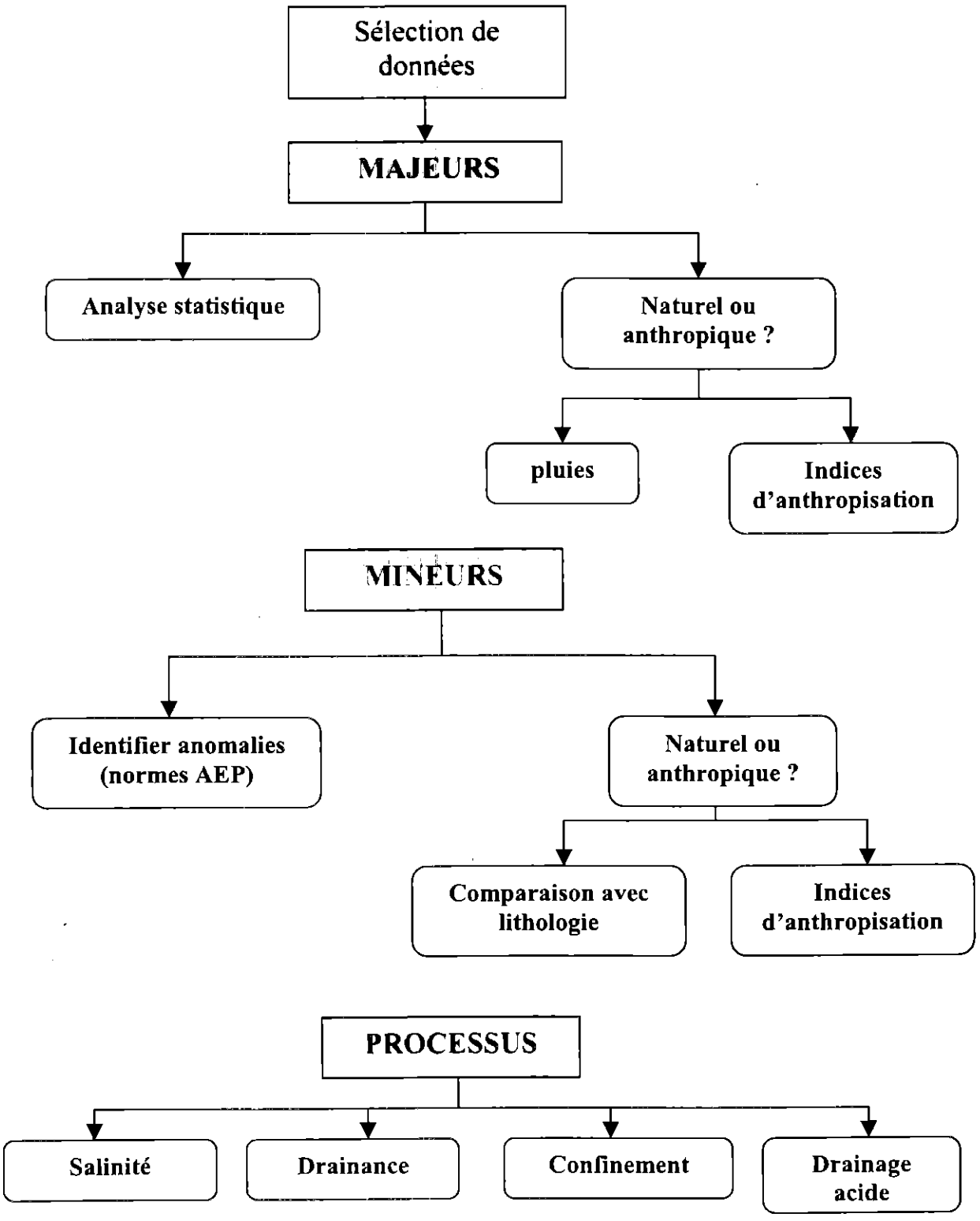


Figure 2 : méthodologie pour appréhender le fonds géochimique naturel d'un aquifère

1.5. LES OUTILS DISPONIBLES

Pour aider à l'identification du fonds géochimique, différents outils permettent l'exploitation des données. Les plus connus et utilisés sont cités ci-après. On se référera ensuite aux différents volumes concernés où leur mise en pratique est utilisée ou aux annexes où ces méthodes sont décrites :

1.5.1. Outils de présentation graphique

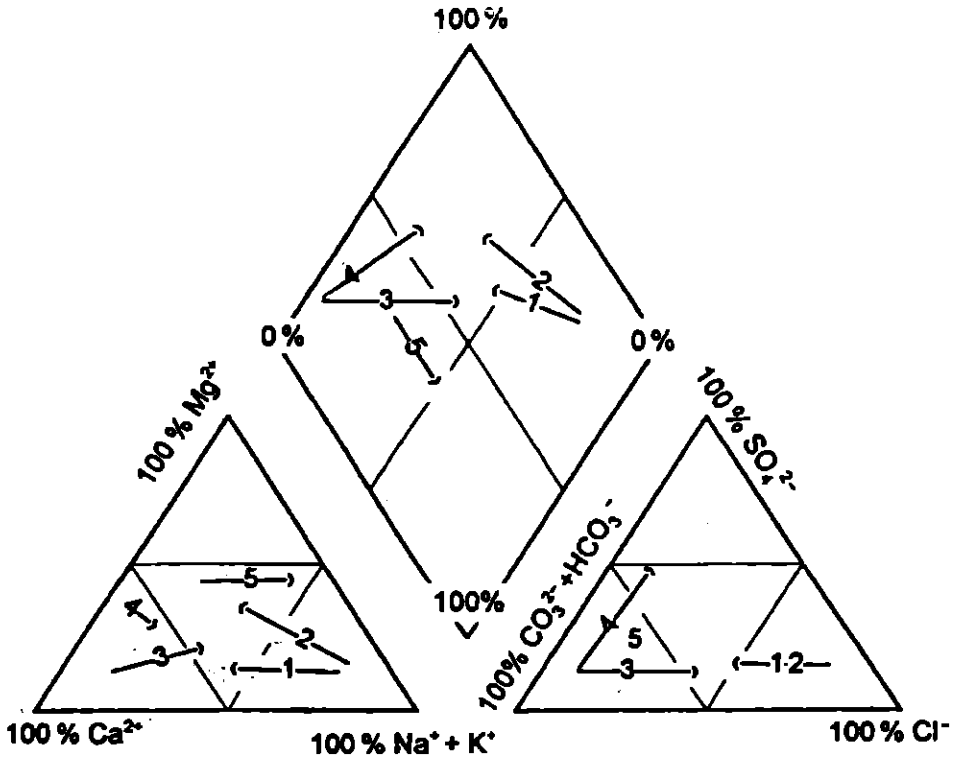
L'outil le plus souvent utilisé est le **diagramme de Piper** : Piper, A.M., 1944, A graphic procedure in the geochemical interpretation of water analyses : American Geophysical Union Transactions, v.25, p.914-923.

Le diagramme de Piper permet de faire une première interprétation des données analytiques, en identifiant le faciès chimique des eaux au sein de l'aquifère.

Ce diagramme permet de visualiser les différents faciès chimiques des eaux. Il comporte :

- un triangle pour les anions dont les sommets correspondent à HCO_3^- +CO_3^{2-}, Cl^-, SO_4^{2-} ;
- un triangle pour les cations dont les sommets correspondent à Ca^{2+}, Mg^{2+}, Na^+ + K^+ ;
- un losange adjacent aux 2 triangles qui représente la répartition synthétique des ions majeurs, c.-à-d. la composition de l'eau totale (anions + cations), lui même divisé en 4 parties correspondant chacune à une classe d'eau ou famille. Cette représentation synthétique des ions dans le losange est obtenue à l'intersection des 2 droites parallèles aux cotés du losange et passant par les compositions relatives dans les 2 triangles.

Ce diagramme permet aussi d'étudier l'évolution spatio-temporelle du chimisme d'une eau ou d'un aquifère. La figure ci-dessous montre un exemple d'évolution de 5 types d'eaux (d'après Banton et Bangoy, 1997) :



Dans le triangle des anions, les eaux 1 et 2 évoluent d'un faciès chloruré vers un faciès plus bicarbonaté, alors que l'eau 3 évolue d'un faciès nettement bicarbonaté vers un faciès chloruré. L'eau 4 évolue vers un faciès sulfaté, l'eau 5 n'évolue pas.

Dans le triangle des cations, l'eau 1 évolue du faciès sodique-potassique vers le faciès calcique, l'eau 2 vers un faciès mixte calcique-magnésien. L'eau 3 évolue d'un faciès calcique vers un sodique-potassique, comme l'eau 4 mais avec moins d'évolution. L'eau 5 évolue d'un faciès calcique-magnésien vers un faciès plus magnésien-sodique.

Dans le losange, l'évolution des eaux montre :

- Eau 1 : faciès chloruré sodique → bicarbonaté calcique (si cette évolution s'accompagne d'une augmentation de minéralisation, c'est l'exemple d'une eau de pluie en bordure océanique qui circule dans un environnement calcaire dans lequel elle acquiert son faciès.
- Eau 2 : évolue vers un faciès plus magnésien, reflet d'un environnement plus dolomitique.
- Eau 3 : faciès bicarbonaté calcique → faciès chloruré sodique net, exemple d'une intrusion marine, cas d'un biseau salé ou de présence de niveaux évaporitiques
- Eau 4 : évolue vers un faciès sulfaté calcique, présence d'évaporites de type gypse.
- Eau 5 : seul son faciès cationique évolue du calcique-magnésien vers un sodique-potassique, exemple d'un échange cationique calcium/sodium fréquemment rencontré en contact d'argiles (excellents échangeurs d'ions).

Les différents faciès caractérisés par les concentrations en ions majeurs sont typiques de certains environnements géologiques ou hydrogéologiques :

Faciès bicarbonaté calcique : environnement calcaire.
Faciès bicarbonaté calcique à tendance magnésienne : environnement dolomitique
Faciès bicarbonaté sodique-potassique : formations volcaniques avec parfois dominance du caractère sulfaté.
Faciès sulfaté : formations évaporitiques celles à gypse (sulfate) ou à pyrites (sulfures), formations glaciaires.
Faciès chloruré sodique : environnements évaporites alcalins et alcalino-terreux.
Faciès sulfuré : environnements riches en minéraux de type pyrite ou phase gazeuse importante (H_2S), zones d'activité minière (drainage acide).

Des exemples de diagrammes de Piper et de leur utilisation sont présentés dans le volume 5 de ce rapport, consacré à l'application de la méthodologie sur 2 zones de test.

On citera également les **diagrammes de Schoeller-Berkaloff ou Stiff** qui permettent aussi la comparaison de faciès pour différentes compositions chimiques.

1.5.2. Outils de calculs d'interaction eau-roche

Dans l'étude des eaux souterraines et de leur composition chimique, on peut déterminer les sources des substances solides dissoutes et identifier les minéraux à l'équilibre avec les eaux. Les composés en solution obéissent à la loi d'action de masse et il s'établit des équilibres chimiques. La loi d'action de masse s'applique aux équilibres acido-basiques et aux réactions d'oxydo-réduction et de complexation.

Cette loi d'action de masse implique des équilibres définis par des produits de solubilité des sels en solution. On parle également de test de saturation d'une eau par rapport à un minéral donné.

Il existe des codes de calcul qui prennent en compte l'ensemble des constantes thermodynamiques qui régissent ces équilibres et qui permettent de calculer facilement ces équilibres, les indices de saturation par rapport aux principaux minéraux. On citera pour les plus couramment utilisés :

- **code WATEQ F**, Plummer L.N., Truesdell A.H., Jones B.F. (1976) WATEQF a fortran IV version of WATEQ, a computer program for calculating chemical equilibrium of natural waters. U.S.Geol.Surv. report, WRI, 76-113, 61p.

- **code EQ3/6** , Wolery 1983 – EQ3NR a computer program for geochemical aqueous speciation and minerals – solubility calculations. User's guide and documentation report. LLL UCRL, 53414, 191 p.

- **Code PHREEQ C** (accès sur le site de l'USGS).

1.5.3. Outils statistiques

De nombreux outils statistiques existent pour traiter de grands jeux de données. La plupart des outils utilisés dans cette étude sont décrits en annexe du volume 2.

On peut citer quelques ouvrages de référence qui décrivent ces techniques largement utilisées :

- Que sais-je ? l'analyse des données (P.U.F.).
- Fenelon J.P., (1981) – Qu'est-ce que l'analyse des données.
- Bertier P. et Bouroche J.M. (1975) – Analyse des données multidimensionnelles (P.U.F.)
- Rolet Ph., Seguin J.J., (1986) – Traitement des données multivariables (application aux sciences de la Terre). Rapport BRGM 86DT006ISA.
- Lebart L., Morineau A., Piron M. (1995) – Statistique Exploratoire Multidimensionnelle, Dunod, Paris
- G.Saporta (1991) - Probabilités et statistiques, Technip, Paris.
- Informations techniques du CTGREF, cahier 31, 1978.

L'analyse multivariable des données donne une image synthétique de l'ensemble des données en tenant compte de leur structure interne. Les analyses multivariables facilitent l'interprétation des données en présentant l'information contenue dans le tableau des résultats analytiques sous une forme plus condensée et généralement plus significative.

Pour décrire un ensemble d'individus (ou d'échantillons) caractérisés par plusieurs variables (ou paramètres), on peut réaliser :

- des analyses factorielles, pour trouver un petit nombre de variables explicatives. On distingue :
  - l'analyse en composantes principales,
  - l'analyse factorielle des correspondances
  - l'analyse factorielle discriminante.
- des classifications, pour grouper les individus en quelques classes distinctes. On distingue :
  - la classification ascendante hiérarchique,
  - les nuées dynamiques et agrégations.

Dans le volume 2, on trouvera des exemples d'utilisation de ces différentes analyses, à l'exclusion des nuées dynamiques qui n'ont pas été appliquées.

Parallèlement à l'utilisation de l'analyse multivariable, il est bien évidemment possible d'utiliser toutes les lois de probabilité avec les ajustements statistiques qui s'appliquent. Les lois statistiques les plus couramment utilisées sont les suivantes :

- loi Normale,
- loi Log Normale (appelée loi de Galton par les hydrogéologues),
- loi de Gumbel (surtout utilisée par les hydrologues).

Ces lois permettent d'estimer la probabilité d'occurrence de telle valeur de paramètre mais aussi de comparer ou confirmer l'existence de deux populations différentes.

A titre d'exemple, pour distinguer deux populations (par exemple une population de points en contexte libre, de points en contexte captif), on peut utiliser une loi Log normale. On peut s'assurer graphiquement qu'une distribution observée obéit à une loi Log-normale. En effet, la courbe cumulative de la distribution log-normale, tracée sur un papier gausso-logarithmique est une droite, la droite de Henri.

2. Le fonds géochimique des eaux souterraines en éléments majeurs. Etat des connaissances

Un premier rapport a été essentiellement consacré à l'étude de la corrélation entre la composition chimique d'un aquifère et sa lithologie (Barbier *et al.*, 2001). Cette étude comporte deux approches :

- une approche bibliographique : l'origine et l'ordre de grandeur des concentrations sont rappelés pour chacun des éléments majeurs. Puis des exemples de compositions chimiques de référence choisis dans de grands systèmes aquifères ;

- une approche statistique : à partir de données, essentiellement issues des réseaux qualité des Agences de l'Eau, des typologies d'eau ont été définies pour chaque type lithologique (calcaire libre, grès captif, etc..).

Les résultats complets de cette étude sont présentés dans le volume 2 et ont fait l'objet d'un rapport intermédiaire (Barbier *et al.*, 2001). Dans le chapitre suivant, ne figurent que les résultats de l'analyse statistique (typologies d'eau), et des exemples d'analyses chimiques de grands systèmes aquifères.

2.1. RESULTATS DE L'APPROCHE BIBLIOGRAPHIQUE

2.1.1. Synthèse des occurrences par type lithologique

Préalablement à la présentation des occurrences rencontrées dans les eaux souterraines par type lithologique, le Tableau 3 présente les abondances en éléments majeurs dans les principaux types de roches et de sols.

Le tableau suivant résume l'ordre de grandeur des concentrations généralement mesurées dans les eaux souterraines pour chacun des éléments majeurs et pour chaque type de lithologie. Il ne s'agit que de valeurs indicatives basées sur des cas courants. Ces valeurs ne tiennent pas compte des concentrations extrêmes possibles dans certains contextes.

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

Tableau 3 : abondances moyennes en éléments toxiques, indésirables et majeurs dans les principaux types de roches (en ppm ou mg/Kg). D'après Horn et Adams (1966) dasn Hem (1985).

	Carbonates		*Sablo-gréseux*		*Evaporites*	*Socle*	*Volcanisme*	*Alluvions*
	Libre	*Captif*	*Libre*	*Captif*				
Ca	++ à +++	++	++ à +++	++	++ à +++	+ à ++	+	?
Mg	+ à ++	+ à ++	+ à ++	+ à ++	++ à ++++	+	+	?
Na	+ à ++	+ à +++	+ à ++	+ à +++	++ à ++++	+ à ++	+ à ++	?
K	+	+	+ à ++	+ à ++	+ à ++++	+	+	?
HCO_3	+++	+++	++ à +++	++ à +++	+ à ++	+ à ++	+ à ++	?
Cl	+	+ à ++	+	+ à ++	++ à ++++	+ à ++	+	?
SO_4	+ à ++	+ à ++	+ à ++	+ à ++	++ à ++++	+	?	?
SiO_2	+	+	+ à ++	+ à ++	+	+ à ++	+ à ++	?
NO_3	+	+	+	+	+	+	+	?

+ : quelques mg/L
++ : quelques dizaines de mg/L
+++ : quelques centaines de mg/L
++++ : quelques g/L et plus

Tableau 4 : ordre de grandeur des concentrations en éléments majeurs généralement mesurées dans les eaux souterraines en fonction de la lithologie de l'aquifère.

2.1.2. Exemples

Une étude bibliographique sur les teneurs en éléments majeurs dans les grands systèmes aquifères français a été entreprise au cours de la première phase du projet (Barbier *et al.*, 2001). Les résultats complets de cette synthèse sont présentés dans le volume 2. Le tableau 5 suivant en résume les principaux résultats. Il s'agit pour le lecteur de trouver là des exemples des éléments typiquement présents pour une lithologie donnée. Ce tableau ne se veut pas exhaustif et exclue les cas particuliers. Il ne donne que des exemples typiques pour chaque type de lithologie.

Lithologie	Etat	Eléments majeurs caractéristiques	Exemple
Calcaire	**Libre**	Ca, HCO_3, Mg (si dolomitique), Cl, K, SO_4	Calcaires du Bassin Parisien et du Bassin Aquitain, Karsts méditerranéens
	Captif	Ca, HCO_3, Na, Mg	Dogger (Rhin-Meuse)
Sablo-gréseux	**Libre**	Ca, HCO_3, Na, SiO_2	Grès du Trias inférieur (Lorraine)
	Captif	Ca, HCO_3, Na, Cl, K, Mg, SiO_2	Albien du Bassin Parisien, Grès du Trias inférieur (Lorraine), Cénomanien de Touraine
Socle		SiO_2, Na, Ca, Mg	Vosges, Massif Central, Massif Armoricain, Alpes, Pyrénées
Volcanisme		SiO_2, Na, Ca	Massif Central

Tableau 5 : exemples de paramètres chimiques caractéristiques dans de grands systèmes aquifères français.

2.2. RESULTATS DE L'APPROCHE STATISTIQUE

A partir d'analyses chimiques issues de différents organismes (principalement les Agences de l'Eau), des moyennes des teneurs en éléments majeurs ont été réalisées pour les lithologies suivantes : calcaire, grès, craie, sables, roches volcaniques, socle, schiste, migmatite, granite, gneiss, micaschiste. Le cas échéant, la notion de captivité (aquifère libre ou captif) ainsi que la distance à la côte (< ou > à 100 km) ont été prises en compte.

Les résultats de cette étude figurent dans les tableaux suivants 6 et 7. Il est important de souligner que l'utilisation de ces valeurs nécessite **quelques précautions**. En effet, si elles donnent les concentrations naturelles attendues dans une lithologie donnée, elles ne doivent pas être considérées comme **LA** composition chimique unique. Il s'agit d'un ordre de grandeur. N'oublions pas que ce ne sont que des statistiques réalisées sur un **nombre parfois très petit d'échantillon** (8 par exemple pour le volcanisme). Tout écart par rapport à ces concentrations ne devra donc pas être immédiatement considéré comme le résultat d'une influence anthropique. Une étude plus complète devra simplement être entreprise dans ce cas. Les valeurs obtenues rejoignent cependant les teneurs mesurées par Meybeck (1984) dans des eaux de surface (cf. tab.5 volume 2).

La mise à disposition prochaine des données de l'ensemble des réseaux existants à l'échelle nationale sur la banque nationale de données sur les eaux souterraines (ADES, Accès aux Données Eaux Souterraines) permettra **de refaire dans les prochaines années une étude statistique plus exhaustive, sur un nombre de données beaucoup plus important.**

			nb obs	Moyenne	Médiane	Minimum	Maximum	Ecart-Type
Micaschistes milieu libre	pH		7	6.2	6.0	5.6	7.3	0.6
	Ca	mg/L	7	3.6	2.4	1.2	12.4	3.9
	Mg	mg/L	7	1.3	1.0	0.4	4.0	1.3
	Na	mg/L	7	3.8	2.8	2.0	7.2	2.1
	K	mg/L	7	1.1	1.0	0.6	1.9	0.5
	HCO3	mg/L	7	15.7	7.9	5.2	60.7	20.1
	Cl	mg/L	7	3.4	3.0	2.5	5.9	1.2
	SO4	mg/L	7	1.9	0.8	0.4	5.3	1.9
	SiO2	mg/L	7	15.1	12.8	7.7	29.6	7.9

			nb obs	Moyenne	Médiane	Minimum	Maximum	Ecart-Type
Gneiss Milieu libre	pH		7	6.0	6.0	5.5	6.5	0.3
	Ca	mg/L	7	5.7	4.5	0.6	19.2	6.7
	Mg	mg/L	7	1.9	1.1	0.3	5.4	1.9
	Na	mg/L	7	6.0	4.8	1.2	13.4	4.7
	K	mg/L	7	0.8	0.7	0.5	1.4	0.3
	HCO3	mg/L	7	23.2	12.9	0.9	80.4	28.8
	Cl	mg/L	7	5.7	5.6	1.8	10.6	3.6
	SO4	mg/L	7	3.6	2.0	0.1	8.9	3.5
	SiO2	mg/L	7	20.8	19.2	6.7	43.4	14.1

			nb obs	Moyenne	Médiane	Minimum	Maximum	Ecart-Type
Granite Milieu Libre	pH		26	6.8	6.8	5.0	8.2	0.7
	Ca	mg/L	26	9.9	6.7	0.8	47.0	9.6
	Mg	mg/L	26	2.4	1.6	0.2	14.6	2.8
	Na	mg/L	26	3.7	2.8	0.0	13.8	3.2
	K	mg/L	26	0.9	0.7	0.1	3.0	0.7
	HCO_3	mg/L	26	35.0	22.1	2.9	167.9	34.3
	Cl	mg/L	26	3.2	2.1	0.5	15.0	3.5
	SO_4	mg/L	26	6.8	4.7	0.6	32.7	7.1
	SiO_2	mg/L	26	10.0	9.0	0.2	32.4	6.5

			nb obs	Moyenne	Médiane	Minimum	Maximum	Ecart-Type
migmatite	pH		4	6.5	6.5	6.0	6.8	0.3
	Ca	mg/L	4	6.0	5.3	2.5	10.8	3.6
	Mg	mg/L	4	1.7	1.5	1.0	2.7	0.8
	Na	mg/L	4	4.8	4.6	2.2	7.9	2.7
	K	mg/L	4	1.6	1.6	0.6	2.5	0.9
	HCO_3	mg/L	4	18.8	19.9	8.3	27.2	9.0
	Cl	mg/L	4	4.1	3.6	1.9	7.2	2.3
	SO_4	mg/L	4	3.4	2.7	0.7	7.5	2.9
	SiO_2	mg/L	4	17.5	16.7	10.7	25.7	7.4

			nb obs	Moyenne	Médiane	Minimum	Maximum	Ecart-Type
Schiste Milieu Libre	pH		3	6.5	6.7	6.1	6.8	0.4
	Ca	mg/L	3	4.3	4.4	3.6	4.9	0.7
	Mg	mg/L	3	2.2	2.2	1.9	2.4	0.3
	Na	mg/L	3	2.8	3.0	2.0	3.5	0.8
	K	mg/L	3	0.8	0.9	0.4	1.1	0.4
	HCO_3	mg/L	3	22.5	15.9	15.0	36.6	12.2
	Cl	mg/L	3	3.5	4.0	1.8	4.7	1.5
	SO_4	mg/L	3	2.6	3.0	0.9	3.8	1.5
	SiO_2	mg/L	3	8.1	9.7	3.2	11.3	4.3

nb obs : nombre d'observations utilisées pour le calcul des fonctions statistiques.

Tableau 6 : teneurs moyennes en éléments majeurs dans les eaux souterraines en fonction de la nature lithologique de l'aquifère (en mg/L).

			nb obs	Moyenne	Médiane	Minimum	Maximum	Ecart-Type
Schiste Milieu Libre <100 km des côtes	pH		3	6.5	6.6	5.6	7.3	0.9
	Ca	mg/L	3	27.4	9.0	1.4	71.8	38.6
	Mg	mg/L	3	6.5	6.5	1.4	11.5	5.0
	Na	mg/L	3	14.6	9.7	5.8	28.4	12.1
	K	mg/L	3	1.4	1.1	0.5	2.7	1.1
	HCO_3	mg/L	3	110.5	40.3	9.8	281.4	148.8
	Cl	mg/L	3	19.7	15.0	10.0	34.0	12.7
	SO_4	mg/L	3	15.3	19.0	7.0	20.0	7.2
	SiO_2	mg/L	3	15.9	16.0	11.7	20.0	4.2

			nb obs	Moyenne	Médiane	Minimum	Maximum	Ecart-Type
socle	pH		10	6.9	7.1	5.0	8.1	1.0
	Ca	mg/L	10	16.0	9.5	1.7	76.5	22.2
	Mg	mg/L	10	4.5	1.9	0.4	13.5	4.9
	Na	mg/L	10	2.5	1.4	0.0	10.1	3.0
	K	mg/L	10	1.0	0.9	0.1	3.3	0.9
	HCO_3	mg/L	10	57.0	27.0	2.9	242.0	73.3
	Cl	mg/L	10	4.3	2.9	0.5	20.0	5.8
	SO_4	mg/L	10	8.1	4.0	1.4	26.2	8.6
	SiO_2	mg/L	10	9.9	10.0	6.1	14.3	2.6

			nb obs	Moyenne	Médiane	Minimum	Maximum	Ecart-Type
volcanique	pH		8	6.5	6.4	6.4	6.6	0.1
	Ca	mg/L	8	4.2	4.0	3.2	6.2	1.1
	Mg	mg/L	8	1.3	1.4	0.5	2.6	0.8
	Na	mg/L	8	3.4	4.0	1.7	4.5	1.0
	K	mg/L	8	1.5	1.6	0.9	2.0	0.4
	HCO_3	mg/L	8	15.6	16.0	12.2	20.0	2.6
	Cl	mg/L	8	2.0	2.0	1.5	2.2	0.3
	SO_4	mg/L	8	4.4	4.5	2.0	8.0	2.0
	SiO_2	mg/L	8	11.0	11.0	9.0	13.0	1.5

			nb obs	Moyenne	Médiane	Minimum	Maximum	Ecart-Type
Grès Milieu Captif > 100 km des côtes	pH		54	7.1	7.2	5.1	8.2	0.6
	Ca	mg/L	54	37.9	24.9	1.4	140.0	39.0
	Mg	mg/L	54	10.0	5.8	0.3	39.4	10.1
	Na	mg/L	54	22.5	4.3	0.0	208.0	44.6
	K	mg/L	54	3.6	2.3	0.6	11.8	2.9
	HCO_3	mg/L	54	134.5	121.6	3.0	470.0	120.5
	Cl	mg/L	54	24.6	5.7	0.5	292.3	57.0
	SO_4	mg/L	54	39.5	9.5	0.5	512.0	84.2
	SiO_2	mg/L	54	9.7	7.0	2.8	75.0	12.1

			nb obs	Moyenne	Médiane	Minimum	Maximum	Ecart-Type
Grès Milieu Libre > 100 km des côtes	pH		28	6.5	6.9	4.5	8.4	1.0
	Ca	mg/L	28	34.8	8.1	2.0	127.0	43.5
	Mg	mg/L	28	7.2	2.6	0.4	30.9	8.4
	Na	mg/L	28	17.1	2.3	1.0	316.8	59.9
	K	mg/L	28	2.2	2.2	0.1	6.1	1.3
	HCO_3	mg/L	28	121.4	24.9	1.0	431.0	144.9
	Cl	mg/L	28	9.8	4.5	1.3	74.1	14.7
	SO_4	mg/L	28	34.4	15.0	0.8	290.4	60.4
	SiO_2	mg/L	28	7.6	7.9	1.4	15.4	3.6

nb obs : nombre d'observations utilisées pour le calcul des fonctions statistiques.

Tableau 6 (suite) : teneurs moyennes en éléments majeurs dans les eaux souterraines en fonction de la nature lithologique de l'aquifère (en mg/L).

			nb obs	Moyenne	Médiane	Minimum	Maximum	Ecart-Type
Grès Milieu Captif < 100 km des côtes	pH		5	7.7	7.7	7.4	7.8	0.2
	Ca	mg/L	5	44.2	45.3	30.2	62.5	13.2
	Mg	mg/L	5	8.2	7.6	2.7	12.4	3.8
	Na	mg/L	5	26.7	28.4	13.1	35.5	9.7
	K	mg/L	5	3.5	2.1	1.5	5.9	2.2
	HCO_3	mg/L	5	190.9	189.1	166.4	222.7	20.5
	Cl	mg/L	5	24.5	22.6	10.1	40.9	14.6
	SO_4	mg/L	5	15.1	5.2	0.9	35.0	16.8
	SiO_2	mg/L	5	12.7	11.8	9.4	16.7	3.2

			nb obs	Moyenne	Médiane	Minimum	Maximum	Ecart-Type
Sable milieu Captif > 100 km des côtes	pH		106	7.3	7.4	5.4	8.4	0.4
	Ca	mg/L	106	52.8	47.2	12.1	150.5	26.7
	Mg	mg/L	106	11.5	10.4	1.0	37.0	7.4
	Na	mg/L	106	26.4	21.5	1.9	133.7	23.3
	K	mg/L	106	4.7	1.9	0.6	19.0	4.6
	HCO_3	mg/L	106	184.2	173.7	28.1	418.5	74.2
	Cl	mg/L	106	24.9	15.1	2.4	272.0	32.6
	SO_4	mg/L	106	37.4	21.4	2.6	226.7	40.7
	SiO_2	mg/L	106	15.2	13.5	4.6	47.2	9.1

			nb obs	Moyenne	Médiane	Minimum	Maximum	Ecart-Type
sable Milieu Libre > 100 km des côtes	pH		62	7.3	7.4	5.8	8.3	0.6
	Ca	mg/L	62	61.0	67.0	3.8	135.2	34.4
	Mg	mg/L	62	10.3	9.0	1.0	48.0	8.2
	Na	mg/L	62	20.5	13.8	3.5	87.0	18.4
	K	mg/L	62	3.1	2.0	0.4	17.0	3.7
	HCO_3	mg/L	62	196.2	218.5	7.0	414.0	107.6
	Cl	mg/L	62	33.9	21.0	1.6	174.0	35.3
	SO_4	mg/L	62	28.4	26.8	1.0	200.0	27.1
	SiO_2	mg/L	62	10.6	9.8	0.1	37.9	6.8

			nb obs	Moyenne	Médiane	Minimum	Maximum	Ecart-Type
sable Milieu Captif < 100 km des côtes	pH		44	7.5	7.7	6.3	8.1	0.5
	Ca	mg/L	44	43.3	39.9	19.7	96.0	17.9
	Mg	mg/L	44	11.7	11.1	2.7	33.6	6.4
	Na	mg/L	44	29.6	22.0	9.6	108.4	22.3
	K	mg/L	44	4.5	3.7	1.2	12.0	2.4
	HCO_3	mg/L	44	180.8	191.6	70.7	294.7	52.4
	Cl	mg/L	44	29.0	20.4	7.9	118.9	23.8
	SO_4	mg/L	44	36.3	18.3	4.8	263.2	53.2
	SiO_2	mg/L	44	14.3	12.9	9.1	24.8	4.3

			nb obs	Moyenne	Médiane	Minimum	Maximum	Ecart-Type
sable Milieu Libre < 100 km des côtes	pH		15	7.5	7.6	6.5	8.2	0.4
	Ca	mg/L	15	46.4	43.4	14.7	94.3	23.3
	Mg	mg/L	15	16.1	16.4	5.1	34.7	9.5
	Na	mg/L	15	52.6	42.0	14.0	118.5	34.8
	K	mg/L	15	6.6	5.0	1.7	12.5	3.5
	HCO_3	mg/L	15	199.6	201.3	119.0	289.2	53.6
	Cl	mg/L	15	45.5	36.4	10.6	110.6	30.8
	SO_4	mg/L	15	76.6	33.2	0.5	279.9	93.2
	SiO_2	mg/L	15	13.6	12.7	8.8	24.8	3.9

nb obs : nombre d'observations utilisées pour le calcul des fonctions statistiques.

Tableau 6 (suite) : teneurs moyennes en éléments majeurs dans les eaux souterraines en fonction de la nature lithologique de l'aquifère (en mg/L).

			nb obs	Moyenne	Médiane	Minimum	Maximum	Ecart-Type
Calcaire Milieu captif > 100 km des côtes	pH		11	7.4	7.4	7.0	8.3	0.4
	Ca	mg/L	11	69.8	79.0	13.5	105.0	30.9
	Mg	mg/L	11	13.8	10.4	2.1	46.7	12.5
	Na	mg/L	11	28.5	7.3	4.7	106.6	32.1
	K	mg/L	11	2.1	0.9	0.7	6.4	1.9
	HCO_3	mg/L	11	291.4	301.3	194.0	364.0	55.2
	Cl	mg/L	11	18.3	15.9	6.3	48.9	11.6
	SO_4	mg/L	11	26.5	10.5	4.8	89.8	30.8
	SiO_2	mg/L	11	11.0	10.6	6.5	17.8	3.2

			nb obs	Moyenne	Médiane	Minimum	Maximum	Ecart-Type
calcaire Milieu Libre > 100 km des côtes	pH		64	7.3	7.3	6.9	8.0	0.2
	Ca	mg/L	64	97.0	98.4	40.1	194.5	22.5
	Mg	mg/L	64	13.2	11.1	0.7	44.2	9.7
	Na	mg/L	64	3.3	1.7	1.0	15.8	3.6
	K	mg/L	64	1.0	0.6	0.1	3.9	1.0
	HCO_3	mg/L	64	297.5	300.5	167.8	429.4	54.7
	Cl	mg/L	64	10.2	8.8	1.0	38.0	7.2
	SO_4	mg/L	64	28.1	18.4	1.8	390.3	49.0
	SiO_2	mg/L	64	7.1	6.6	3.4	17.4	2.9

			nb obs	Moyenne	Médiane	Minimum	Maximum	Ecart-Type
Calcaire Milieu Captif < 100 km des côtes	pH		108	7.7	7.7	6.5	8.5	0.4
	Ca	mg/L	108	51.0	42.3	18.0	146.7	26.7
	Mg	mg/L	108	9.4	7.2	2.7	34.3	6.0
	Na	mg/L	108	29.3	22.4	8.4	124.1	19.9
	K	mg/L	108	3.7	2.8	1.4	12.8	2.3
	HCO_3	mg/L	108	195.4	193.0	66.5	419.0	63.2
	Cl	mg/L	108	35.7	29.8	8.8	117.4	23.6
	SO_4	mg/L	108	23.7	9.3	0.2	277.6	46.0
	SiO_2	mg/L	108	12.7	12.4	8.6	23.5	2.3

			nb obs	Moyenne	Médiane	Minimum	Maximum	Ecart-Type
craie Milieu Libre > 100 km des côtes	pH		32	7.3	7.2	6.9	7.9	0.2
	Ca	mg/L	32	116.9	113.0	58.8	195.0	23.0
	Mg	mg/L	32	10.7	9.6	0.9	31.9	8.8
	Na	mg/L	32	11.1	9.8	3.1	56.7	9.4
	K	mg/L	32	2.5	2.3	0.5	8.2	1.9
	HCO_3	mg/L	32	338.8	335.0	139.0	470.0	57.9
	Cl	mg/L	32	21.3	20.5	5.6	67.0	11.2
	SO_4	mg/L	32	32.9	15.6	3.6	205.0	42.0
	SiO_2	mg/L	32	13.4	11.6	3.0	26.0	5.9

			nb obs	Moyenne	Médiane	Minimum	Maximum	Ecart-Type
craie Milieu Libre < 100 km des côtes	pH		87	7.2	7.3	6.6	7.9	0.2
	Ca	mg/L	87	112.0	111.0	56.0	204.0	17.3
	Mg	mg/L	87	5.7	4.0	2.2	37.5	5.9
	Na	mg/L	87	12.9	9.5	5.9	91.1	11.6
	K	mg/L	87	2.3	1.7	0.5	17.2	2.3
	HCO_3	mg/L	87	323.6	323.0	179.0	492.0	44.6
	Cl	mg/L	87	21.3	19.0	10.4	109.0	12.9
	SO_4	mg/L	87	19.8	10.0	1.7	244.0	34.9
	SiO_2	mg/L	87	11.8	10.0	3.8	30.5	4.8

nb obs : nombre d'observations utilisées pour le calcul des fonctions statistiques.

Tableau 6 (suite) : teneurs moyennes en éléments majeurs dans les eaux souterraines en fonction de la nature lithologique de l'aquifère (en mg/L).

Lithologie Générale	SiO_2	nb obs	Ca	Mg	Na	K	Cl	SO4	HCO_3	Ca/Mg	Ca/Na	SiO2/ Σc+
	meq/l		meq/l	meq/l	meq/l	meq/l	meq/l	meq/l	meq/l			
Calcaires	0.1	201	5.3	0.7	0.1	0.0	0.3	0.4	5.0	7.5	42.5	0.02
Craie	0.2	123	5.6	0.3	0.3	0.0	0.5	0.3	5.1	21.3	17.7	0.03
Gneiss	0.3	7	0.1	0.1	0.2	0.0	0.1	0.1	0.2	1.1	0.8	0.64
Granite	0.2	26	0.5	0.2	0.2	0.0	0.1	0.1	0.3	2.1	2.2	0.20
grés	0.1	87	1.8	0.9	0.1	0.1	0.2	0.4	3.0	2.0	12.4	0.03
Micaschiste	0.2	7	0.1	0.1	0.1	0.0	0.1	0.0	0.1	1.5	1.0	0.57
Migmatite	0.3	4	0.3	0.1	0.2	0.0	0.1	0.1	0.3	2.2	1.3	0.58
Sable	0.4	227	3.0	0.9	1.1	0.0	0.8	0.7	2.9	3.5	2.7	0.06
Schiste	0.3	6	0.4	0.4	0.5	0.0	0.4	0.4	0.5	1.1	0.8	0.20
Lithologie générale	SiO2	nb obs	Ca	Mg	Na	K	Cl	SO4	HCO3	Ca/Mg	Ca/Na	
	mg/L		mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L			
Calcaires	6.8	201	105.4	8.5	2.8	1.0	11.7	17.8	305.0	7.5	42.5	
Craie	11.6	123	112.4	3.2	7.3	1.5	18.8	13.0	311.0	21.3	17.7	
Gneiss	19.3	7	2.8	1.5	4.0	1.0	4.2	3.0	9.6	1.1	0.8	
Granite	13.5	26	9.2	2.7	4.7	1.4	5.1	4.8	20.1	2.1	2.2	
Grés	7.2	87	36.2	11.2	3.3	2.4	6.4	19.6	182.9	2.0	12.4	
Micaschiste	12.8	7	2.4	1.0	2.8	1.0	3.0	0.8	7.9	1.5	1.0	
Migmatite	16.7	4	5.3	1.5	4.5	1.6	3.6	2.7	19.9	2.2	1.3	
Sable	21.1	227	59.6	10.4	25.8	1.3	27.7	31.4	175.1	3.5	2.7	
Schiste	16.0	6	8.3	4.6	11.6	1.6	14.5	19.0	29.9	1.1	0.8	

nb obs : nombre d'observations utilisées pour le calcul des fonctions statistiques.
Σc+ = somme des cations exprimée en meq/l

Tableau 6 (suite) : Composition chimique moyenne des eaux souterraines obtenues par l'étude statistique, pour les principales lithologies d'aquifères associées.

A titre comparatif, on présentera ici un type de résultats complémentaires (tableau 7).

C'est ceux d'une étude très complète réalisée par Meybeck (1984) avec pour objectif principal d'examiner les liens entre la composition chimique des eaux courantes de surface et la nature lithologique de leur bassin versant. Le but était de déterminer l'origine et la variabilité des éléments considérés dans l'étude (Si, Ca, Mg, Na, K, Cl, S, C, Sr, F, B, N, P) et de tenter d'attribuer une composition chimique typique à chaque type de roches les pus couramment répandues : granite, gneiss, micaschistes, basalte, trachyandésite, rhyolite, grès , arkose, schiste marne, calcaire, dolomie, évaporites.

L'étude s'est faite sur de petits bassins versants (10 km^2) exempts de pollution anthropique, c'est à dire loin des zones urbanisées et industrielles, sans habitation, sous couvert de forêt, loin du littoral. Les sites retenus sont des petits cours d'eau

échantillonnés en tête de bassin situés dans des forêts (85 % des bassins) ou sur des prairies alpines (15 %).

Les principaux résultats sont présentés dans le tableau 7. Ce tableau est donné à titre comparatif puisque dans de nombreux cas les eaux superficielles alimentent ou drainent les systèmes aquifères et que par conséquent leur composition chimique influence celle des eaux souterraines, et s'en rapproche notamment pour les éléments issus du lessivage des roches. Cependant, dans les eaux souterraines, les pressions de CO_2 étant différentes de celles des eaux de surface, les pH évolueront différemment (pH plus élevés dans les eaux souterraines que dans les eaux de surface), l'alcalinité par conséquent sera plus faible, et les teneurs en calcium également du fait du contrôle par l'équilibre avec la calcite, notamment.

Type de roches	Nb données	SiO2	Σ+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na^{+}	K^{+}	Cl^{-}	SO_4^{2-}	HCO_3^{-}	Ca^{2+}/Mg^{2-}	Ca^{2+}/Na^{+}	SiO_2/Σ^{+}
		mg/l	meq/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	eq/eq	eq/eq	mole/eq
A. Echantillons d'analyses de tous pays													
roches plutoniques	11	8	0.14	1.6	0.18	0.87	0.27				5.2	2.1	0.9
roches volcaniques	24	21.7	0.7	6.5	2.16	4.8	1.33				1.8	1.5	0.5
roches métamorphiques	18	9.9	0.27	2.8	0.72	1.15	0.86				2.3	2.7	0.65
roches détritiques non carbonatées	16	7	0.20	2.2	0.58	0.85	0.27				2.3	3	0.5
roches détritiques carbonatées et calcaires	17	5.1	2.5	39.5	5.4	1.31	0.7				4.4	34	0.03
évaporites	13	7	18	61.2	17.3	310.5	3.5	479	112.3	131.8	2.1	0.2	0.006
B. Petits bassins français													
roches plutoniques et métamorphiques	30	9	0.185	0.96	0.53	1.91	0.36		1.8	9	1.1	0.6	0.75
roches volcaniques	54	12.8	0.435	3.14	1.98	2.3	0.54		0.42	26	0.95	1.5	0.45
roches détritiques non carbonatées	47	9.6	0.5	4.8	1.8	2.1	0.82		5.3	2.3	1.6	2.8	0.30
roches détritiques carbonatées et calcaires	60	6.4	3.55	64.6	3.2	0.82	0.41		4.26	213.3	12	90	0.03
Evaporites (C.)	6	8	20	248	84	13.8	1.56	21.3	720	268	1.8	20	0.006

A Valeurs médianes des concentrations **après déduction des apports** atmosphériques pour chaque élément

B Moyennes géométriques des concentrations observées en France, **après déduction des apports atmosphériques**, pour chaque élément

C pour les évaporites, médiane des valeurs des eaux de 6 bassins évaporitiques de Lorraine – Franche-Comté, Alpes et Provence (valeurs hors crues)

Tableau 7 : Composition chimique moyenne des eaux de surface drainant les principales catégories de roches (Meybeck, 1984).

3. Le fonds géochimique des eaux souterraines en éléments mineurs. Etat des connaissances

Un inventaire des connaissances sur les éléments classés comme indésirables et toxiques par les normes française et européenne a été réalisé. Le lecteur trouvera ainsi pour chaque élément l'ordre de grandeur des concentrations généralement rencontrées à l'état naturel dans les eaux souterraines, le contexte géologique favorable à la présence de cet élément, ainsi que des exemples choisis de préférence sur le territoire français.

Les résultats complets de cette étude sont disponibles dans le volume 3. On trouvera toutefois dans ce chapitre un rappel des normes en vigueur sur les teneurs en éléments traces dans les eaux destinées à l'alimentation en eau potable, ainsi qu'un récapitulatif de(s) lithologie(s) favorable(s) à chaque élément, et enfin une synthèse par élément des plus fortes concentrations naturelles relevées dans la littérature.

3.1. RAPPEL DES NORMES RELATIVES AUX ELEMENTS INDESIRABLES ET AUX ELEMENTS TOXIQUES

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

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

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

Deux textes sont actuellement en vigueur pour définir les normes en éléments toxiques et indésirables dans les eaux destinées à la consommation humaine : le décret français 89-3, et la Directive européenne (n°98/83/CE du Conseil du 3 novembre 1998). A ces deux textes, vient s'ajouter le tout nouveau décret français n°2001-1220 du 20 décembre 2001. Il transpose la Directive de 1998, et remplacera pour la plupart des éléments, les limites de qualité à compter du 25 décembre 2003.

3.1.1. Les décrets français du 3 janvier 1989 et du 20 décembre 2001

Le décret français du 3 janvier 1989 (n°89-3)

Le décret 89-3 fixe des valeurs limites pour l'alimentation en eau potable sur les paramètres suivants :

- paramètres physico-chimiques (pH, température,...),
- substances indésirables,
- substances toxiques,
- paramètres microbiologiques,
- pesticides.

Ce texte est depuis le 20 décembre 2001 remplacé par le nouveau décret n°2001-1220, qui transpose en droit français la Directive de 1998.

Les valeurs guides définies pour les éléments toxiques et indésirables sont reportées dans le Tableau 8. Elles sont applicables au point de mise en distribution de l'eau, qu'il y ait eu traitement ou non.

Le décret français du 20 décembre 2001 (n°2001-1220)

Ce décret correspond à la transposition en droit français de la Directive. Il remplacera à compter du 25 décembre 2003 le décret 89-3. Les normes fixées par ce texte figurent dans le Tableau 8.

3.1.2. La directive européenne 98/83/CE

La directive européenne du 3 novembre 1998 (98/83/CE) fixe des concentrations maximales admissibles (CMA) plus strictes, notamment pour les éléments toxiques et indésirables (Tableau 8).

	Elément	*France, décret 2001-1220*	*Direct. Europ. 03/11/98*	*France, décret 89-3*	*Risque(s) associé(s)*
Indésirables	**Al**	200	200	200	Coloration, goût Alzheimer ? Encéphalopathies myocloniques
	Ag	-	-	10	Argyrie (dose totale>10g)
	Ba	700	-	100*	-
	B	1 000	1 000	-	Irritations gastro-intestinales Troubles de la reproduction ?
	Cu	2 000	2 000	1 000	Irritations intestinales Cirrhoses chez certaines personnes
	Fe	200	200	200	Coloration, goût
	Mn	50	50	50	Formation de dépôts noirs
	F	1 500	1 500	1 500 (T=8-12°C) 700 (T=25-30°C)	Fluorose dentaire et/ou squelettique
	P	-	-	5 000	(eutrophisation des cours d'eau)
	Zn	-	-	5 000	Goût, aspect
Toxiques	**Sb**	5	5	50	SbO3 : cancer, réduction de la durée de vie ?
	As	10	10	50	Poison Cancérigène (cutané)
	Cd	5	5	5	Accumulation dans les reins Cancérigène (en inhalation) Détérioration des os
	Cr	50	50	50	Cancer du poumon (Cr^{VI}) Génotoxicité (Cr^{VI})
	Hg	1	1	1	Organique : affection du système nerveux central Inorganique : reins
	Ni	20	20	50	Allergène Inhalation : asthme, cancérigène, mutagène
	Pb	10	10	50	Aigüe : système nerveux central, moëlle osseuse, appareil digestif Chronique : système nerveux central (saturnisme)
	Se	10	10	10	Aigües : atteintes cutanées, respiratoires Chronique : appareil digestif, troubles neurologiques, dentaires

**recommandation pour les eaux de surface destinées à l'AEP. L'OMS suggère une valeur guide de 0.7 mg/L.*

Tableau 8 : concentrations maximales admissibles (en µg/L) en éléments toxiques et indésirables dans les eaux destinées à la consommation humaine

3.2. SYNTHESE DES OCCURRENCES SIGNIFICATIVES EN ELEMENTS MINEURS EN FONCTION DE LA LITHOLOGIE

Préalablement à la présentation des occurrences rencontrées dans les eaux souterraines par type lithologique, les tableaux 9 et 10 présentent les abondances en éléments mineurs dans les principaux types de roches et de sols.

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

Tableau 9 : teneurs totales (en ppm ou mg/kg) en éléments traces métalliques, fer et manganèse dans les sols français (hors sites anthropisés). Données du programme INRA-ASPITET. D'après Darmendrail et al., 2000

	Teneurs (mg/Kg)		
	Roches, monde entier (Wedepohl, 1972) *Moyennes de divers types de roches*	**Sols, France**	
		Médiane (Baize, 1997)	**Moyenne géométrique (Barbier, 1979)**
As	1.30-15.5	--	--
Cd	0.01-1.1	0.16	<1
Cr	7-290	66	60
Cu	11-132	13	20
Ni	14-87	31	26
Pb	7-114	34	45
Zn	60-103	80	114
Mn	--	754	800
Fe	--	32000	28000
S	273-2200	--	--
F	250-2200	--	--
Cl	166-2235	--	--
Ba	280-1520	--	600

Tableau 10 : abondances de quelques éléments dans les roches à l'échelle mondiale et dans les sols français. D'après Barbier et Piantone, 2001.

Le Tableau 11 récapitule, pour chaque type d'aquifère, les éléments dont les concentrations sont susceptibles de dépasser les normes.

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

+++ : pouvant dépasser 10 % des cas, pour tout ou partie (aquifères étendus) des milieux considérés
++ : assez fréquentes
+ : très occasionnelles
- : absentes ou rarissimes
(-) ou (+) : estimation ne découlant pas de mesures disponibles, mais de considérations théoriques sur le comportement des éléments, que ce soit en solution ou dans le milieu géologique.
? : peu ou pas de données valides, théoriques ou d'observation

Tableau 11 : synthèse des occurrences en éléments toxiques et indésirables, susceptibles de dépasser les normes AEP, en fonction de la nature de l'aquifère. Les lettres entre parenthèses renvoient aux commentaires exposés ci-après.

Commentaires sur le Tableau :

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

(b) *Alluvions* : peu de mesures directes sont accessibles pour les éléments en traces. Les estimations présentées ici supposent qu'en régime influencé, les eaux vont être en partie issues d'eaux de surface (fleuves ou rivières), et seront donc des mélanges. Par suite, on admet qu'elles manifesteront de

façon occasionnelle ou assez fréquente des concentrations élevées, mais atténuées par rapport à celles que l'on rencontrera éventuellement dans les nappes aquifères voisines.

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

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

(e) *Antimoine* : l'origine de la présence de Sb dans les eaux près de gîtes minéraux à antimoine, dans le socle cristallin, n'est pas encore claire : fonds géochimique élevé dans les roches ? pollutions liées aux exploitations ? (rapport R 39544).

(f) *Sélénium* : estimations fondées sur le rapport R 40114.

(g) *Aluminium* : cf. le paragraphe consacré à cet élément dans le présent rapport. Concentrations élevées dans les eaux non filtrées, dans les eaux acides (pH < 5), et par conséquent dans le socle cristallin, peut-être aussi le sablo-gréseux.

(h) Cf. rapport R 40448. La fréquence du baryum dans les calcaires ou grès est entre autre attribuée aux occurrences de barytine dans le Trias et à la base du Jurassique. De même pour le fluor (présence de fluorine). On suppose que le baryum dépassera plus facilement la norme de 0,1 mg/l, que le fluor celle de 1,5 mg/l ; ceci à l'exception de l'Ouest de la France où les eaux sont légèrement sulfatées, ce qui inhibe le passage en solution du baryum.

(i) Présence possible de fortes valeurs en bore dans les roches d'origine marine, comme les calcaires du Jurassique et du Crétacé (craie).

(j) Présence fréquente de fer et manganèse, à l'exception des aquifères libres, et des parties profondes des aquifères fissurés. Présence plus marquée dans les terrains à eaux acides (grès, cristallin).

(k) les normes de potabilité pour ces deux éléments sont très élevées, 5 mg/l pour P et 5 mg/l pour Zn.

Le Tableau 12 donne les plus fortes concentrations en éléments toxiques et indésirables rencontrées dans la littérature. Ces valeurs ne doivent pas être considérées comme les teneurs maximales possibles pour chaque élément. Elles ne sont issues que de la bibliographie utilisée pour cette étude qui ne se veut pas complètement exhaustive.

	Elément	*Concentration maximale (µg/L)*		*Norme (décret français 1220 du 20/12/2001)*	*Contexte géologique*	*Référence*
Toxiques	**Antimoine**	27		5	Sédimentaire (grès+calcaires)	Barbier et Chery (1995)
	Arsenic	6263		10	Calcaires du Bathonien supérieur et du Callovien (Haut-Rhin)	BRGM (1997) R39799
	Cadmium	0.06		5	Karst (Hérault)	Petelet (1998)
	Chrome	France	6.9	50	Molasse à glauconie	Hesske et al. (1997)
		Hors France	300		Alluvions (Arizona)	Robertson (1991)
	Mercure	France	0.06	1	Mio-pliocène des Landes	Ruhard et Bertrand (1993)
		Hors France	6.2		Granite (Floride)	Sidle (1993)
	Nickel	100		20	Craie (Artois-Picardie)	Vallee (1999)
	Plomb	<1		10	Schistes, gneiss, granites	Barbier et Chery (1995)
	Sélénium	55		10	Calcaires oxfordiens (Est du Bassin Parisien)	Données 1999 de l 'AERM
Indésirables	**Aluminium**	-		200	-	-
	Argent	<1		-	-	-
	Baryum	1600		700	Grès du Trias (Ardèche)	Barbier et Chery (1995)
	Bore	>350 000		1000	Guiollot (1978)	
	Cuivre	24		2000	Calcaires riches en Pb	Barbier et Chery (1995)
	Fer	12 840		200	Sables aptiens (Bassin Parisien)	Bourg et al. (1987)
	Fluor	12 000		1 500	Portlandien	Gadalia et Laurendon (1994)
	Manganèse	1328		50	Sables aptiens (Aube)	Bourg et al. (1987)
	Phosphore	150		-	Craie (Artois-Picardie)	Données de l'AEAP et Equilbey et al. (2000)
	Zinc	2160		-	Alluvions plio-quaternaires (Alsace)	Grandarowski (1979)

Remarque : Des **concentrations supérieures** peuvent exister. Il y a à cela deux raisons principales :
1. La bibliographie utilisée n'est pas exhaustive
2. Ces valeurs sont amenées à évoluer au fur et à mesure de l'acquisition de nouvelles données

Tableau 12 : concentrations maximales connues (en µg/L) en éléments toxiques et indésirables (d'origine naturelle uniquement). Les minima sont nuls.

4. Les processus influençant le fonds géochimique : quels sont-ils ? comment les identifier ?

Le fonds géochimique d'un aquifère n'est pas uniquement le résultat des interactions entre l'eau et la matrice rocheuse à travers laquelle elle circule. D'autres mécanismes, d'origine naturelle, interviennent. Ces processus sont :

- la salinité,
- le confinement d'une eau (dénitrification, passage nappe libre – nappe captive)
- le phénomène de drainance (ou tout autre mélange entre eaux d'horizons différents),
- l'impact de l'abandon des carrières et des mines (« Drainage acide »).

L'origine et le fonctionnement de ces mécanismes ainsi que les méthodes qui permettent de les identifier sont décrits dans le volume 4. Le lecteur trouvera toutefois dans les pages suivantes une synthèse des guides méthodologiques servant à les identifier.

4.1. ORIGINE D'UNE SALINITE

Le Tableau 13 résume les principaux outils permettant de déterminer l'origine d'une salinité dans une nappe.

OUTILS			*APPLICATIONS*
Chimie classique		Cl, Br	Identifier des mélanges
		Cations (Na, K, Mg)	Déterminer l'origine d'une eau
		Sr, Li	Evaluer les interactions eau – roche, estimer le temps de séjour de l'eau dans l'aquifère
Isotopes	***Stables***	Eau (^{18}O,^{2}H)	Déterminer l'origine d'une eau (marine, météorique, mixte), calculer la participation de chaque pôle (%), identifier d'éventuelles modifications (évaporation,...)
		Sulfates dissous (^{18}O, ^{34}S)	Déterminer l'origine des sulfates (marine, lessivage de sels évaporitiques anciens, oxydation de sulfures), identifier certains processus (oxydation, réduction bactérienne, précipitation de minéraux sulfatés, dissolution d'évaporites, ...)
		^{11}B, $^{87}Sr/^{86}Sr$	Interactions eau - roche
	Radioactifs	^{3}H	Déterminer l'âge d'une intrusion marine, identifier une alimentation par des eaux anciennes, dater la recharge, vérifier la préservation d'un aquifère
		^{14}C	Déterminer l'âge d'une intrusion marine, calculer les vitesses de transfert

Tableau 13 : résumé des outils servant à identifier l'origine d'une salinité dans une nappe d'eau.

4.2. CONFINEMENT

Dans les grands systèmes aquifères dont une partie est captive, il est important d'identifier le passage nappe libre – nappe captive ainsi que l'ensemble des mécanismes associés à ce changement. Les incidences sur la chimie de l'eau, et donc sur sa qualité, sont en effet multiples (dénitrification, augmentation de la teneur en éléments métalliques dont les teneurs sont susceptibles de dépasser les normes, ...).

Les paragraphes suivants résument les outils qui permettent d'identifier ces mécanismes.

4.2.1. Mise en solution d'éléments métalliques

Lorsqu'une nappe devient captive, les conditions d'oxydoréduction changent. Le milieu devient progressivement réducteur et donc favorable à la mise en solution d'ions métalliques tels que le fer, le manganèse, ou encore le nickel. Les concentrations de ces éléments augmentent rapidement et dépassent souvent les normes dans les systèmes les plus profonds. Il est donc important pour un gestionnaire qui désire prévoir l'évolution de la qualité de l'eau d'une nappe de localiser la limite libre – captif.

Différents outils sont à sa disposition pour identifier la mise en solution d'éléments métalliques au passage nappe libre – nappe captive. Ces outils sont basés sur le suivi des conditions d'oxydoréduction. Il s'agit de :

- la mesure des paramètres physico-chimiques : Eh, O_2 dissous, ...,
- les teneurs en éléments métalliques et leur corrélation avec les nitrates,
- la mesure du carbone organique dissous ou de l'oxydabilité,
- les outils servant à identifier une dénitrification.

4.2.2. Dénitrification

L'autre grand mécanisme qui a lieu au passage libre – captif d'une nappe est le phénomène de dénitrification. En effet, les conditions réductrices du milieu induisent une dégradation des nitrates. Le phénomène, son origine et les mécanismes qui le contrôlent, sont exposés dans le volume 4.

Mais une baisse de la teneur en nitrates dans un aquifère n'a pas pour seule origine possible une dénitrification. Il peut également y avoir une dilution (par apport d'une eau pauvre en nitrates) ou encore une assimilation des nitrates par la végétation. Le problème pour le gestionnaire est alors de comprendre et d'identifier l'origine de cette diminution des nitrates. Les outils permettant de répondre à cette question sont résumés dans le Tableau 14.

<table>
<tr><th colspan="3">Baisse de la teneur en nitrates</th></tr>
<tr><th colspan="3">HYPOTHESES</th></tr>
<tr><th>Dilution</th><th>Assimilation</th><th>Dénitrification</th></tr>
<tr><th colspan="3">METHODES D'IDENTIFICATION</th></tr>
<tr><td>Suivi des paramètres physico-chimiques</td><td rowspan="2">Comparaison de la limite libre - captif avec le couvert végétal</td><td>Hydrogéochimie (suivi des paramètres chimiques et du gradient de potentiel redox)</td></tr>
<tr><td>Isotopes stables de l'azote
Nitrates enrichis en ^{15}N</td><td>Suivi de l'excès de N_2</td></tr>
<tr><td rowspan="3">Isotopes radioactifs
Datation des eaux (^{3}H et ^{14}C)</td><td rowspan="3">Isotopes stables de l'azote
$\delta^{15}N$ des nitrates constant</td><td>Isotopes stables de l'azote
Nitrates résiduels enrichis en ^{15}N, et N_2 produit appauvri</td></tr>
<tr><td>Isotopes stables de l'oxygène
Nitrates résiduels enrichis en ^{18}O</td></tr>
<tr><td>Isotopes stables du soufre
Identification d'une dénitrification autotrophe avec pyrite</td></tr>
</table>

Tableau 14 : outils disponibles pour interpréter une baisse de la teneur en nitrates.

4.2.3. Mise en évidence d'une drainance

Dans les aquifères dits semi-captifs, les épontes laissent parfois circuler l'eau. Pour un aquifère donné, il existe ainsi un flux sortant ou un flux entrant. Il y a dans ce dernier cas apport d'une eau de qualité différente. Il est donc important, pour prévoir l'évolution de la qualité d'une nappe, d'identifier ce type de phénomène.

Les différents outils qui permettront au gestionnaire d'identifier une drainance sont résumés dans le Tableau 15.

OUTILS			*APPLICATIONS*
Eléments majeurs		Cl, SO_4, NO_3,...	Marqueurs du contexte géologique d'origine
Eléments traces		Se, As, F, ...	Marqueurs du contexte géologique d'origine
Isotopes	Stables	^{18}O, ^{2}H, ^{34}S	Marqueurs des interactions avec le milieu
	Radioactifs	^{3}H, ^{14}C, ^{36}Cl, ^{238}U	Datation des eaux, calcul de mélanges

Tableau 15 : résumé des outils disponibles pour identifier une drainance.

4.3. « DRAINAGE ACIDE »

L'abandon des carrières et des mines est à l'origine du phénomène naturel appelé « drainage acide ». Il s'agit d'une mise en solution d'éléments métalliques et/ou d'une acidification des eaux et, qui ont lieu principalement grâce à l'oxydation des sulfures métalliques de la roche ainsi exposée à l'air libre. Les conséquences de ce phénomène sont suffisamment importantes pour justifier la nécessité, pour les professionnels de l'eau, de s'y intéresser : dégradation de la qualité de l'eau (pH acide, teneurs « hors norme » en métaux toxiques). Elles concernent non seulement l'eau destinée à la consommation humaine (contamination de nappes captées pour l'AEP), mais aussi l'ensemble de la vie aquatique, allant jusqu'à la disparition de certaines espèces.

La Figure 3 résume les étapes à suivre pour identifier un risque de drainage acide dans les eaux souterraines.

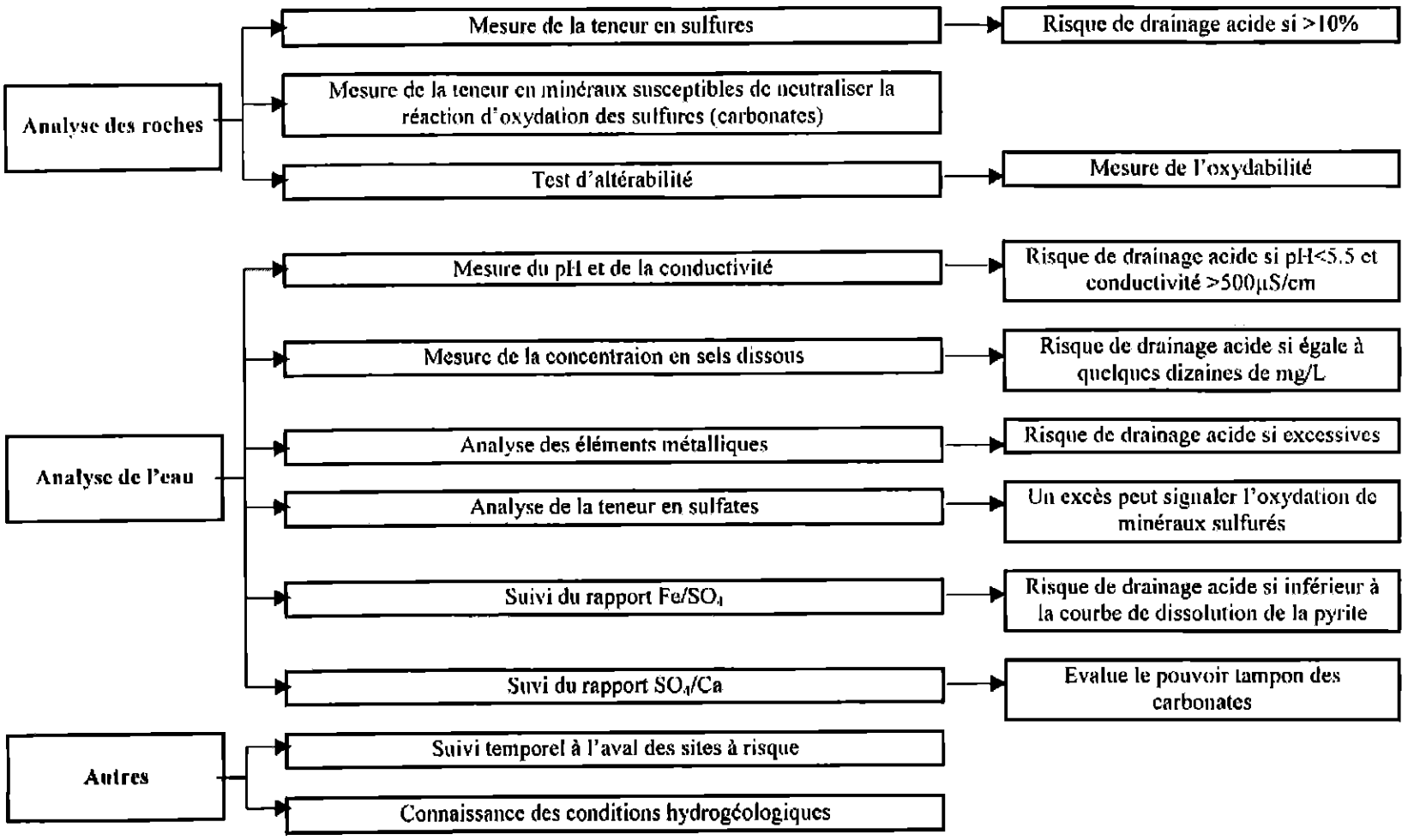


Figure 3 : méthodologie pour identifier un risque de drainage acide

5. Exemples d'application de la méthodologie

Suite à l'élaboration du guide méthodologique servant à caractériser le fonds géochimique des aquifères, une phase de validation destinée à appliquer la méthodologie a été réalisée. Il s'agit de tester la méthodologie sur deux zones et d'illustrer de façon concrète les modalités pratiques de son utilisation.

Deux aquifères ont été retenus pour tester la méthodologie :

- le massif basaltique des Coirons (Ardèche). C'est essentiellement le manque de connaissances sur les systèmes basaltiques (cf. § 3.2) qui a motivé ce choix,
- l'aquifère calcaire du Jurassique moyen et supérieur en Lot-et-Garonne et en Dordogne. La diversité de la qualité de l'eau dans ce système encore mal connu est une des raisons de sa sélection.

L'application de la méthodologie à ces deux zones est détaillée dans le volume 5. Le lecteur trouvera cependant dans ce chapitre une synthèse des différentes étapes qui constituent la méthodologie. Ces éléments devraient lui fournir un aperçu concret de la démarche à suivre pour identifier le fonds géochimique d'un aquifère.

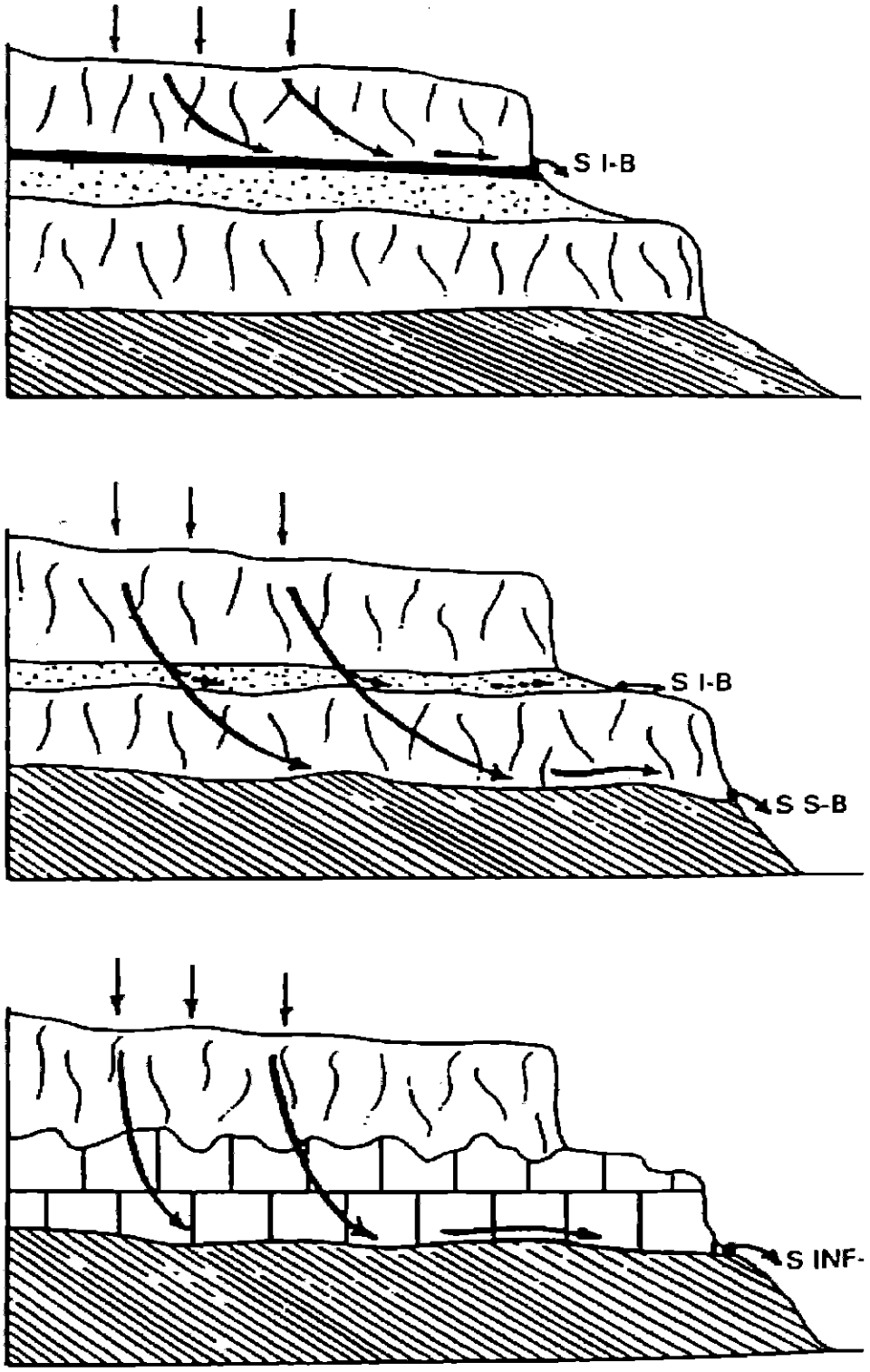
5.1. LE MASSIF DES COIRONS

Le Massif des Coirons est un petit plateau basaltique situé au sud de Privas en Ardèche. L'ensemble des coulées qui le composent repose sur des sédiments d'âge Jurassique et Crétacé (calcaires du Tithonique au Nord, marnes valanginiennes, et calcaires et marnes de l'Hauterivien au Sud).

D'un point de vue hydrogéologique, le plateau des Coirons se caractérise par l'existence de nombreuses sources en bordure du massif. Naud (1971) distingue trois types de sources (Figure 4) :

- les sources inter-basaltiques : elles sont liées à la présence de couches rouges imperméables entre deux coulées,
- les sources sous-basaltiques : elles émergent à la base du plateau entre le substratum imperméable et les basaltes. Elles sont liées :
  - soit aux couches rouges de base,
  - soit au substratum marneux imperméable.
- les sources infra-basaltiques : après avoir percolé à travers les basaltes, ces sources jaillissent dans le substratum sédimentaire perméable (calcaires du Tithonique et du Kimméridgien) au contact avec les marnes de l'Hauterivien et du Valanginien.

Pour plus de détails sur le contexte géologique et hydrogéologique des Coirons, on pourra consulter le volume 5.



Légende : S I-B : source inter-basaltique
S S-B : source sous-basaltique
S INF-B : source infra-basaltique

Figure 4 : les trois types de sources des Coirons. D'après Naud (1971) et Grillot (1971) dans Boissin (1975).

La méthodologie a été appliquée au massif des Coirons en respectant les quatre étapes indispensables : recueil des données, analyse des éléments majeurs, analyse des éléments mineurs, et identification des processus. Les paragraphes suivants résument sous forme d'organigramme ces étapes et leurs principaux résultats.

5.1.1. Le recueil des données

Recueil des données préexistantes

L'étude du Massif des Coirons a débuté par le rassemblement des données géologiques, hydrogéologiques et géochimiques existantes. Ces données sont de deux types :

- bibliographiques : 3 thèses sont entièrement consacrées à la géologie et/ou à l'hydrogéologie des Coirons (Naud, 1971; Grillot, 1971; Frain de la Gauleyrie, 1973). Il existe en outre pour certaines sources des rapports d'hydrogéologues agréés.
- numériques : un extrait de la base de données SISE-EAUX nous a été communiqué par la DDASS de l'Ardèche. Ce fichier rassemble des analyses chimiques depuis 10 à 20 ans. Il apporte donc de précieuses informations sur l'évolution temporelle des caractéristiques chimiques des sources du massif. Malheureusement, ces données présentent un certain nombre de lacunes. D'une part les analyses en éléments traces y sont rares. D'autre part, elles sont incomplètes. Pour chaque analyse, toutes les concentrations par élément ne sont pas systématiquement reportées.

Figure 5 : résumé de l'étape de la méthodologie consacrée au recueil et à l'acquisition de données.

Acquisition de nouvelles données

Pour compléter les données recueillies, une campagne de prélèvements a été organisée en novembre 2001, c'est à dire en période d'étiage afin de limiter les effets de dilution et

d'obtenir des résultats les plus proches du fonds géochimique naturel. Les dix sources échantillonnées sont présentées dans le Tableau 16.

N° BSS	*Commune*	*Lieu-dit*	*Abréviation*	*Lambert II étendu*		*Z (m)*	*Type*
				X (m)	*Y (m)*		
08416X0039/HY	ST-ETIENNE-DE-BOULOGNE	ANDIGE	AND	771134	1969328	870	Inter-B.
08416X0053/HY	ST-LAURENT-SOUS-COIRON	LADOU	LAD	771163	1966883	670	Infra-B.
08417X0012/HY	ST-PRIEST	BARBEIROL	BAR	772535	1969650	680	Sous-B.
08417X0015/HY	FREYSSENET	VERDUS	VRD	777532	1969162	420	Infra-B.
08417X0025/HY	BERZEME	MOULIN DE CHANCOLANT (SOUS-AIROLLE)	MdC	775392	1962766	580	Inter-B.
08418X0017/HY	ST-PIERRE-LA-ROCHE	VERNET	VRN	781154	1963913	520	Sous-B.
08653X0009/HY	ST-GINEIS-EN-COIRON	MATAROU	MAT	773356	1961212	560	Sous-B.
08654X0003/HY	AUBIGNAS	REVISCON NOUVELLE	REV	782298	1958272	550	Inter-B.
08654X0005/HY	SCEAUTRES	CHAI	CHA	780766	1959665	570	Sous-B.
08653X0021/S	SAINT-GINEIS-EN-COIRON	SOUS-FAUGERES	SFA	776850	1960920	600	Inter-B.

Tableau 16 : sources sélectionnées pour l'échantillonnage (novembre 2001).

Les paramètres analysés sur ces sources sont les suivants :
- éléments majeurs,
- éléments mineurs,
- isotopes stables de la molécule d'eau (^{2}H,^{18}O), rapport $^{87}Sr/^{86}Sr$, tritium ^{3}H. Ces analyses s'inscrivent dans le volet de la méthodologie consacré aux processus.

Les résultats bruts de ces analyses sont reportés dans l'annexe 1 du volume 5.

5.1.2. Analyse des éléments majeurs

Conformément à la méthodologie, l'analyse des éléments majeurs se fait en trois étapes :
- Analyse prédictive des éléments susceptibles d'être présents
- Analyse des données collectées
- Comparaison entre l'approche prédictive et l'analyse des données afin d'identifier d'éventuels apports anthropiques.

L'application de ces étapes au Massif des Coirons est résumée sur la Figure 6. Pour une analyse détaillée de ces étapes, on se reportera au volume 5.

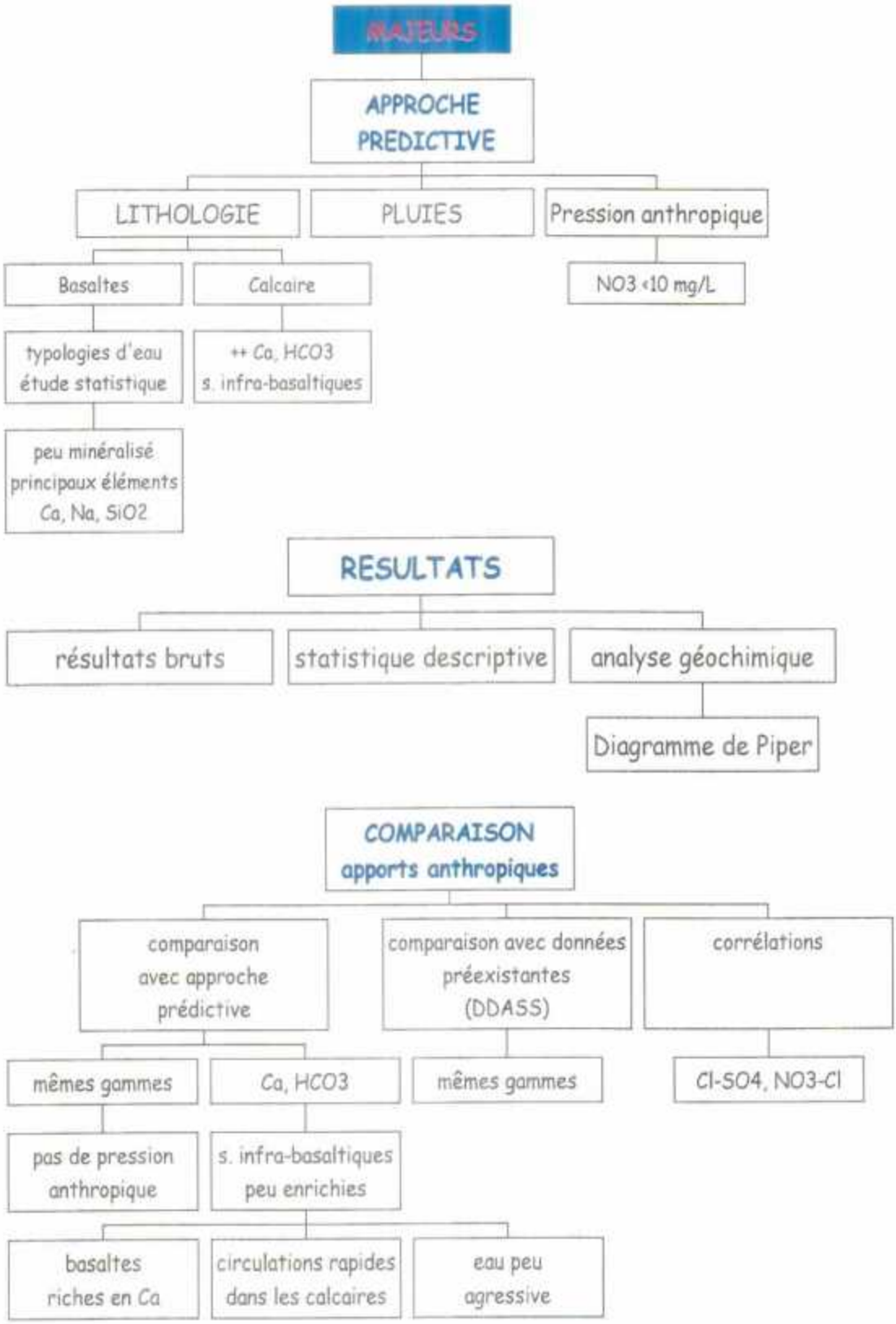


Figure 6 : étapes de la méthodologie consacrées à l'étude des éléments majeurs dans les sources des Coirons.

En résumé, l'analyse des éléments majeurs a montré que :

- les eaux du Massif des Coirons sont peu minéralisées et sont conformes avec les typologies d'eau définies pour des aquifères basaltiques.

- les faciès chimiques des différents types de source (inter-, sous-, infra-basaltiques) sont relativement homogènes. Autrement dit, les sources infra-basaltiques dont le contexte lithologique est à la fois volcanique et calcaire se distinguent mal des autres types de sources. Leurs teneurs en calcium et en bicarbonates sont de l'ordre de 19,5 mg/L et 86,5 mg/L contre 13,8 mg/L et 70 mg/L dans les sources typiquement basaltiques (inter- et sous-).

- les pressions anthropiques sont quasiment nulles : les teneurs en chlorures et en sulfates sont faibles (respectivement 2 à 5 mg/L et 3 à 10 mg/L) et du même ordre de grandeur que les teneurs estimées des pluies. Les concentrations en nitrates sont toutes inférieures à 10 mg/L. Seule la valeur relevée dans la source du Moulin de Chancolant (6,5 mg/L) peut traduire une légère influence des apports anthropiques. Cette source se trouve en effet en contrebas d'une installation agricole.

5.1.3. Analyse des éléments mineurs

L'analyse des éléments mineurs est résumée sur la Figure 7. Elle montre que :

- Les teneurs en éléments mineurs sont quasiment toutes inférieures aux seuils de détection.
- Seules quelques traces de baryum (<8 µg/L), de nickel (<1,1 µg/L), de fer (<12 µg/L) et de plomb (<3 µg/L) peuvent être signalées.
- La seule teneur réellement significative est une concentration en antimoine de 6 µg/L à la source sous-basaltique de Barbeirol. Cette valeur dépasse la norme de 5 µg/L imposée par les textes français et européens. L'analyse de l'origine de cette anomalie penche en faveur d'une origine naturelle de l'antimoine liée à un apport d'éléments du socle sous-jacent.

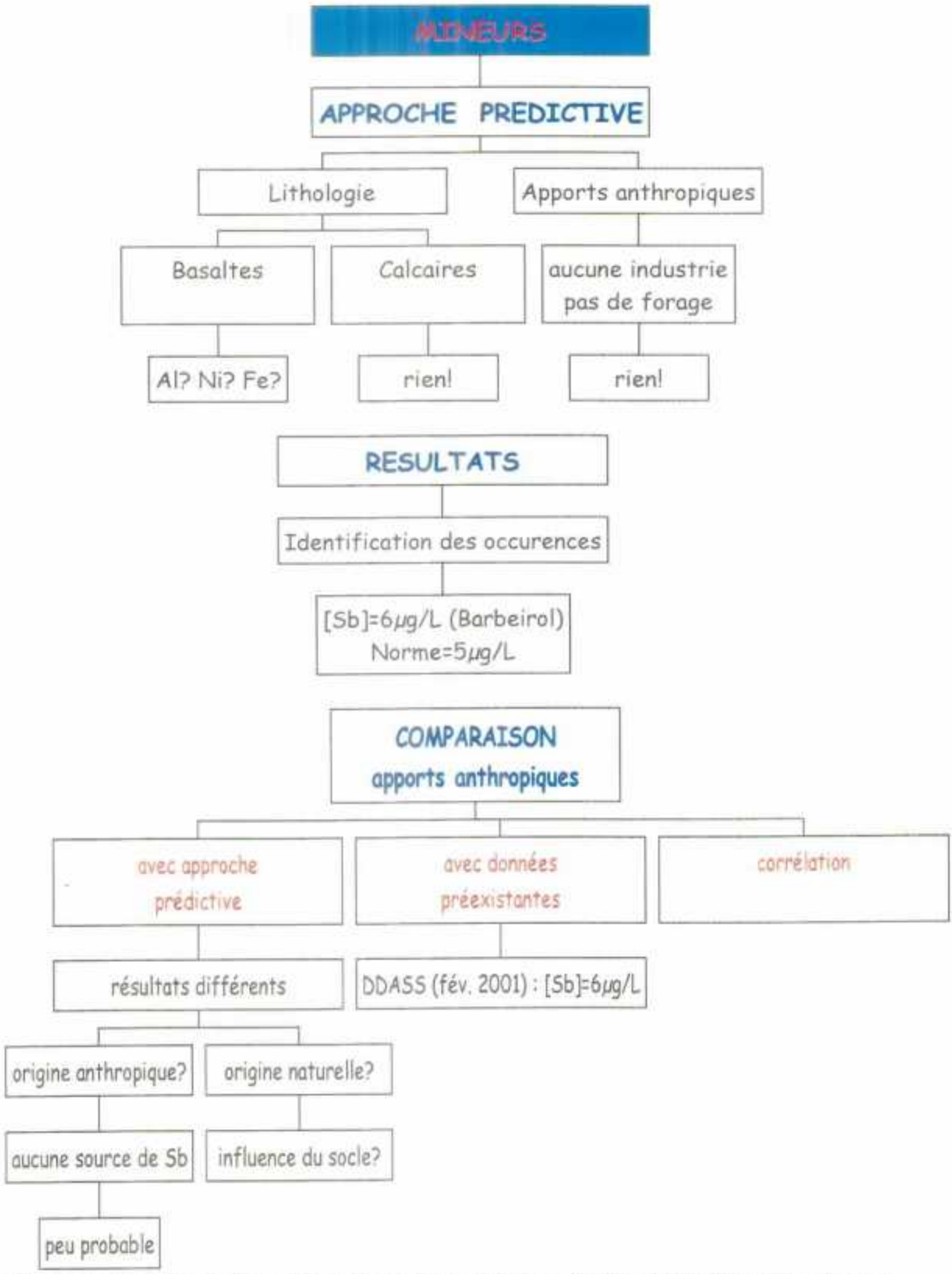


Figure 7 : étapes de la méthodologie consacrées à l'analyse des éléments mineurs dans le Massif des Coirons.

5.1.4. Analyse des processus

Le seul processus étudié dans le Massif des Coirons est le phénomène de mélange qui pourrait exister dans certaines sources (infra-basaltiques en particulier) entre des eaux qui n'ont percolé qu'à travers les coulées basaltiques et des eaux ayant interagi avec le substratum sédimentaire (calcaire ou marneux). Les analyses chimiques classiques (majeurs et mineurs) étant insuffisantes, ces mélanges ont été étudiés à l'aide des isotopes du strontium.

L'analyse détaillée des isotopes du strontium est présentée dans le volume 5. En résumé, cette analyse a mis en évidence :

- une signature typiquement basaltique pour l'ensemble des sources. Lors de mélanges, l'influence des basaltes est donc plus forte que l'influence des calcaires, y compris pour les sources infra-basaltiques.
- des mélanges entre des eaux de signature basaltique et des eaux de signature calcaire ont cependant été identifiés dans les sources infra-basaltiques de Verdus et de Ladou, ainsi que dans la source sous-basaltique de Chai.
- L'influence du substratum valanginien a également été reconnue dans la source sous-basaltique de Vernet.

L'influence perçue par chaque source étudiée est résumée dans le tableau suivant (Tableau 17).

N° BSS	*Commune*	*Lieu-dit*	*Type*	*Influence*
08416X0039/HY	ST-ETIENNE-DE-BOULOGNE	ANDIGE	Inter-B.	basaltes
08416X0053/HY	ST-LAURENT-SOUS-COIRON	LADOU	Infra-B.	basaltes et calcaires du Tithonique
08417X0012/HY	ST-PRIEST	BARBEIROL	Sous-B.	?
08417X0015/HY	FREYSSENET	VERDUS	Infra-B.	basaltes et calcaires du Tithonique
08417X0025/HY	BERZEME	MOULIN DE CHANCOLANT (SOUS-AIROLLE)	Inter-B.	basaltes
08418X0017/HY	ST-PIERRE-LA-ROCHE	VERNET	Sous-B.	basaltes et marnes valanginiennes
08653X0009/HY	ST-GINEIS-EN-COIRON	MATAROU	Sous-B.	basaltes
08654X0003/HY	AUBIGNAS	REVISCON NOUVELLE	Inter-B.	basaltes et terre végétale
08654X0005/HY	SCEAUTRES	CHAI	Sous-B.	basaltes et calcaires
08653X0021/S	SAINT-GINEIS-EN-COIRON	SOUS-FAUGERES	Inter-B.	basaltes

Tableau 17 : résumé des influences perçues par chaque source du Massif des Coirons.

5.1.5. Synthèse sur le fonds géochimique des eaux du Massif des Coirons

La tableau suivant (Tableau 18) résume les paramètres caractérisant le fonds géochimique des eaux du Massif des Coirons en distinguant l'origine des éléments identifiés (naturelle ou anthropique).

	Eléments naturels				Eléments anthropiques		
	Elément	*Concentration*		*Origine*	*Elément*	*Concentration (mg/L)*	*Origine*
		Min.	*Max.*				
Majeurs (mg/L)	Ca	8.5	22.5	basaltes, calcaires	-	-	-
	HCO_3	53	96		-	-	-
	Na	4.3	8.1	basaltes, pluies	-	-	-
	Mg	3.3	5.8	basaltes, pluies, calcaires			
	SiO_2	24.0	39.5	basaltes	-	-	-
	Cl	2.0	5.2	pluie	-	-	-
	SO_4	3.8	10.2		-	-	-
	NO_3	0	2.8	pluie	NO_3 (1 source)	6,5	ferme agricole
	K	0.5	2.7	pluie,	-	-	-
Mineurs (µg/L)	Fe	0	12	basaltes	-	-	-
	Ni	0	1.1		-	-	-
	Sb	0	6	socle	-	-	-
Processus	Origine de l'eau météorique avec des pluies marquées par une origine méditerranéenne				-		
	Temps de transit présence de tritium (7 à 15 UT) : âge de quelques mois à quelques années au plus				-		
	Mélanges possibilité de différencier des sources dont l'eau ne circule que dans les basaltes, des sources dont l'eau a percolé dans les calcaires				-		

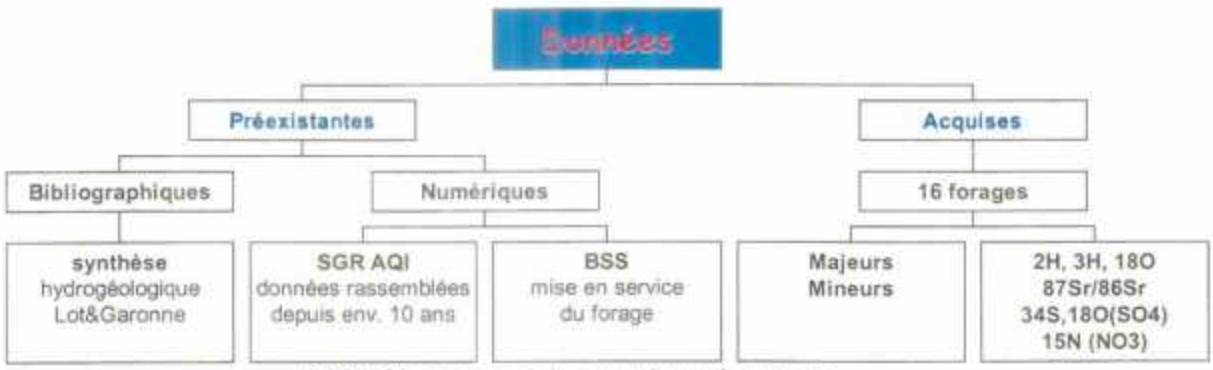
Tableau 18 : synthèse du fonds géochimique de l'aquifère basaltique des Coirons.

5.2. L'AQUIFERE DU JURASSIQUE MOYEN ET SUPERIEUR

L'étude de l'aquifère du Jurassique moyen et supérieur a été ici limitée aux départements de la Dordogne et du Lot-et-Garonne. Il s'agit d'un aquifère calcaire localement karstifié. La coupe suivante (Figure 9) résume le contexte géologique de ce système.

5.2.1. Les données

La Figure 8 résume les données disponibles pour l'étude de l'aquifère du Jurassique.



SGR AQI : service géologique régional Aquitaine

Figure 8 : résumé de l'étape de la méthodologie consacrée au recueil et à l'acquisition de données pour l'étude de l'aquifère du Jurassique.

Les données préexistantes

➢ Les données bibliographiques :

De nombreuses informations sur le contexte géologique et hydrogéologique de l'aquifère du Jurassique dans le département du Lot-et-Garonne sont disponibles dans la synthèse réalisée par Aurouze *et al.* (1996).

En ce qui concerne le département de la Dordogne, il n'existe en revanche aucun ouvrage synthétique. Il faut donc se reporter, lorsque cela est possible, aux données issues du rapport de Aurouze *et al.* (1996), ainsi qu'aux coupes stratigraphiques disponibles dans la BSS.

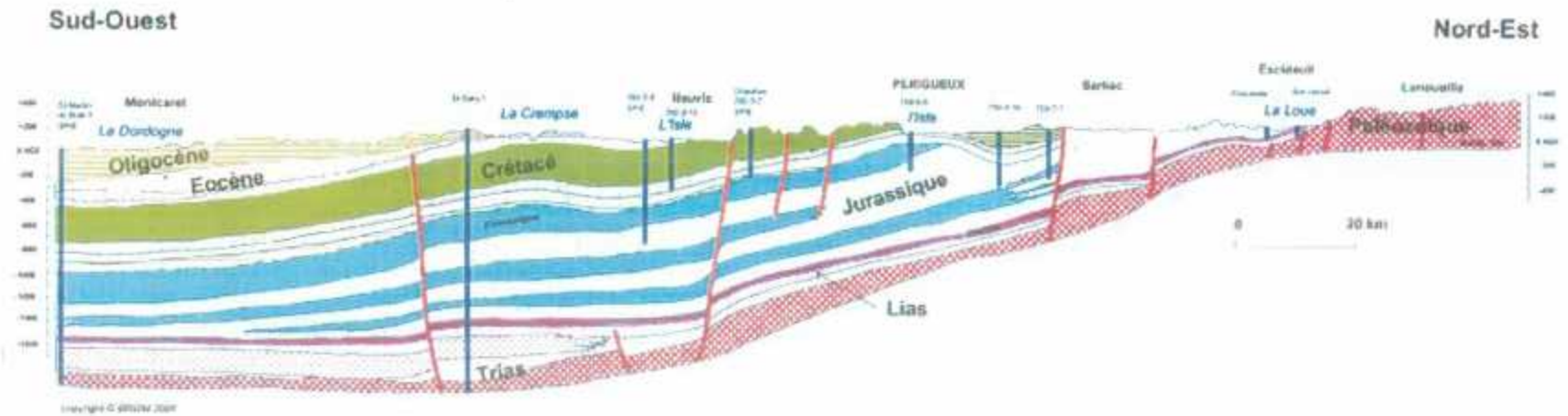


Figure 9 : coupe géologique schématique SW-NE dans le département de la Dordogne. D'après Mauroux et Platel, 2001.

➢ Les données numériques :

Différentes analyses chimiques des eaux issues du Jurassique ont pu être collectées. Il s'agit soit d'analyses effectuées au moment de la mise en place des forages, soit d'analyses collectées par le Service Géologique Régional (département de la Dordogne).

Les analyses réalisées lors des travaux de forage ont l'intérêt de donner un aperçu de l'état « initial » de l'eau. Elles sont particulièrement utiles pour identifier des apports anthropiques (contamination liée au forage par exemple). De par leur ancienneté, elles sont en revanche souvent insuffisantes (éléments traces rarement dosés).

Les analyses chimiques disponibles au Service Géologique Régional sont plus récentes et contiennent d'avantage de données sur les éléments traces. Elles ont en outre été réalisées sur plusieurs années et permettent donc un suivi de l'évolution des paramètres chimiques de l'aquifère.

Acquisition de données nouvelles

En novembre 2001, une campagne de prélèvements a été organisée sur 16 points d'eau (sources et forages) de l'aquifère du Jurassique moyen et supérieur (cf. carte, annexe 9). Sur l'ensemble des échantillons, les paramètres suivants ont été analysés :
- ➢ éléments majeurs,
- ➢ éléments traces,
- ➢ isotopes stables de la molécule d'eau (^{2}H,^{18}O), rapport $^{87}Sr/^{86}Sr$, tritium ^{3}H.

Dans le cadre de l'étape de la méthodologie consacrée aux processus, des analyses isotopiques complémentaires ont été réalisées sur certains points d'eau :
- ➢ (^{34}S, ^{18}O) des sulfates : pour déterminer l'origine du domaine minéralisé,
- ➢ ^{15}N des nitrates : pour identifier l'origine d'éventuelles pollutions azotées,
- ➢ ^{14}C : pour dater l'âge de la recharge. Dans la zone la plus distale de l'aquifère, les eaux sont probablement très anciennes, et une datation au tritium ne devrait pas suffire. Ces analyses permettront d'aborder la notion de temps de transit et de comparer la vitesse ainsi calculée à celle de Darcy.

Les points sélectionnés pour l'échantillonnage (Tableau 19) s'organisent en trois groupes selon leur position dans l'aquifère :
- ➢ sources de la zone **libre** : Crezen, La Glane, Blagour,
- ➢ forages de la zone **captive** : Proissans, Le Change, Boulazac, Savignac, Tournon, St-Antoine, Lafitte, Prayssas, Bruch, Lalande,
- ➢ forages de la zone captive dans le **domaine minéralisé** : Casteljaloux, Le Passage, Réaup.

La distinction libre – captive est ici réalisée à partir des données géologiques (identification d'un toit imperméable).

	N° BSS	Lambert II étendu		Z (m)	Profondeur captée (m)	Commune	Lieu-dit	Abréviation utilisée	Niveau(x) captés	Usage
		X (m)	Y (m)							
Libre	07593X0004/HY	490810,509	2037875,604	120	-	SAINT-JORY-LAS-BLOUX(24)	GLANE	GLA		source AEP
	07598X0002/HY	495962,831	2027220,173	130	-	SAINTE-EULALIE-D'ANS(24)	CREZEN	CRE	Bathonien	source AEP
	08091X0006/HY	532372	1992857	123	-	LACHAPELLE-AUZAC (46)	BLAGOUR	BLA	Bathonien sup.	source AEP non exploitée
Captif	07597X0007/A25	487277,826	2022956,295	107	148 à 330	CHANGE(LE)(24)	LA PRADE	CHA	Bathonien et Oxfordien	AEP
	07595X0022/F	475774,125	2021455,983	85	108 à 270	BOULAZAC(24)	LA BREZERE NORD	BOU	Bathonien	AEP
	08082X0008/F	514163,913	1992247,148	150	112 à 240	PROISSANS(24)	MOULIN DE FAGEAT	PRO	Oxfordien	AEP
	08555X0006/F	476954,969	1944071,443	80	412 à 645	SAVIGNAC-SUR-LEYZE(47)	MONPLAISIR	SAV	Kimméridgien?	AEP
	08794X0004/F	493009,186	1933399,378	124	200 à 401	TOURNON-D'AGENAIS(47)	CAMP DE GARDE	TOU		AEP
	08788X0003/F	468307,678	1927740,725	110	340 à 400	SAINT-ANTOINE-DE-FICALBA(47)	GAZELLE, VALLEE DU MAIL	FIC ou ANT	Kimméridgien	AEP
	08785X0010/F	447665,537	1929038,06	38	340 à 571	LAFITTE-SUR-LOT(47)	LA GRAVETTE	LAF	Kimméridgien inf.	AEP
	08786X0003/F	455946,147	1922528,243	90	552 à 640	PRAYSSAS(47)	L.D.NEGUENOU	PRA	Kimméridgien?	AEP
	09021X0013/BRUCH2	446588,951	1914920,931	38	413 à 503	BRUCH(47)	LE PAGE / FORAGE BRUCH 2	BRU	Malm (Kim. sup. et Portlandien?)	AEP
	09024X0022/F	465566,726	1913830,164	89	342 à 450	AGEN(47)	AGEN 3 LALANDE	LAL		AEP
Captif, Domaine minéralisé	09027X0042/F	460981,573	1908264,008	90	578 à 715	PASSAGE(LE)(47)	BADIMONT	PAS	Kimméridgien?	non exploité
	09273X0205/F	431862,863	1897209,208	71	130 à 675	REAUP-LISSE(47)	LA BARTHETE	REA		non exploité
	08776X0003/GCX1	420357,078	1925932,981	64.4	941 à 1237	CASTELJALOUX (47)	LA BARTERE,FORAGE GEOTHERMIQUE	CAS	Dogger et Malm inférieur (Oxfordien et Kim. inf.)	exploité thermalisme

Tableau 19 : points d'eau échantillonnés en novembre 2001.

5.2.2. L'analyse des éléments majeurs

La figure suivante résume les étapes de l'analyse des éléments majeurs.

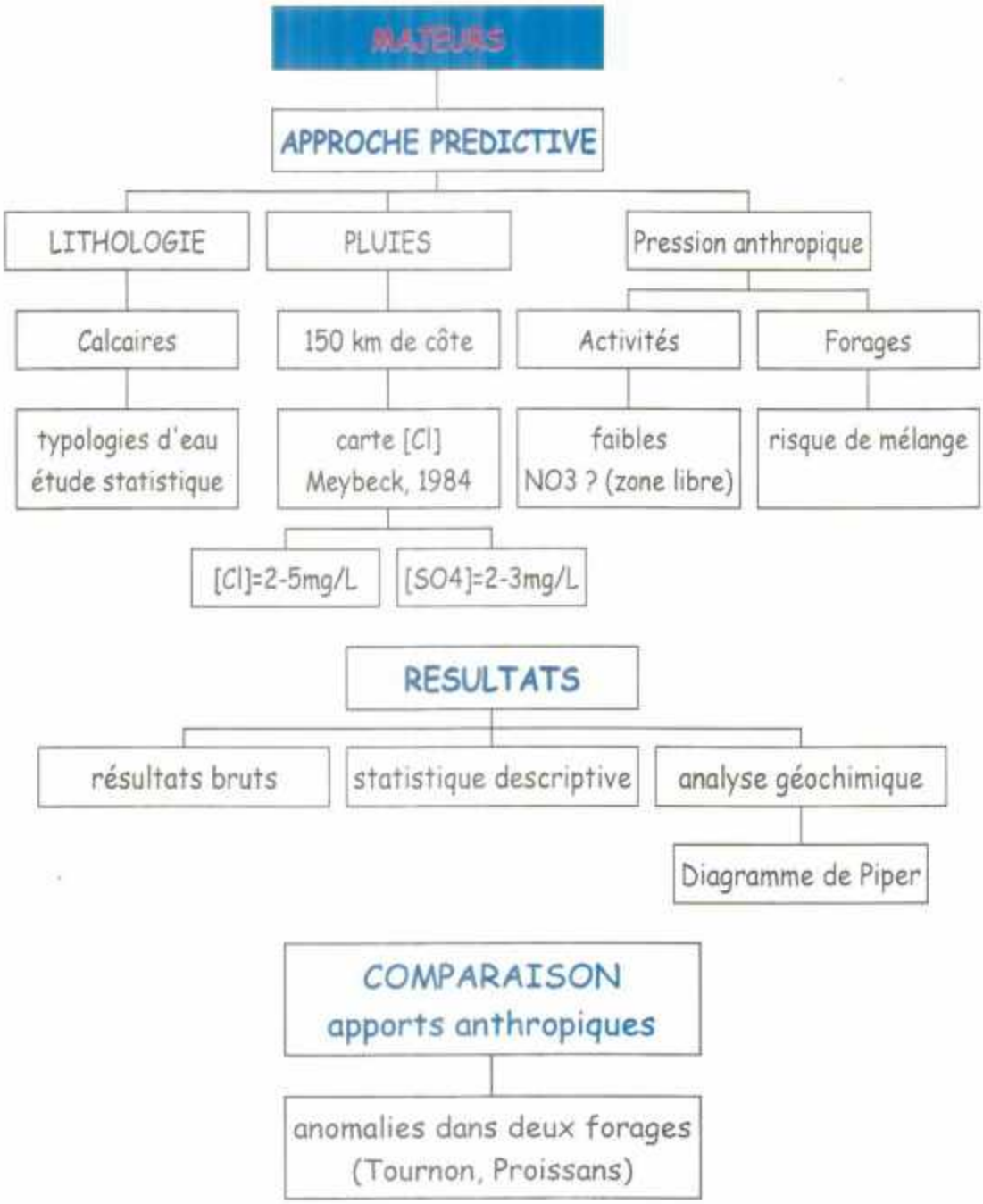


Figure 10 : étapes de la méthodologie consacrées à l'analyse des éléments majeurs dans l'aquifère du Jurassique.

Les principales conclusions sont :

- dans son ensemble, la chimie de l'aquifère du Jurassique est typique d'une nappe calcaire située à plus de 100 km des côtes et présentant une zone libre et une zone captive,

- il existe une évolution spatiale des teneurs en éléments majeurs (Figure 11). De la zone libre vers la zone la plus profonde du système, les teneurs en calcium et en bicarbonates diminuent tandis que les teneurs en sodium, potassium, chlorures, sulfates, et silice augmentent traduisant l'augmentation notamment du temps de contact eau – roche et le confinement du milieu.

- les pressions anthropiques sont faibles. Dans la zone libre, les concentrations en nitrates dépassent 10 mg/L et traduisent une légère influence des activités humaines. Dans la partie captive de l'aquifère, deux forages présentent plus de 10 mg/L de nitrates (Tournon et Proissans). Le cas de ces forages est traité dans la partie consacrée à l'analyse des processus.

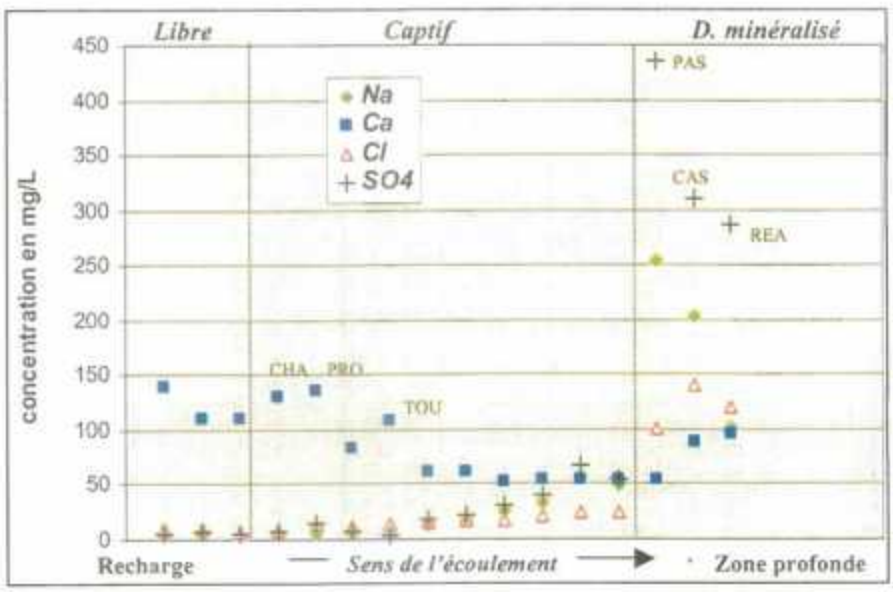


Figure 11 : évolution des teneurs en sodium, calcium, sulfates, et chlorures en fonction de l'écoulement dans l'aquifère du Jurassique.

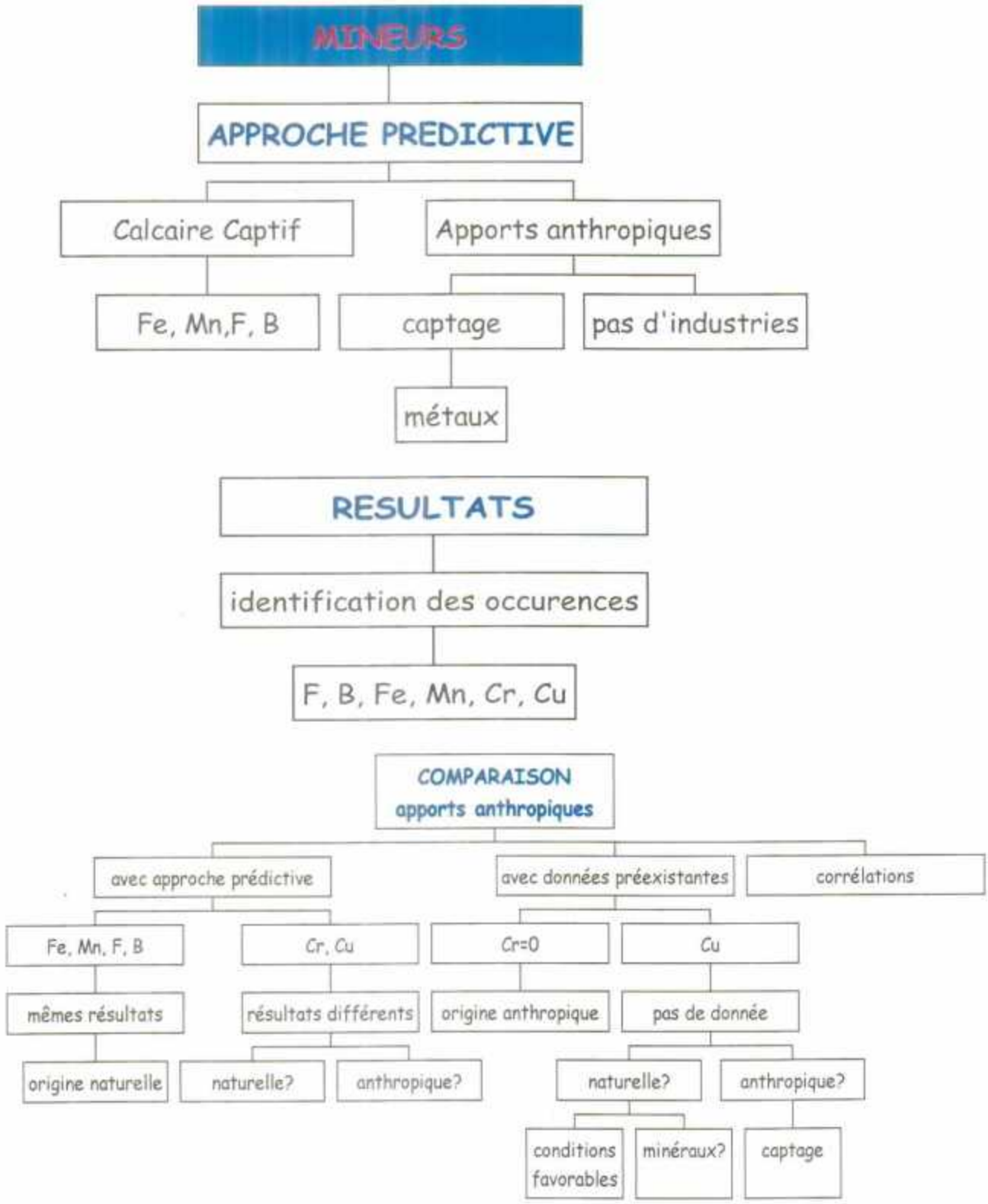


Figure 12 : étapes de la méthodologie consacrées à l'analyse des éléments mineurs

5.2.3. L'analyse des éléments mineurs

La Figure 12 résume les étapes de l'analyse des éléments mineurs. Cette analyse a permis de mettre en évidence :

- la présence naturelle de fluor (jusqu'à 4,1 mg/L), de bore (jusqu'à 757 µg/L), de fer (jusqu'à 3 mg/L), et de manganèse (jusqu'à 81 µg/L),
- des contaminations en chrome liées à l'état des captages (jusqu'à 23 µg/L),
- la présence en quantité significative de cuivre (jusqu'à 6 µg/L) dont l'origine reste incertaine (liée au captage ou la dissolution de minéraux riches en cuivre?).

5.2.4. Les processus

L'interprétation des analyses chimiques et surtout isotopiques a permis de mettre en évidence les processus suivants :

- un passage nappe libre – nappe captive au niveau de Périgueux
- une dénitrification naturelle associée à ce passage
- l'existence d'une drainance ascendante depuis le Trias évaporitique dans la partie la plus distale de l'aquifère (à partir de la région de Villeneuve-sur-Lot). Des forages de Lafitte au Passage, c'est une eau issue du Trias marneux qui viendrait se mélanger aux eaux du Jurassique. Dans les forages de Casteljaloux et de Réaup, l'influence identifiée serait celle du Trias carbonaté.
- l'existence de mélange avec des eaux du Tertiaire au sein des forages de Tournon et de Proissans. Ces mélanges seraient naturels et probablement liés à la présence de faille associée à nature karstique de l'aquifère.
- les eaux de la zone captive sont anciennes. L'hypothèse d'une recharge datant du Pléistocène tardif (20 000 à 30 000 ans) est émise.

5.2.5. Synthèse sur le fonds géochimique de l'aquifère du Jurassique moyen et supérieur

Dans l'aquifère du Jurassique dont le réservoir est étendu et variable, les eaux présentent un fonds géochimique très variable. Ce dernier sera donc décrit en distinguant les trois zones de l'aquifère : zone libre, zone captive et domaine minéralisé.

Les tableaux suivants (Tableau 20, Tableau 21, Tableau 22) résument le fonds géochimique de ces trois zones en identifiant l'origine des éléments identifiés.

	Eléments naturels				Eléments anthropiques		
	Elément	*Concentration*		*Origine*	*Elément*	*Concentration*	*Origine*
		Min.	*Max.*				
Majeurs (mg/L)	Ca	110	140	calcaires + CO_2	-	-	-
	HCO_3	319	379		-	-	-
	Na	3.3	5.1	pluies	-	-	-
	Mg	3.4	4.3	calcaires, pluies			
	SiO_2	4.7	6.1	calcaires	-	-	-
	Cl	6.3	9.9	pluie	-	-	-
	SO_4	5.3	6.7		-	-	-
	NO_3	11.2	22.7	pluie	NO_3	15,7	activités agricoles
	K	1.2	2.3	pluie	-	-	-
Mineurs (µg/L)	-	-		-	Cr	5 (1 source)	?
Processus	<u>Origine de l'eau</u> eau d'origine météorique avec influence de pluies d'origine océanique <u>Age de l'eau</u> la présence de tritium indiquerait une recharge récente (< quelques années)				-		

Tableau 20 : synthèse du fonds géochimique de la zone libre de l'aquifère du Jurassique.

	Eléments naturels				Eléments anthropiques			
	Elément	*Concentration*		*Origine*	*Elément*	*Concentration*		*Origine*
		Min.	*Max.*			*Min.*	*Max.*	
Majeurs (mg/L)	Ca	52.9	136	calcaires	-	-		-
	HCO_3	250	400		-	-		-
	Na	4.6	56.1	calcaires	-	-		-
	SiO_2	7.2	15.2	calcaires	-	-		-
	Cl	8.1	24	pluie + évaporites du Trias	-	-		-
	SO_4	3.6	67.1		-	-		-
	NO_3	0	6.1	pluie + dénitrification	NO_3	5.6	24.2	activités agricoles + mélanges dans forages
	K	0.9	3.7	pluie + évaporites du Trias	-	-		-
Mineurs (µg/L)	F	0	1300	calcaires (apatites)	-	-		-
	B	0	188	calcaires	-	-		-
	Fe	0	250	calcaires + milieu réducteur	Fe			captages
	Mn	0	23	calcaires + milieu réducteur	-	-		-
	-	-		-	Cr		6	captages
	Cu	0	6	?	Cu		6	captages
Processus	<u>Mélanges dans des forages</u> Tournon et Proissans mélanges avec des aquifères du Tertiaire liés à la présence de failles et de vides karstiques (?)				-			
	<u>Drainance</u> ascendante depuis les dépôts évaporitiques du Trias marneux dans tous les forages depuis Lafitte				-			
	<u>Temps de résidence</u> eaux anciennes (recharge au Pléistocène tardif vers 20 000 à 30 000 ans)				-			

Tableau 21 : synthèse du fonds géochimique de la zone captive de l'aquifère du Jurassique.

	Eléments naturels				Eléments anthropiques		
	Elément	***Concentration***		***Origine***	***Elément***	***Concentration***	***Origine***
Majeurs (mg/L)	Ca	54.4	96.9	calcaires	-	-	-
	HCO_3	198	352		-	-	-
	Na	102	254	calcaires + évaporites du Trias	-	-	-
	SiO_2	12	19.2	calcaires	-	-	-
	Cl	99.4	139	évaporites du Trias	-	-	-
	SO_4	287.2	436.2		-	-	-
	NO_3	0	0	dénitrification	-	-	-
	K	5.3	26.2	évaporites du Trias	-	-	-
Mineurs (µg/L)	F	1300	4100	calcaires (apatites)	-	-	-
	B	231	757	calcaires	-	-	-
	Fe	270	3060	calcaires + milieu réducteur	-	-	-
	Mn	18	81	calcaires + milieu réducteur	-	-	-
	-	-	-	-	Cr	max. 23	captages
	-	-	-	-	Cu	4 (1 forage)	captages?
Processus	<u>Drainance</u> ascendante depuis les dépôts évaporitiques du Trias dans tous les forages (Trias marneux au Passage, Trias carbonaté à Casteljaloux et Réaup)				-		
	<u>Temps de résidence</u> eaux vieilles (recharge au Pléistocène tardif vers 20 000 à 30 000 ans). Casteljaloux : recharge avant le Würm?				-		

Tableau 22 : synthèse du fonds géochimique de la zone captive du domaine minéralisé de l'aquifère du Jurassique.

6. Conclusion générale et perspectives

L'objectif de cette étude était d'examiner les relations entre la lithologie et la composition chimique des eaux afin de définir une typologie des faciès géochimiques en fonction des formations aquifères et de proposer une méthodologie qui permette à chaque gestionnaire de bassin de caractériser les états de référence des eaux de ses différents aquifères (" état patrimonial "). La question posée par tout gestionnaire d'une ressource en eau pourrait être « quels constituants et quelles propriétés chimiques dois-je trouver dans une ressource donnée ? ».

La première phase de l'étude avait déjà montré (rapport BRGM/RP-51093-FR) la complexité des mécanismes d'acquisition des caractères chimiques d'un aquifère. Une relation générale entre la composition chimique des eaux et les minéraux en contact au sein de l'aquifère existe. Ainsi des pistes ont pu être proposées pour définir ce que devrait être la composition en éléments majeurs pour un type d'aquifère donné (volume 2).

L'approche par élément mineur ou trace (volume 3) met en évidence également que leur occurrence naturelle au sein d'un aquifère n'est pas fortuite, qu'elle résulte de multiples processus physiques et chimiques, et que le contexte géologique joue un rôle non négligeable. Un tableau synthétique permet de donner une image à un instant donné des connaissances actuelles des occurrences en éléments toxiques et indésirables, susceptibles de dépasser les normes AEP, en fonction de la nature lithologique de chaque type d'aquifère. Parallèlement au guide de mise en évidence d'une origine naturelle, la matrice « activité- polluant » proposée permet d'identifier les causes anthropiques associées à la présence de tel élément dans une nappe.

La relation composition chimique de l'eau et géochimie des terrains traversés est simple dans le cas où l'aquifère reçoit une recharge directe par la pluie et dans lequel l'eau captée n'a pas été en contact avec un autre aquifère ou d'autres eaux au cours de son circuit souterrain. Le volume 4 du rapport présentant les processus pouvant influencer le fonds géochimique d'un aquifère montre que cette relation se complexifie avec :

- l'influence d'aquifères interconnectés avec différentes compositions,
- un mélange avec d'autres eaux, exemple des intrusions marines, problèmes de drainance,
- l'influence associée au confinement d'une eau,
- l'influence des drainages miniers acides.

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

Trois conditions principales sont requises pour que l'hydrochimie des eaux reflète celle des formations lessivées et traversées par celles-ci :

- les roches doivent présenter un éventail assez large de compositions géochimiques, c'est le cas sur le territoire national,
- les éléments constitutifs des roches doivent être disponibles à la mise en solution,
- les apports d'éléments extérieurs ne doivent pas venir perturber, voire masquer la minéralisation acquise au cours de l'interaction eau-roche.

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

Enfin, l'acquisition d'éléments chimiques par interaction eau-roche est fortement liée à la notion de temps de contact eau-roche, ou encore de temps de résidence de l'eau au sein de l'aquifère. Ce dernier aspect peut être approché d'un point de vue hydrogéologique (caractéristiques hydrodynamiques de l'aquifère, perméabilité, vitesse, transmissivité) mais aussi d'un point de vue hydrochimique en définissant l'origine de l'eau, l'origine de la minéralisation, la notion d' « âge de l'eau », notamment en appliquant les méthodes de la géochimie isotopique. Ces méthodes ont été largement expliquées notamment pour identifier les principaux processus influençant la qualité d'une eau souterraine (volume 4).

De l'étude bibliographique réalisée sur les données en France, il apparaît que les concentrations en éléments majeurs (volume 2) sont relativement bien connues et décrites, pour les différentes catégories d'aquifères, mais très peu d'auteurs définissent les processus d'acquisition. Les occurrences des éléments traces ont été présentées avec une description sommaire des différents mécanismes à l'origine de leur présence au sein des aquifères (éléments ou métaux hérités de la dissolution de minéraux métalliques, de la dissolution de minéraux majeurs, liés à des phénomènes de surface, hérités de silico-aluminates). A la lecture de la littérature, l'ensemble des occurrences de ces éléments traces est encore mal connu, notamment en milieu sédimentaire.

L'application de la méthodologie à deux zones de test (volume 5) a permis de vérifier la pertinence des différentes étapes identifiées. La méthodologie a été testée sur deux types d'aquifère :

1. Sur un aquifère basaltique en contexte libre (aquifère des Coirons) pour d'une part affiner les connaissances peu nombreuses sur les éléments traces au sein de ce type de lithologie, d'autre part identifier les interactions éventuelles avec les niveaux sous-jacents (milieu carbonaté), tester les méthodes de géochimie isotopique pour mettre en évidence ces échanges. La méthodologie testée permet de démontrer une bonne adéquation entre ***l'étape prédictive*** et les résultats obtenus concrètement sur le terrain à partir de l'acquisition de données nouvelles. Le fonds géochimique de l'aquifère des Coirons est conforme aux estimations faites sur les éléments majeurs et mineurs. ***L'étape soustractive*** permet bien de prévoir les teneurs présentes dans

l'aquifère et d'estimer l'état naturel de la nappe, en vérifiant la présence d'éléments anthropiques au sein de l'aquifère basaltique, notamment la présence de nitrate en concentration supérieure à celle naturellement obtenue dans ce type de contexte. L'utilisation de traceurs géochimiques et isotopiques permet de plus d'identifier l'origine des eaux (avec influence de pluies d'origine méditerranéenne), de retracer l'historique de ce transfert, en estimant d'une part la recharge de ces eaux (quelques années au plus), et en identifiant d'autre part le cheminement souterrain des eaux (eaux qui percolent uniquement dans les basaltes et eaux qui transitent également dans les calcaires). Cette dernière approche permet de mieux identifier les risques en terme de préservation de la ressource, de mieux cibler les zones de pollution potentielles, et donc en terme de ***prospective*** de mieux gérer cette ressource à moyen et long terme.

2. Sur un aquifère en milieu carbonaté peu connu (aquifère du Jurassique depuis la zone d'affleurement en Dordogne jusqu'au contexte minéralisé situé au Sud de la Garonne dans le département du Lot-et-Garonne), sélectionné pour sa structure complexe de par l'effet de multicouche observé entre les différents niveaux du Jurassique, le passage nappe libre- nappe captive, et l'existence d'un domaine minéralisé dont l'origine des éléments était encore partiellement connue. Dans ce deuxième exemple aussi , la méthodologie testée permet de démontrer une bonne adéquation entre ***l'étape prédictive*** et les résultats obtenus concrètement sur le terrain à partir de l'acquisition de données nouvelles. Le fonds géochimique de l'aquifère du Jurassique est conforme aux estimations faites sur les éléments majeurs et mineurs, dans les différents contextes de nappe libre ou captive. Les concentrations obtenues à partir du recueil des données existantes sont proches de celles obtenues dans les typologies établies à partir des connaissances bibliographiques. L'étude chimique a facilité de plus l'identification du passage nappe libre –nappe captive et mis en évidence des mélanges au sein de forages en contexte captif. ***L'étape soustractive*** permet bien de prévoir les teneurs présentes dans l'aquifère et d'estimer l'état naturel de la nappe, en vérifiant la présence d'éléments anthropiques au sein de l'aquifère du Jurassique. En contexte libre, la présence de nitrate liée principalement à des activités agricoles (apport des isotopes de l'azote) est soulignée, ainsi que la présence de chrome d'origine anthropique. En contexte captif, la présence de nitrate au sein de plusieurs forages indique l'existence de mélanges au sein de cet aquifère, mélange avec l'aquifère superficiel sus-jacent du Tertiaire (liée à la présence de failles ou de vides karstiques). La présence de cuivre et de chrome n'est pas naturelle et est expliquée par la corrosion des matérieux de tubage des forages. L'utilisation de traceurs géochimiques et isotopiques permet de plus :

- d'identifier l'origine des eaux (eaux d'origine météorique avec influence de pluies d'origine océanique),
- d'estimer la recharge de ces eaux (quelques années au plus pour la partie libre de l'aquifère, et des eaux rechargées au pleistocène tardif pour les eaux de la partie captive, soit de 20 000 à 30 000 ans),
- de mettre en évidence des conditions d'écoulement non homogènes au sein de l'aquifère (présence de zones plus jeunes en aval hydraulique) qui peuvent être

expliquées soit par une alimentation de chacun des ces forages par des circulations karstiques indépendantes, des circulations préférentielles plus rapides selon des « vallées piézométriques » supposées, des phénomènes de drainance observés au sein du domaine minéralisé qui viennent perturber les circulations hydrauliques au sein du Jurassique, des modifications apportées par le type de fonctionnement des ouvrages. Certains sont exploités d'autres pas. Des renouvellements partiels peuvent se produire.

- d'identifier le cheminement souterrain des eaux avec notamment l'existence de drainances ascendantes au sein de l'aquifère jurassique en contexte captif depuis les niveaux évaporitiques du Trias (mise en évidence par la chimie, l'étude des isotopes du soufre et du strontium). Ces niveaux triasiques sont plus ou moins marneux et/ou carbonatés.

Cette dernière approche de la méthodologie (étude géochimique et isotopique) permet de mieux identifier les risques en terme de préservation de la ressource, de mieux cibler les zones de pollution potentielles, de mieux comprendre le renouvellement de cette ressource aquifère et donc en terme de ***prospective*** de mieux gérer cette ressource à moyen et long terme.

Les processus qui ont contribué à donner les caractéristiques chimiques observées dans les différents points d'eau de ces deux zones de test ont été identifiés, et le fonds géochimique des aquifères a été caractérisé en identifiant les éléments acquis naturellement ou issus d'un apport anthropique.

L'état de référence des eaux naturelles dans les différentes entités hydrogéologiques étudiées, un aquifère basaltique libre et un aquifère carbonaté passant d'un contexte libre à captif a été défini à partir des différentes étapes de la méthodologie proposée. Cette dernière phase de l'étude a permis de valider la méthodologie proposée et de définir l'état de référence des deux aquifères étudiés.

Les résultats acquis permettent d'affiner les conclusions du guide pour aider à la caractérisation de l'état de référence d'un aquifère, afin de répondre aux exigences de la nouvelle Directive Cadre sur l'eau (directive 2000/60/CE du 23/10/2000 établissant un cadre pour une politique communautaire dans le domaine de l'eau), mais aussi pourront à l'avenir aider à la définition des objectifs de qualité au niveau de chaque bassin, et plus globalement au niveau national par rapport aux exigences de la communauté européenne.

Bibliographie

ADAM Ch. (1979), Composition des eaux souterraines du département de l'Ardèche, Thèse de 3ème cycle, Université Lyon I, 2 tomes.

AGENCE DE L'EAU SEINE-NORMANDIE (2000), Le Bore, Collection « Le point sur... », Septembre 2000.

ANDRE P., MAZENC B. (1986), Réseau de surveillance de la qualité des eaux souterraines dans le département de l'Essonne – Surveillance 1985. Rapport BRGM 86 SGN 665 IDF.

APAMBIRE W.B., BOYLE D.R., MICHEL F.A. (1997), Geochemistry, genesis, and health implications of fluoriferrous groundwaters in the upper regions of Ghana, Environmental Geology, 33, pp 13-24.

ARTIGNAN D., CHERY L., HUSSON Y. (1995), Valorisation de l'inventaire géochimique du département de la Loire, Rapport BRGM R38397, 21 p.

ARTIGNAN D., CHERY L., HUSSON Y. (1995), Valorisation de l'inventaire géochimique du département de l'Ardèche, Rapport BRGM R 38398 , 22 p.

AUROUZE J., BENHAMMOUDA S., BONNERY H., MAUROUX B., PLATEL J.-P., SOURISSEAU B., VOUVE J. (1996), Synthèse des connaissances géologiques et hydrogéologiques du département Lot-et-Garonne, Rapport BRGM R39036-FR, 70 p., 41 ann.

BAIZE D. (1997), Teneurs totales en éléments traces métalliques dans les sols (France). Références et stratégies d'interprétation, INRA Editions, Paris, 410 p.

BAIZE D., DESLAIS W., GAIFFE M. (1999), Anomalies naturelles en cadmium dans les sols en France. Etude et gestion des sols, 2, pp 85-104.

BANKS D., REIMANN C., ROYSET O., SKARPHAGEN H., SAETHER O.M. (1995), Natural concentrations of major and trace elements in some Norvegian bedrock groundwaters, Applied geochemistry, vol. 10, pp 1-16.

BARBIER J. (1997), Géochimie des eaux de l'Eocène dans le nord-est de l'Ile-de-France. Une approche à partir des données de l'Observatoire National de la Qualité des Eaux Souterraines (ONQES), Rapport BRGM R 39500, 57 p.

BARBIER J. (1998), Impact naturel des carrières sur la qualité des eaux souterraines, Rapport BRGM R 40306, 131p.

BARBIER J., BAUDRY D., CHERY L., RUPPERT N., SEGUIN J.-J., VIGOUROUX P. (2001), Contribution à la caractérisation des états de référence

géochimique des eaux souterraines. Rapport d'avacement n°1. Etude bibliographique, rapport BRGM/RP-50403-FR, 185 p.

BARBIER J., CHERY L. (1995), Valorisation des données de l'inventaire géochimique pour l'identification des risques de teneurs élevées en métaux lourds dans les eau. vol. 1 : étude de faisabilité, 52 p ; vol. 2 : Inventaire géochimique du territoire français : commentaires et explication pour une meilleure exploitation des données, 25 p, rapport BRGM R38721.

BARBIER J., CHERY L. (1997), Relation entre fond géochimique naturel et teneurs élevées en métaux lourds dans les eaux (antimoine, arsenic, baryum, chrome, nickel, plomb, zinc). Application (Auvergne et Limousin) et validation, rapport BRGM R39544, 47 p.

BARBIER J., CHERY L. (1999), Origine des éléments indésirables ou toxiques dans les eaux souterraines. Réalisation d'un inventaire national et essai d'identification de l'origine des teneurs anormales, Rapport BRGM R 40448, 62 p.

BARBIER J., PIANTONE P. (2001), Résidus de procédés thermiques : élaboration d'un référentiel. Rapport BRGM RP-50888-FR, 70p.

BEAUCAIRE C., GASSAMA N., TRESSONNE N., LOUVAT D. (1999), Saline groundwaters in the hercynian granites (Chardon Mine, France) : geochemical evidence for the salinity origin, Applied Geochemistry, 14, pp 67-84.

BERGER G., BOSCH B., DESPREZ N., LETOLLE R., MARCE A., MARIOTTI A. (1978), Recherche de l'origine des nitrates dans les eaux souterraines de la Brie et de la Beauce, Rapport de fin d'étude (fév. 1976- avril 1977), Rapport BRGM RR-21374.

BLAVOUX B. (2000), L'utilisation des isotopes pour l'étude des relations nappe – rivière, 7ème journée technique du Comité français de l'AIH, Avignon 24 novembre 2000, pp 15-22.

BLIN F., BERNARD D., PAIN J.M., MAILLOT H., VALLEE K., OUDDANE B., WARTEL M. (1996), Aperçu des teneurs en bore et en nickel dans les eaux souterraines du bassin Artois-Picardie : conséquences sur les systèmes d'approvisionnement en eau potable, TSM Techniques sciences methodes, génie urbain génie rural, n°10, pp 680-685.

BOISSIN J.P. (1975), Notice de la carte hydrogéologique des Cévennes et du bas Vivarais et de la vallée du Rhône entre Pont-Saint-Esprit et La Voulte, carte à 1/200 000, feuille n°1N, dressée par le C.E.R.H. Montpellier, Cerga Ed., 54 p.

BONNERY H., MAUROUX B., SOURISSEAU B. (2000), Contrôle qualité et gestion des nappes d'eau souterraine en Gironde. Etat des connaissances à fin 1999, BRGM RP-50397-FR, 103p, 41fig.

BORNAND M., LEGROS J.P., MOINEREAU J. (1977), Carte pédologique de la France à 1/100 000, feuille de Privas, n°19, Ed. de l'INRA.

BÖTTCHER J., STREBEL O., VOERKELIUS S., SCHMIDT H.L. (1990), Using isotope fractionation of nitrate-nitrogen and nitrate-oxygen for evaluation of microbial denitrification in a sandy aquifer, Journal of Hydrology, 114, pp 413-424.

BOURG A. (1987), Site de stockage de l'Aube. Etude hydrogéologique des modalités naturelles de contrôle du transfert d'éléments traces dans la nappe des sables aptiens. 1ère phase-année 1986, BRGM 87 SGN 262 STO.

BOURG A., DEFOIX D., ALAMY Z. (1986), Etude hydrogéochimique des modalités naturelles de contrôle du transfert d'éléments traces dans la nappe des sables aptiens. Site de stockage de l'Aube, BRGM n°87SGN26STO.

BREMOND R., PERRODON C. (1979), Paramètres de la qualité des eaux, Minitstère de l'Environnement et du Cadre de Vie, 2ème édition, 259 p.

BRGM (1994), Etude du potentiel aquacole des nappes d'eaux souterraines salées de la pointe de la Grave en Gironde, Rapport BRGM R 38074 RS SP 94, 52 p + figures.

BRGM (1995), Pollution par les métaux lourds des eaux déstinées à la consommation humaine. Etude de la zone à risque potentiel du Cap Corse (phase 1), Rapport BRGM R 38649, 14 p.

BRGM (1997a), Caractérisation des aquifères contaminés par l'arsenic dans le Haut-Rhin, Rapport BRGM R39799.

BRGM (1997b), Qualité des eaux du Massif Armoricain. Fréquence du phénomène de dénitrification naturelle en sous-sol. Equipement des forages et contamination de l'eau exploitée, Rapport BRGM R39357, 40p.

BRGM (1997c), Rejets d'eaux acides en carrières de roches massives. Synthèse et recommandations, Rapport BRGM R 39806, 47p.

BRGM (1997d), Gestion des sites (potentiellement) pollués, Editions du BRGM, 40 p., 10 ann.

BRGM (1998), Interprétation géologique des analyses de baryum et arsenic du Bas-Rhin, Rapport BRGM R 40388, 36 p.

BRGM (1999), Département du Puy-de-Dôme. Identification des zones à teneurs excessives en éléments toxiques dans les eaux souterraines en liaison avec les périmètres miniers et le fond géochimique naturel, Rapport BRGM R 40960, 24 p.

BRGM, Carte géologique d'Epinal, 1/80 000.

BRUNET J.F. (2000), Drainages Miniers Acides. Contraintes et remèdes – Etat des connaissances, Rapport BRGM R 50504, 299p.

BÜCHER A., DUBIEF J., AND LUCAS C. (1983), Retombées estivales de poussières sahariennes sur l'Europe. Rev. Géol. Dyn. Géogr. Phys., 24(2): 153-165.

BURGEAP (2000), Nappes de l'Albien et du Néocomien. Enquête sur les ouvrages de l'Ile-de-France et du pourtour, rapport R. 2831a, 26 p.

CARRE J. (1975), Géochimie du strontium dans les eaux de nappes et de surface de la région parisienne, Thèse de 3ème cycle, Université Paris VI, 88p.

CARRICKER, BREZONIK (1978), Sources, level and reactions of boron in florida waters, Journal of Environmental Quality, vol. 7, n°4, pp 516-522.

CASTANY G., MARGAT J. (1977), Dictionnaire français d'hydrogéologie, Editions du BRGM, 249p.

CHABAULT C. (2001), Approche hydrogéochimique des modalités de recharge de l'aquifère Infra-Toarcien, Mémoire de DEA, Université Paris Sud – Orsay, 95 p.

CHABAULT C., CHERY L., LEMORDANT Y. (2002), Approche des modalités de la recharge de l'aquifère Infra-Toarcien et des communications avec d'autres aquifères par les méthodes isotopiques : origine et datation des eaux, origine de la minéralisation, Rapport BRGM RP-51194-FR, 85 p.

CHAMP D.R., GULENS J., JACKSON R.E. (1979), Oxidation – reduction sequences in ground water flow systems, Canadian Journal of Earth Science, 16, pp 12-23.

CHARLET L., ANSARI A.A., DIETRICH M., LATSCHA A.A., LEBEUX A., CHATTERJEE D., MALLIK B. (2001), Arsenic groundwater contamination in Bengal : a coupled geochemical and geophysical study, Les Techniques de l'Industrie Minérale, n°11, septembre 2001 (Arsenic, Séminaire de Narbonne-Salsigne), pp 67-79.

CHASSIN P., BAIZE D., CAMBIER P., STERCKEMAN T. (1996), Les éléments traces métalliques et la qualité des sols : impact à moyen et à long terme, Etude et gestion des sols, 3, 4, pp 297-306.

CHERY L. (1988), Essai de caractérisation géochimique et isotopique d'emergences de circulations profondes dans deux types de massifs granitiques : Auriat (Creuse) et La Sposata (Corse), Thèse de 3ème cycle, Université Paris-Sud.

CHERY L. (1992), Interprétation des résultats des analyses isotopiques des eaux du multicouche du Roussillon, Rapport BRGM R 36094, 39p.

CHERY L. (1993a), Etude du potentiel aquacole des nappes de la pointe de la Grave (Gironde). Interprétation des résultats des analyses isotopiques, Rapport BRGM R 37127, 26p.

CHERY L. (1993b), Interprétation des résultats des analyses isotopiques. Etude de la salinité verticale de l'Eocène moyen dans la zone bordelaise (Gironde), Rapport BRGM R 37732, 40p.

CHERY L., BARBIER J. (2000), Le phosphore dans les eaux souterraines en France. Etat des connaissances. Année 1, Rapport BRGM/RP 40857-FR, 61 p.

CHERY L., DUSSEAU P., SOURISSEAU B. (1994), Diagnostic de l'accroissement de la salinité des nappes profondes de l'Eocène moyen en Gironde, Rapport BRGM R 37998 SGN SP 94, 56p.

CHERY L., GATEAU C. (1998), Mise à disposition de l'Inventaire Géochimique sur le territoire national (pour identifier les zones à risques de teneurs élevées en métaux lourds dans les eaux destinées à l'AEP), Rapport BRGM R40207, 27 p., 2 fig., 3 tabl., 111 cartes A3 hors texte, 1 CD-ROM.

CHERY L., GADALIA A., MAZURIER C., SOURISSEAU B. (1999), Ressources thermominérales du Bas-Adour. Grille d'observation de la qualité des eaux. Rapport de synthèse, Rapport BRGM R40675.

CHERY L., MOUVET C. (2000), Principaux processus physico-chimiques et biologiques intervenant dans l'infiltration des produits polluants et leur transfert vers les eaux souterraines, La Houille Blanche, n°7, pp 82-88.

CLAYPOOL G.E., HOLSER W.T., KAPLAN I.R., SAKAI H., ZAK I. (1980), The age curves of sulfur and oxygen isotopes in marine sulfate and their mutual interpretation, Chemical Geology, 28, pp 199-260.

COMBEMOREL R. (1977), Rapport géologique sur le projet de captage de la source d'Andige, Département des Sciences de la Terre, Université Claude Bernard, Lyon, 4 p.

CRAIG (1961), Isotopic variations in meteoric waters. Science, 133, pp 1702-1703.

DARMENDRAIL D., BAIZE D., BARBIER J., FREYSSINET P., MOUVET C., SALPETEUR I., WAVRER P. (2000), Fond géochimique naturel : état des connaissances à l'échelle nationale, BRGM RP-50518-FR, 93 p, 24 fig., 14 tabl.

DAUM J.R., BAKALOWICZ M., CHERY L., LONGIN G. (1996), Méthodes et moyens de contrôle des biseaux salés dans les aquifères littoraux, Rapport BRGM R 38847.

DAUM J.R., MARTELAT A. (1997), Guide sur la gestion et la protection des captages d'eau potable dans les nappes alluviales, Document Technique FNDAE n°19, Ed. BRGM.

DDASS du Haut-Rhin (1997), Présence d'arsenic dans les eaux destinées à la consomation humaine dans le canton de Ferrette (Haut-Rhin). Evaluation de l'exposition à l'arsenic des populations vivan à Ferrette. Colmar, France, étude mai 1997.

DE CARITAT P., DANILOVA S., JAEGER O., REIMANN C., STORRO G. (1998), Groundwater composition near the nickel-copper smelting industry on the Kola Peninsula, Central Barents region (NW Russia and NE Norway), Journal of Hydrology, vol. 208, pp 92-107.

DENIS M., BERNARD D., VALLEE K., MAILLOT H. (2000), Le nickel d'origine géologique dans les eaux alimentaires belges et françaises, TSM Techniques sciences methodes, génie urbain génie rural, n°6, pp 122-135.

DESLAIS W., BAIZE D. (1997), Etudes des éléments traces dans les sols agricoles français. Un programme ADEME/INRA, Actes des journées techniques : épandage des boues résiduaires – aspects sanitaires et environnementaux. ADEME, 241-243.

DESPIAU S. COUGNENC S. (1994) Physico-chemical characteristics of Aerosols transported over the French Mediterranean coast. EUROTRAC.1-7.

DUBOIS J.D., PARRIAUX A. (1990), Hydrogeological characteristics of crystalline aquifers. Exemple of the Mont-Blanc and Aiguilles Rouges massifs (France, Italy and Switzerland) : first results, Memoires of the 22nd congress of IAH, vol. XXII, Lausanne.

DUERMAEL G. (1997), Ressource en eau profonde de qualité et dénitrification naturelle en Mayenne, Rapport BRGM R39643.

EDMUNDS W.M. (1973), Trace elements variations across an oxidation – reduction barrier in a limestone aquifer. Dans : E. Ingerson (éditeur), Proceedings Symposium on Hydrogeochemistry and Biogeochemistry, Tokyo, 1970. Clarke, Washington D.C., 1 : pp 500-520.

EDMUNDS W.M. (1976), Groundwater geochemistry – controls and processes. In : Groundwater Quality, Measurement, Prediction, and Protection. Water Ressouce Center, Medmenham, pp 115-147.

EDMUNDS W.M., BATH A.H., MILES D.L. (1982), Hydrochemical evolution of the East Midlands Triassic sandstone aquifer, England, Geochimica et Cosmochimica Acta, 46, pp 2069-2081.

EDMUNDS W.M., WALTON N.R.G. (1983), The Lincolnshire limestone – Hydrogeological evolution over a ten year period, Journal of Hydrology, 61, pp 201-211.

EQUILBEY E., DEROIN J.P., MARTIN J.C. (2000), Etude des relations entre les niveaux piézométriques et la qualité chimique des eaux des aquifères de Basse-Normandie, rapport BRGM RP-50382-FR, 105p.

ELMI S., BUSNARDO R., CLAVEL B., CAMUS G., KIEFFER G., BERARD P., MICHAËLY B. (1996), Carte géologique de la France à 1/50 000, feuille de Aubenas, n°865, Ed. du BRGM.

ERIKSSON E. (1955), Air borne salts and the chemical composition of river waters. Tellus, 7: 243-250.

FONTES J.C., MATRAY J.M. (1993), Geochemistry and origin of formation brines from the Paris Basin, France. 2. Saline solutions associated with oil fields, Chemical Geology, 109, pp 177-200.

FRAIN de la GAULAYRIE P. (1973), Le volcanisme du Massif du Coiron (Ardèche), Thèse de 3ème cycle, Université Paris 6, 77 p.

FRITZ P., CLARK I. (1997), Environmental isotopes in hydrogeology, Lewis Publishers, NY, 328p. Consultable sur internet : www.science.uottawa.ca/~eih

GADALIA A., LAURENDON P. (1994), Gestion de la ressource en eau de l'aquifère captif du Bajocien, phase 2 : origine et possibilités de traitement du fluor, BRGM R37917.

GAILLARDET J., DUPRÉ B., ALLÈGRE C.J., NÉGREL P. (1997), Chemical and physical denudation in the Amazon River Basin. Chem. Geol., 142: 141-173.

GARCIA B., BERTIN C., RICARD J., BOURG A., LAVANDIER P., LABROUE L. (1994), Effet de berge , effet de vase, deux facteurs différents de mobilisation du manganèse : un exemple dans le champ captant de la vallée du Lot (France), Annales de Limnologie, 30, pp 67-85.

GAT J.R. (1981), Groundwater in stable isotope hydrology. Deuterium and Oxygen 18 in the water cyle, Technical report series n°210, pp 223-240.

GIAMMANCO S., OTTAVIANI M., VALENZA M., VESCHETTI E., PRINCIPIO E., GIAMMANCO G., PIGNATO S. (1998), Major and trace elements geochemistry in the ground waters of a volcanic aera : Mount Etna (Sicily, Italy), Water Ressource, vol. 32, n°1, pp19-30.

GRANDAROWSKI (1979), Qualité des eaux souterraines en Alsace. Etude concernant les éléments traces dans les alluvions plio-quaternaires hors du domaine rhénan en Alsace, BRGM 79SGN 133ALS.

GRANGEON P. (1960), Contribution à l'étude des terrains tertiaires, de la tectonique et du volcanisme du Massif du Coiron, Extrait des travaux du Laboratoire de Géologie de la Faculté des Sciences de Grenoble, tome 36, 284 p.

GREW E.S., ANOVITZ L.M. (1996), Boron. Mineralogy, Petrology, and Geochemistry, Reviews in Mineralogy, vol. 33, Mineralogical Society of America, 862p.

GRILLOT J.-C. (1971), Contribution à l'Etude Géologique et Hydrogéologique du Massif des Coirons (partie occidentale) (Ardèche), Thèse de 3ème cycle, Université de Montpellier, 97 p, 2 cartes

GUGLIELMI Y., PRIEUR L. (1997), Essai de localisation et de quantification des résurgences sous-marines d'un aquifère captif à porosité d'interstices : exemple de la nappe alluviale de la basse vallée du Var (Méditérranée, Frane), Journal of Hydrology, 190, pp 111-122.

GUIOLLOT B. (1978), Contribution à l'étude du bore dans les eaux du Bassin Parisien, Thèse de 3ème cycle, Université Paris 6, 85p.

HARD B. C., WALTHER C., BABEL W. (1999), Sorption of Aluminium by Sulfate-Reducing Bacteria Isolated from Uranium Mine Tailings, Geomicrobiology Journal. (1999) Vol. 16, pp 267-275.

HEATON T.H.E., VOGEL J.C. (1981), « Excess air » in groundwater, Journal of Hydrology, 50, pp 201-216.

HEM (1970), Chemical behaviour of mercury in aqueous media, in Mercury in the Environment, US Geological Survey, Professional Paper, 713, pp 19-24.

HEM J.D. (1965), Equilibrium chemistry of iron in groundwater, in FAUST S.D. & HUNTER J.V., Principles and applications of water chemistry, pp 625-643.

HEM J.D. (1977), Reactions of metal ions surfaces of hydrous iron oxides, Geochimica & Cosmochimica Acta, vol. 41, pp 527-538.

HEM J.D. (1985), Study and interpretation of the chemical charasteristics of natural water, U.S. Geological Survey Water Supply, paper 2254, 264p.

HERCZEG A.L., LOVE A.J., ALLAN G., FIFIELD L.K. (1996), Uranium-234/238 and chlorine-36 as tracers of inter-aquifer mixing : Otway Basin, South Australia, IAEA Proceedings Series vol.2, International Symposium on Isotopes in Water Ressources, pp 123-133.

HESSKE S., PARRIAUX A., BENSIMO N M. (1997), Geochemistry of springwaters in Molasse aquifers : typical mineral trace elements, Eclogae Geologicae Helvatiae, 90, pp151-171.

HORN M.K., ADAMS J.A.S. (1966), Computer derived geochemical balance elements abundances, Geochimica et Cosmichimica Acta, 30, pp279-297.

HORNER S., WEAVER T.R. (1998), Tidal influence on metal concentrations in groundwater, Geelong, Austrialia, International symposium on water-rocks interaction, Balkema, Rotterdam, 1998, Arehart & Hulston eds, pp 235-238.

HOWARD K.W.F. (1985), Denitrification in a major limestone aquifer, Journal of Hydrology, 76, pp 265-280.

HUDSON-EDWARDS K.A., SHELL C., MACKLIN M.G. (1999), Mineralogy and Geochemistry of alluvium contaminated by metal mining in the Rio Tinto area, southwest Spain, Applied Geochemistry 14 (1999), pp 1015-1030.

INRS (1988), Nickel et composés minéraux, fiche toxicologique n°68, cahiers de notes documentaires n°133, INRS, 4ème trimestre 1988.

ISENSCHMID C., SCHÄRER M. (1990), Eléments indicatifs d'un dépôt de dechets et leur identification dans les eaux souterraines, Memoires of the 22nd Congress of IAH, vol. XXII, Lausanne, pp 1408-1415.

JÜNGE (1963), Air chemistry and radioactivity. Academic Press, New York.

KAFRI U., ARAD A., HALICZ L. (1989), Fluorine occurrence in groundwater in Israel and its signifiance, Journal of hydrology, 106, pp 109-129.

KARNAY G. (1999), Delimitation des aquifères susceptibles de renfermer du sélénium en Poitou-Charentes (France), BRGM R40460.

KLOPPMANN W. (2000), Inventaire de la qualité des eaux souterraines dans la vallée du Rhin Supérieur. Résultats des études sur les couches profondes de l'aquifère : analyses isotopiques, rapport BRGM RP-50297-FR, 21 p.

KNOCK K. (1974), Boron geochemistry and environmental chemistry, Arizona State University, Ph.D.- Geochemistry.

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 $^{87}Sr/^{86}Sr$, Chemical Geology (Isotope Geoscience Section), 80, pp 327-349.

LALLY Ch. (1996), Toxicité du bore. L'évaluation du risque chez l'homme, TSM Techniques sciences methodes, génie urbain génie rural, n°10, pp 707-711.

LANDREAU A. (1996), Suivi de la qualité des eaux souterraines – Approche méthodologique – Critères de définition des réseaux de surveillance, Rapport BRGM R 38954, 38 p.

LANDREAU A., MARIOTTI A. (1989), Mise en évidence in situ de la dénitrification naturelle dans les eaux souterraines, Rapport BRGM 89 SGN 398.

LARSEN F., POSTMA D. (1997), Nickel mobilization in a groundwater well field : release by pyrite oxidation and desorption from manganese oxides, Environmental Science Technology, n°31, pp 2589-2595.

LE BIDEAU L., DUDOIGNON P., MAS A., PAY T. (2000), Mécanisme de dénitrification dans la région de Saint-Pierre/Dive (Calvados – France) : rôle de la structure oolithique de l'aquifère calcaire, ESRA'2000, Poitiers 13-15 septembre, S2, 31-34.

LEDOUX E. (1996), Données et concepts utiles pour la gestion optimale de l'environnement hydrogéologique, aspect méthodologique, Les Techniques, Vol 96, Numéro spécial "Mines et Carrières ", décembre 1996, pp. 11-13.

LEMOINE B. (1975), Essai de cartographie de la qualité chimique des eaux souterraines de la France à l'échelle du 1/1 000 000e, Rapport BRGM 75 SGN 050 AME, 124 p.

LEMORDANT Y. (1995), Synthèse hydrogéologique de l'aquifère infra-Toarcien en région Poitou-Charentes, BRGM R38893.

LIKENS E.G., BORMANN F.H., PIERCE R.S., EATON J.S., JOHNSON N.M. (1977), Biogeochemistry of a forested ecosystem. Springer-Verlag, Berlin.

LONGINELLI (1988), Oxygen-18 and sulphur-34 in dissolved oceanic sulphate and phosphate. *In Handbook of Environmental isotopes Geochemistry. Fritz et Fontes Eds., vol.3, The Marine Environment, Elsevier*, p. 219-255.

LOŸE-PILOT M.D., MARTIN J.M., MORELLI J. (1986), Influence of Saharan dust on the rain acidity and atmospheric input to the Mediterranean. Nature, 321: 427-428.

MANDIA Y., PARRIAUX A. (1990), Hydrochemical study of evaporitic aquifers of the Rhone Basin Trias (Western Swiss Alps). Frist results, Memoires of the 22nd Congress of IAH, vol. XXII, Lausanne, 1990, pp 304-313.

MARCHAL J.P., CHERY L. (1995), Contamination marine de l'aquifère plio-quaternaire du Roussillon (Pyrénées Orientales), Rapport BRGM R38604, 83 p.

MARINI L., CANEPA M., CIPOLLI F., OTTONELLO G., ZUCCOLINI M.V. (2001), Use of stream sediment chemistry to predict trace element chemistry of groundwater. A

case study from the Bisagno valley (Genoa, Italy), Journal of hydrology 241, pp 194-220.

MARIOTTI A. (1986), La dénitrification dans les eaux souterraines, principes et méthodes de son identification : une revue, Journal of Hydrology, 88, pp 1-23.

MARSAUD B. (1996), Structure et fonctionnement de la zone noyée des karsts à partir des résultats expérimentaux, Thèse de 3ème cycle, Université Paris XI, Orsay.

MARSAULT B. (2001), Le sélénium dans les eaux souterraines, Mémoire bibliographique, Université d'Avignon, 34 p.

MARTIN G. (1990), Dénitrification chimique et/ou biologique : recherche sur les mécanismes, Rapport pour le Ministère de l'Environnement, ENV/87078.

MATRAY J.M. (1988), Hydrochimie et géochimie isotopique des eaux du réservoir pétrolier du Trias et du Dogger dans le bassin de Paris, Thèse de 3ème cycle, Université Paris XI, Orsay, 120p.

MATRAY J.M., CHERY L. (1995), Origine de la salinité des eaux. Baie de Bourgneuf-Noirmoutier, BRGM Note technique n°HYDR/NT/95/204, 14p.

MAUROUX B., PLATEL J.P., BONNERY H. (2000), Gestion des ressources en Aquitaine-Année 4-Contribution à la mise en place des réseaux de surveillance des niveaux, de la qualité et des prélévements, BRGM RP-50464-FR, 59p, 15 fig., 5 ann.

MEDIC'EAU, n°1, Plomb et Santé, L'Aluminium et la maladie d'Alzheimer, mars 2001.

MERLIVAT L., VUILLAUME Y. (1970), Caractérisation de l'intrusion marine dans la nappe de la Crau à l'aide du deutérium, Rapport BRGM 70 SGN 142 HYD, 5p.

MEYBECK M. (1979), Concentration des eaux fluviales en éléments majeurs et apports en solution aux océans. Rev. Géol. Dyn. Géogr. Phys., 21(3): 215-246.

MEYBECK M. (1983), Atmospheric inputs and river transport of dissolved substances. Hamburg Symposium. Hamburg. IAHS publ. 141, 173-192.

MEYBECK M. (1984), Les fleuves et le cycle géochimique des éléments, Thèse d'état, Université Pierre et Marie Curie, 456p.

MICHARD G. (1989), Equilibres chimiques dans les eaux naturelles, Publisud, 357 p.

MILLS C., ENG P., ROBERTSON A., Acide rock drainage, site internet « Enviromine » : www.infomine.com/technology/enviromine/ard/home.htm

MIZUTANI Y., RAFTER T.A. (1969), Oxygen isotopic composition of sulphates, 3-4. Bacterial sulphate and the oxydation of sulphur. *N.Z.J., Sci., 12, 60-80.*

MOREAU C. (1993), Caractéristiques et gestion des eaux souterraines salées de la baie de Bourgneuf : synthèse des connaissances et standardisation de protocoles communs d'analyse des paramètres de qualité, 45p.

MOREAU C.F, BOURG A, SIMON C., RUHARD J.P. (1990), Identification de la contamination par l'arsenic de points d'eau de la région de captieux (Sud-Gironde et Nord-Landes), BGRM R 31 173 AQI 4S 90, 21 p, 3 ann.

NAUD G. (1971), Contribution à l'Etude Géologique et Hydrogéologique du Massif des Coirons (partie orientale) (Ardèche), Thèse de 3ème cycle, Université Montpellier, 153 p, 3 cartes.

NEGREL P., BARBIER J., PETELET-GIRAUD E. (2001), Caractérisation géochimique et isotopique des relations eaux de surface – eaux souterraines de la zone humide de la Loire au niveau du Bec d'Allier, rapport BRGM RP-50668-FR, 71 p.

NÉGREL PH. (1992), Utilisation des isotopes du strontium, des alcalins et alcalino-terreux pour la détermination des bilans des éléments chimiques dans les fleuves: apports atmosphériques, altération des roches. Exemple du bassin du Congo. Thèse de Doctorat, Université Paris VII, France. 249 pp.

NÉGREL PH., ALLÈGRE C.J., DUPRÉ B., LEWIN E. (1993), Erosion sources determined by inversion of major and trace element ratios and strontium isotopic ratios in river water: The Congo Basin case. Earth Planet. Sci. Lett., 120: 59-76.

NORDSTROM D.K., ALPERS C.N., PTACEK C.J., BLOWES D.W. (2000), Negative pH and extremely acidic mine waters from Iron Mountain, California, Environmental Science and Technology, 34, pp 254-258.

OMS (1994), Directives de qualité pour l'eau de boisson, vol. 1, Recommandations, 2ème édition, Genève, 202 p.

PAIN J.M. (1996), Traceurs chimiques naturels, marqueurs de la pollution urbaine : exemple du bore, DEA Instrumentation et Analyses Avancées, Ecole Universitaire d'Ingénieurs de Lille, 35 p.

PAIN J.M., MAILLOT H., BERNARD D., BLIN F., WARTEL M., OUDDANE B.(1996), Le bore marqueur de pollution urbaine, le bore naturel : état des connaissances et illustrations régionales dans le bassin Artois-Picardie, TSM Techniques sciences methodes, génie urbain génie rural, n°10, pp 673-679.

PAUWELS H. (1998), Comportement de l'azote dans l'aquifère du bassin du Coët-Dan, in : Agriculture intensive et qualité des eaux, CHEVERRY C. (Editeur), INRA editions, 297p.

PAUWELS H. (2000), Synthèse des cas de dénitrification naturelle dans les eaux souterraines en France : intérêt du processus pour restaurer la qualité des eaux, Rapport BRGM R50304, 39p.

PAUWELS H., EBERSCHWEILER Ch., FOUCHER J.C., BRACH M. (1995), Etude sur le Bassin Versant Experimental du Coët Dan (Naizin, Morbihan), Rapport BRGM R 38388, 49p.

PAUWELS H., LASSIN A., FOUCHER J.C., DESCHAMPS Y., TERCIER M.L., GRAZIOTTIN F., CASTROVIEJO R., SAMPER J., LOPEZ A. (2001), Metal concentrations in groundwater around disturbed and undisturbed massive sulfide deposits, Water-Rock Interaction 2001, Cidu (Ed.), pp 1257-1260.

PAUWELS H., MARTELAT A., FOUCHER J.C., LACHASSAGNE P. (1996), Dénitrification dans les eaux du bassin versant du Coët Dan : suivi géochimique et hydrogéologique du processus, Rapport BRGM R 39055, 66p.

PAUWELS H., TERCIER-WAEBER M.L., ARENAS M., CASTROVIEJO R., DESCHAMPS Y., LASSIN A., GRAZIOTTIN F., Chemical characterisics of groundwaters at two massive sulphide deposits in an area of previous mining contamination, South Iberian Pyrite Belt, Spain, Journal of Geochemical Exploration, à paraître.

PETELET E. (1998), Application de la géochimie à l'étude des mouvements d'eaux à moyenne et petite échelle : les bassins versant de l'Hérault et de la Peyne (S. France). Utilisation des éléments majeurs, traces et des isotopes du Sr et du Pb. Thèse de Doctorat, Université Monpellier II, France. 512 pp.

PETELET-GIRAUD E., CASANOVA J., CHERY L. ET NEGREL P.(2002)- Caractérisation isotopique ($\delta^{18}O$ et $\delta^{2}H$) du signal météorique actuel à l'échelle du quart Sud-Ouest de la France. RST Nantes 2002.

PETELET E., LUCK J.-M., BEN OTHMAN D., NÉGREL P., AQUILINA L., (1998), Geochemistry and water dynamics of a medium-sized watershed: I. Organisation of the *different water reservoirs as constrained by Sr isotopes, major and trace elements.* Chem. Geol., 150(1-2): 63-83.

PINSON S., CAOUS J.Y. (2001), Réseau patrimonial de surveillance de la qualité des eaux souterraines du Bassin Artois-Picardie. Expertise des anomalies, Rapport BRGM RP-51021-FR, 76 p.

PINTE F. (2000), Les exhaures acides. Note BRGM, 12 p.

PLAGNES V. (1997), Structure et fonctionnement des aquifères karstiques. Caractérisation par la géochimie des eaux, Thèse, Univ. Montpellier II, 372p.

PLAISANCE H., CODDEVILLE P., GUILLERMO R., ROUSSEL I. (1996), Spatial variability and source identification of rural precipitation chemistry in France, *Sci. Total Environ.*, 180, pp 257-270.

PLATEL J.P., BONNERY H., CHERY L ., MAUROUX B., SEGUIN JJ., SOURISSEAU B., BENHAMMOUDA S., DUFOUR P. (1999), Gestion des eaux souterraines en Aquitaine. Année 3 Etude sectorielle. Relations entre l'estuaire de la Gironde et la nappe de l'Eocène moyen. Réalisation d'un piézomètre complémentaire. Mise en place du réseau de surveillance et protocole d'actions. Synthèse des connaissances, Rapport BRGM R40729, 88p

PROBST A., MASSABUAU J.-C ., PROBST J.-L., FRITZ B. (1990), Acidification des eaux de surface sous l'influence des précipitations acides : rôle de la végétation et du substratum, conséquence pour les populations de truites. Le cas des ruisseaux des Vosges, Compte Rendu de l'Académie des Sciences, Paris 311, Série II, 405.

RAOULT Y. (1999), La nappe de l'Albien dans le Bassin de Paris : de nouvelles idées pour de vieilles eaux, Thèse de 3ème cycle, Université Paris VI.

REGION ALSACE/APRONA (1999), Inventaire de la Qualité des Eaux Souterraines dans la Vallée du Rhin Supérieur.

REIJNDERS H.F.R., VAN DRECHT G., PRINS H.F., BOUMANS L.J.M. (1998), The quality of groundwaters in the Netherlands, journal of hydrology 207, pp 179-188.

RIGHTMIRE C.T., PEARSON F.J., BACK W., RYE R.O., AND HANSHAW B.B. (1974), Distribution of sulphur isotopes of sulfates in groundwaters from the principal artesian aquifer of Florida and the Edwards aquifer of Texas, United States of America. *In Isotope Techniques in Groundwater hydrology, vol II, AIEA, Vienne, 191-207.*

ROBERTSON F.N. (1991), Geochemistry of ground water in alluvial basins of Arizona and adjacent parts of Nevada, New Mexico, and California, U.S. geological survey professional paper 1406-C, 90pp.

RODIER J. (1984), L'analyse de l'eau : eaux naturelles, eaux résiduaires, eau de mer : chimie, physicochimie, bacteriologie, biologie, Dunod, 1365p.

ROSE S., ELLIOTT W.C. (2000), The effects of pH regulation upon the release of sulfate from ferric precipitates formed in acid mine drainage, Applied Geochemistry, Vol. 15, pp 27-34.

RUHARD J.P., BERTRAND L. (1993), Contamination par l'arsenic de la nappe du Miocène Aquitaine (2ème phase), BRGM R 37338 BOR 4S 93, 20 p, 4 ann.

SANJUAN B., CROUZET C., BRACH M. (2001), Caractérisation d'une contamination des eaux par l'arsenic : exemples d'Auzon et d'Auzelles (Auvergne), Rapport BRGM RP-50737-FR, 46 p.

SCHMITT J.M., COMBES P. (1996), Impact hydrogéologique et hydrochimique de l'abandon d'une mine métallique. Cas de Largentière (Ardèche, France), Les Techniques, Vol 96, Numéro spécial "Mines et Carrières ", décembre 1996, pp. 38-47.

SIDLE W.C. (1993), Naturally occuriing mercury contamination in a pristine environment, Environmental Geology, 21, pp 42-50.

SIGG L., STUMM W., BEHRA P. (1994), Chimie des milieux aquatiques. Chimie des eaux naturelles et des interfaces dans l'environnement, Masson, 391p.

SILLEN L.G., MARTELL A.E. (1964), Stability constants of metal-ion complexes, Chemical Society (London), Special Publication 17, 754 p.

SIMON B. (1986), Apports de la biogéochimie isotopique à la connaissance de la dénitrification des eaux souterraines, Thèse de 3ème cycle, Université Paris VI, 163 p.

SMALL T.D., WARREN L.A., RODEN E.E., FERRIS F.G. (1999), Sorption of strontium by bacteria, Fe(III) oxide, and bacteria - Fe(III) oxide composites, Environmental Science Technology, 33, pp 4465-4470.

STALLARD R.F. EDMOND J.M. (1981), Geochemistry of the Amazon. 1. Precipitation chemistry and marine contribution to the dissolved load at the time of peak discharge. J. Geophys. Res., 86(C10): 9844-9858.

STANGER G., NEAL C. (1994), The occurrence and chemistry of huntite from Oman, Chemical Geology, 112, pp 247-254.

STUMM W., MORGAN J.J. (1981), Aquatic chemistry : an introduction emphazing chemical equilibra in natural waters, a Wiley-ineterscience publication, 780p.

TALBO H., PAUWELS H. (2001), Capacités épuratrices des zones humides. Etude Hydrogéologique et géochimique de zones humides. Relations vaec les nappes d'eau souterraine, Rapport de synthèse BRGM RP-50547-FR, 46p.

TALBOT A., KIEFFER C. (1988), Projet d'une aire de stockage à Wittelsheim (Haut-Rhin). Recherche d'éléments traces dans l'aquifère, Rapport BRGM 88 SGN 338 ALS, 16 p.

TOULHOAT P. (1996), Evolution chimique des eaux profondes et de surface, Les Techniques, Vol 96, Numéro spécial "Mines et Carrières ", décembre 1996, pp. 26-29.

TRAVI Y. (1993), Hydrogéologie et hydrochimie des aquifères du Sénégal. Hydrochimie du fluor dans les eaux souterraines, Sciences Géologiques, mémoire n°95, 155 p.,

VALLEE K. (1999), Le nickel dans les eaux alimentaires. Application à des champs captants du bassin Artois-Picardie, Thèse de doctorat, EUDIL, Université Lille I, 268p.

VALLEE K., BERNARD D., BOULLENGER C., BRIAND G., CACHEUX P., CONTE B., MAILLOT H. (1999), Le nickel dans les aquifères alimentant le bassin Artois-Picardie : cas du champ captant des Ansereuilles, TSM Techniques sciences methodes, génie urbain génie rural, n°11, pp 75-85.

VANNIER C. (1996). Impact hydrochimique de l'exploitation de carrières de roches massives en Bretagne. Les Techniques, Vol 96, Numéro spécial "Mines et Carrières ", décembre 1996, pp. 30-37.

VERNOUX J.F., BARBIER J., CHERY L. (1998), Les anomalies en sélénium dans les captages d'Ile-de-France (Essone, Seine-et-Marne), rapport BRGM R40114, 46p, 19 fig., 6 tabl., 4 ann.

VOGEL J.C., TALMA A.S., HEATON T.H.E. (1981), Gaseous nitrogen as evidence for denitrification in groundwater, Journal of Hydrology, 50, pp 191-200.

VUILLAUME Y. (1970), Caractérisation géochimique de l'intrusion marine dans la nappe de la Crau, Rapport BRGM 70 SGN 133 HYD, 46 p.

ZAHN M.T., SEILER K.P. (1992), Field studies on the migration of arsenic and cadmium in a carbonate gravel aquifer near Munich (Germany), Journal of Hydrology, 133, pp 201-214.

ANNEXE 1

Bibliographie classée

Références classées par élément toxique

Arsenic

BRGM (1997), Caractérisation des aquifères contaminés par l'arsenic dans le Haut-Rhin, BRGM R39799.

BRGM (1998), Interprétation géologique des analyses de baryum et arsenic du Bas-Rhin, Rapport BRGM R 40388, 36 p.

DDASS du Haut-Rhin (1997), Présence d'arsenic dans les eaux destinées à la consommation humaine dans le canton de Ferrette (Haut-Rhin). Evaluation de l'exposition à l'arsenic des populations vivant à Ferrette. Colmar, France, étude mai 1997.

DUBOIS J.D., PARRIAUX A. (1990), Hydrogeological characteristics of crystalline aquifers. Exemple of the Mont-Blanc and Aiguilles Rouges massifs (France, Italy and Switzerland) : first results, Memoires of the 22nd congress of IAH, vol. XXII, Lausanne.

MOREAU C.F, BOURG A, SIMON C., RUHARD J.P. (1990), Identification de la contamination par l'arsenic de points d'eau de la région de captieux (Sud-Gironde et Nord-Landes), BGRM R 31 173 AQI 4S 90, 21 p, 3 ann.

RUHARD J.P., BERTRAND L. (1993), Contamination par l'arsenic de la nappe du Miocène Aquitaine (2ème phase), BRGM R 37338 BOR 4S 93, 20 p, 4 ann.

SANJUAN B., CROUZET C., BRACH M. (2001), Caractérisation d'une contamination des eaux par l'arsenic : exemples d'Auzon et d'Auzelles (Auvergne), Rapport BRGM RP-50737-FR, 46 p.

ZAHN M.T., SEILER K.P. (1992), Field studies on the migration of arsenic and cadmium in a carbonate gravel aquifer near Munich (Germany), Journal of Hydrology, 133, pp 201-214.

Cadmium

ZAHN M.T., SEILER K.P. (1992), Field studies on the migration of arsenic and cadmium in a carbonate gravel aquifer near Munich (Germany), Journal of Hydrology, 133, pp 201-214.

Chrome

HESSKE S., PARRIAUX A., BENSIMO N M. (1997), Geochemistry of springwaters in Molasse aquifers : typical mineral trace elements, Eclogae Geologicae Helvatiae, 90, pp151-171.

ROBERTSON F.N. (1991), Geochemistry of ground water in alluvial basins of Arizona and adjacent parts of Nevada, New Mexico, and California, U.S. geological survey professional paper 1406-C, 90pp.

Mercure

HEM (1970), Chemical behaviour of mercury in aqueous media, in Mercury in the Environment, US Geological Survey, Professional Paper, 713, pp 19-24.

SIDLE W.C. (1993), Naturally occuriing mercury contamination in a pristine environment, Environmental Geology, 21, pp 42-50.

Nickel

BLIN F., BERNARD D., PAIN J.M., MAILLOT H., VALLEE K., OUDDANE B., WARTEL M. (1996), Aperçu des teneurs en bore et en nickel dans les eaux souterraines du bassin Artois-Picardie : conséquences sur les systèmes d'approvisionnement en eau potable, TSM Techniques sciences methodes, génie urbain génie rural, n°10, pp 680-685.

DE CARITAT P., DANILOVA S., JAEGER O., REIMANN C., STORRO G. (1998), Groundwater composition near the nickel-copper smelting industry on the Kola Peninsula, Central Barents region (NW Russia and NE Norway), Journal of Hydrology, vol. 208, pp 92-107.

DENIS M., BERNARD D., VALLEE K., MAILLOT H. (2000), Le nickel d'origine géologique dans les eaux alimentaires belges et françaises, TSM Techniques sciences methodes, génie urbain génie rural, n°6, pp 122-135.

LARSEN F., POSTMA D. (1997), Nickel mobilization in a groundwater well field : release by pyrite oxidation and desorption from manganese oxides, Environmental Science Technology, n°31, pp 2589-2595.

VALLEE K. (1999), Le nickel dans les eaux alimentaires. Application à des champs captants du bassin Artois-Picardie, Thèse de doctorat, EUDIL, Université Lille I, 268p.

VALLEE K., BERNARD D., BOULLENGER C., BRIAND G., CACHEUX P., CONTE B., MAILLOT H. (1999), Le nickel dans les aquifères alimentant le bassin Artois-Picardie : cas du champ captant des Ansereuilles, TSM Techniques sciences methodes, génie urbain génie rural, n°11, pp 75-85.

Sélénium

KARNAY G. (1999), Delimitation des aquifères susceptibles de renfermer du sélénium en Poitou-Charentes (France), BRGM R40460.

MARSAULT B. (2001), Le sélénium dans les eaux souterraines, Mémoire bibliographique, Université D'Avignon, 34 p.

VERNOUX J.F., BARBIER J., CHERY L. (1998), Les anomalies en sélénium dans les captages d'Ile-de-France (Essone, Seine-et-Marne), rapport BRGM R40114, 46p, 19 fig., 6 tabl., 4 ann.

Références classées par élément indésirable

Aluminium

PROBST A., MASSABUAU J.-C ., PROBST J.-L., FRITZ B. (1990), Acidification des eaux de surface sous l'influence des précipitations acides : rôle de la végétation et du substratum, conséquence pour les populations de truites. Le cas des ruisseaux des Vosges, Compte Rendu de l'Académie des Sciences, Paris 311, Série II, 405.

Baryum

BRGM (1998), Interprétation géologique des analyses de baryum et arsenic du Bas-Rhin, Rapport BRGM R 40388, 36 p.

Bore

AGENCE DE L'EAU SEINE-NORMANDIE (2000), Le Bore, Collection « Le point sur… », Septembre 2000.

BLIN F., BERNARD D., PAIN J.M., MAILLOT H., VALLEE K., OUDDANE B., WARTEL M. (1996), Aperçu des teneurs en bore et en nickel dans les eaux souterraines du bassin Artois-Picardie : conséquences sur les systèmes d'approvisionnement en eau potable, TSM Techniques sciences methodes, génie urbain génie rural, n°10, pp 680-685.

CARRICKER, BREZONIK (1978), Sources, level and reactions of boron in florida waters, Journal of Environmental Quality, vol. 7, n°4, pp 516-522.

GUIOLLOT B. (1978), Contribution à l'étude du bore dans les eaux du Bassin Parisien, Thèse de 3ème cycle, Université Paris 6, 85p.

GREW E.S., ANOVITZ L.M. (1996), Boron. Mineralogy, Petrology, and Geochemistry, Reviews in Mineralogy, vol. 33, Mineralogical Society of America, 862p.

KNOCK K. (1974), Boron geochemistry and environmental chemistry, Arizona State University, Ph.D.- Geochemistry.

PAIN J.M. (1996), Traceurs chimiques naturels, marqueurs de la pollution urbaine : exemple du bore, DEA Instrumentation et Analyses Avancées, Ecole Universitaire d'Ingénieurs de Lille, 35 p.

PAIN J.M., MAILLOT H., BERNARD D., BLIN F., WARTEL M., OUDDANE B.(1996), Le bore marqueur de pollution urbaine, le bore naturel : état des connaissances et illustrations régionales dans le bassin Artois-Picardie, TSM Techniques sciences methodes, génie urbain génie rural, n°10, pp 673-679.

Fluor

APAMBIRE W.B., BOYLE D.R., MICHEL F.A. (1997), Geochemistry, genesis, and health implications of fluoriferrous groundwaters in the upper regions of Ghana, Environmental Geology, 33, pp 13-24.

CHABAULT C. (2001), Approche hydrogéochimique des modalités de recharge de l'aquifère Infra-Toarcien, Mémoire de DEA, Université Paris Sud – Orsay, 95 p.

DUBOIS J.D., PARRIAUX A. (1990), Hydrogeological characteristics of crystalline aquifers. Exemple of the Mont-Blanc and Aiguilles Rouges massifs (France, Italy and Switzerland) : first results, Memoires of the 22nd congress of IAH, vol. XXII, Lausanne.

GADALIA A., LAURENDON P. (1994), Gestion de la ressource en eau de l'aquifère captif du Bajocien, phase 2 : origine et possibilités de traitement du fluor, BRGM R37917.

HORN M.K., ADAMS J.A.S. (1966), Computer derived geochemical balance elements abundances, Geochimica et Cosmichimica Acta, 30, pp279-297.

KAFRI U., ARAD A., HALICZ L. (1989), Fluorine occurrence in groundwater in Israel and its signifiance, Journal of hydrology, 106, pp 109-129.

LEMORDANT Y. (1995), Synthèse hydrogéologique de l'aquifère infra-Toarcien en région Poitou-Charentes, BRGM R38893.

TRAVI Y. (1993), Hydrogéologie et hydrochimie des aquifères du Sénégal. Hydrochimie du fluor dans les eaux souterraines, Sciences Géologiques, mémoire n°95, 155 p.,

Fer

HEM J.D. (1965), Equilibrium chemistry of iron in groundwater, in FAUST S.D. & HUNTER J.V., Principles and applications of water chemistry, pp 625-643.

Phosphore

CHERY L., BARBIER J. (2000), Le phosphore dans les eaux souterraines en France. Etat des connaissances. Année 1, Rapport BRGM/RP 40857-FR, 61 p.

Strontium

CARRE J. (1975), Géochimie du strontium dans les eaux de nappes et de surface de la région parisienne, Thèse de 3ème cycle, Université Paris VI, 88p.

MANDIA Y., PARRIAUX A. (1990), Hydrochemical study of evaporitic aquifers of the Rhone Basin Trias (Western Swiss Alps). Frist results, Memoires of the 22nd Congress of IAH, vol. XXII, Lausanne, 1990, pp 304-313.

SMALL T.D., WARREN L.A., RODEN E.E., FERRIS F.G. (1999), Sorption of strontium by bacteria, Fe(III) oxide, and bacteria - Fe(III) oxide composites, Environmental Science Technology, 33, pp 4465-4470.

STANGER G., NEAL C. (1994), The occurrence and chemistry of huntite from Oman, Chemical Geology, 112, pp 247-254.

Références relatives aux processus influençant le fonds géochimique d'un aquifère

Origine de la salinité

BEAUCAIRE C., GASSAMA N., TRESSONNE N., LOUVAT D. (1999), Saline groundwaters in the hercynian granites (Chardon Mine, France) : geochemical evidence for the salinity origin, Applied Geochemistry, 14, pp 67-84.

BRGM (1994), Etude du potentiel aquacole des nappes d'eaux souterraines salées de la pointe de la Grave en Gironde, Rapport BRGM R 38074 RS SP 94, 52 p + firgures.

CHERY L. (1992), Interprétation des résultats des analyses isotopiques des eaux du multicouche du Roussillon, Rapport BRGM R 36094, 39p.

CHERY L. (1993a), Etude du potentiel aquacole des nappes de la pointe de la Grave (Gironde). Interprétation des résultats des analyses isotopiques, Rapport BRGM R 37127, 26p.

CHERY L. (1993b), Interprétation des résultats des analyses isotopiques. Etude de la salinité verticale de l'Eocène moyen dans la zone bordelaise (Gironde), Rapport BRGM R 37732, 40p.

CHERY L., DUSSEAU P., SOURISSEAU B. (1994), Diagnositc de l'accroissement de la salinité des nappes profondes de l'Eocène moyen en Gironde, Rapport BRGM R 37998 SGN SP 94, 56p.

CLAYPOOL G.E., HOLSER W.T., KAPLAN I.R., SAKAI H., ZAK I. (1980), The age curves of sulfur and oxygen isotopes in marine sulfate and their mutual interpretation, Chemical Geology, 28, pp 199-260.

DAUM J.R., BAKALOWICZ M., CHERY L., LONGIN G. (1996), Méthodes et moyens de contrôle des biseaux salés dans les aquifères littoraux, Rapport BRGM R 38847.

GAT J.R. (1981), Groundwater in stable isotope hydrology. Deuterium and Oxygen 18 in the water cyle, Technical report series n°210, pp 223-240.

GUGLIELMI Y., PRIEUR L. (1997), Essai de localisation et de quantification des résurgences sous-marines d'un aquifère captif à porosité d'interstices : exemple de la nappe alluviale de la basse vallée du Var (Méditérranée, Frane), Journal of Hydrology, 190, pp 111-122.

MATRAY J.M. (1988), Hydrochimie et géochimie isotopique des eaux du réservoir pétrolier du Trias et du Dogger dans le bassin de Paris, Thèse de 3ème cycle, Université Paris XI, Orsay, 120p.

MARCHAL J.P., CHERY L. (1995), Contamination marine de l'aquifère plio-quaternaire du Roussillon (Pyrénées Orientales), Rapport BRGM, 83 p.

MATRAY J.M., CHERY L. (1995), Origine de la salinité des eaux. Baie de Bourgneuf-Noirmoutier, BRGM Note technique n°HYDR/NT/95/204, 14p.

MERLIVAT L., VUILLAUME Y. (1970), Caractérisation de l'intrusion marine dans la nappe de la Crau à l'aide du deutérium, Rapport BRGM 70 SGN 142 HYD, 5p.

MOREAU C. (1993), Caractéristiques et gestion des eaux souterraines salées de la baie de Bourgneuf : synthèse des connaissances et standardisation de protocoles communs d'analyse des paramètres de qualité, 45p.

PLATEL J.P., BONNERY H., CHERY L ., MAUROUX B., SEGUIN JJ., SOURISSEAU B., BENHAMMOUDA S., DUFOUR P. (1999), Gestion des eaux souterraines en Aquitaine. Année 3 Etude sectorielle. Relations entre l'estuaire de la Gironde et la nappe de l'Eocène moyen. Réalisation d'un piézomètre complémentaire. Mise en place du réseau de surveillance et protocole d'actions. Synthèse des connaissances, Rapport BRGM R40729, 88p

VUILLAUME Y. (1970), Caractérisation géochimique de l'intrusion marine dans la nappe de la Crau, Rapport BRGM 70 SGN 133 HYD, 46 p.

Dénitrification

BÖTTCHER J., STREBEL O., VOERKELIUS S., SCHMIDT H.L. (1990), Using isotope fractionation of nitrate-nitrogen and nitrate-oxygen for evaluation of microbial denitrification in a sandy aquifer, Journal of Hydrology, 114, pp 413-424.

BRGM (1997), Qualité des eaux du Massif Armoricain. Fréquence du phénomène de dénitrification naturelle en sous-sol. Equipement des forages et contamination de l'eau exploitée, Rapport BRGM R39357, 40p.

CHAMP D.R., GULENS J., JACKSON R.E. (1979), Oxidation – reduction sequences in ground water flow systems, Canadian Journal of Earth Science, 16, pp 12-23.

CHERY L., MOUVET C. (2000), Principaux processus physico-chimiques et biologiques intervenant dans l'infiltration des produits polluants et leur transfert vers les eaux souterraines, La Houille Blanche, n°7, pp 82-88.

DUERMAEL G. (1997), Ressource en eau profonde de qualité et dénitrification naturelle en Mayenne, Rapport BRGM R39643.

EDMUNDS W.M. (1973), Trace elements variations across an oxidation – reduction barrier in a limestone aquifer. Dans : E. Ingerson (éditeur), Proceedings Symposium on Hydrogeochemistry and Biogeochemistry, Tokyo, 1970. Clarke, Washington D.C., 1 : pp 500-520.

EDMUNDS W.M. (1976), Groundwater geochemistry – controls and processes. In : Groundwater Quality, Measurement, Prediction, and Protection. Water Ressouce Center, Medmenham, pp 115-147.

EDMUNDS W.M., WALTON N.R.G. (1983), The Lincolnshire limestone – Hydrogeological evolution over a ten year period, Journal of Hydrology, 61, pp 201-211.

EDMUNDS W.M., BATH A.H., MILES D.L. (1982), Hydrochemical evolution of the East Midlands Triassic sandstone aquifer, England, Geochimica et Cosmochimica Acta, 46, pp 2069-2081.

GARCIA B., BERTIN C., RICARD J., BOURG A., LAVANDIER P., LABROUE L. (1994), Effet de berge , effet de vase, deux facteurs différents de mobilisation du manganèse : un exemple dans le champ captant de la vallée du Lot (France), Annales de Limnologie, 30, pp 67-85.

HEATON T.H.E., VOGEL J.C. (1981), « Excess air » in groundwater, Journal of Hydrology, 50, pp 201-216.

HOWARD K.W.F. (1985), Denitrification in a major limestone aquifer, Journal of Hydrology, 76, pp 265-280.

LANDREAU A., MARIOTTI A. (1989), Mise en évidence in situ de la dénitrification naturelle dans les eaux souterraines, Rapport BRGM 89 SGN 398.

LE BIDEAU L., DUDOIGNON P., MAS A., PAY T. (2000), Mécanisme de dénitrification dans la région de Saint-Pierre/Dive (Calvados – France) : rôle de la structure oolithique de l'aquifère calcaire, ESRA'2000, Poitiers 13-15 septembre, S2, 31-34.

MARIOTTI A. (1986), La dénitrification dans les eaux souterraines, principes et méthodes de son identification : une revue, Journal of Hydrology, 88, pp 1-23.

MARTIN G. (1990), Dénitrification chimique et/ou biologique : recherche sur les mécanismes, Rapport pour le Ministère de l'Environnement, ENV/87078.

PAUWELS H., EBERSCHWEILER Ch., FOUCHER J.C., BRACH M. (1995), Etude sur le Bassin Versant Experimental du Coët Dan (Naizin, Morbihan), Rapport BRGM R 38388, 49p.

PAUWELS H., MARTELAT A., FOUCHER J.C., LACHASSAGNE P. (1996), Dénitrification dans les eaux du bassin versant du Coët Dan : suivi géochimique et hydrogéologique du processus, Rapport BRGM R 39055, 66p.

PAUWELS H. (1998), Comportement de l'azote dans l'aquifère du bassin du Coët-Dan, in : Agriculture intensive et qualité des eaux, CHEVERRY C. (Editeur), INRA editions, 297p.

PAUWELS H. (2000), Synthèse des cas de dénitrification naturelle dans les eaux souterraines en France : intérêt du processus pour restaurer la qualité des eaux, Rapport BRGM R50304, 39p.

SIMON B. (1986), Apports de la biogéochimie isotopique à la connaissance de la dénitrification des eaux souterraines, Thèse de 3ème cycle, Université Paris VI, 163 p.

TALBO H., PAUWELS H. (2001), Capacités épuratrices des zones humides. Etude Hydrogéologique et géochimique de zones humides. Relations vaec les nappes d'eau souterraine, Rapport de synthèse BRGM RP-50547-FR, 46p.

VOGEL J.C., TALMA A.S., HEATON T.H.E. (1981), Gaseous nitrogen as evidence for denitrification in groundwater, Journal of Hydrology, 50, pp 191-200.

Drainance

CHABAULT C., CHERY L., LEMORDANT Y. (2002), Approche des modalités de la recharge de l'aquifère Infra-Toarcien et des communications avec d'autres aquifères par les méthodes isotopiques : origine et datation des eaux, origine de la minéralisation, Rapport BRGM RP-51194-FR, 85 p.

HERCZEG A.L., LOVE A.J., ALLAN G., FIFIELD L.K. (1996), Uranium-234/238 and chlorine-36 as tracers of inter-aquifer mixing : Otway Basin, South Australia, IAEA Proceedings Series vol.2, International Symposium on Isotopes in Water Ressources, pp 123-133.

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 $^{87}Sr/^{86}Sr$, Chemical Geology (Isotope Geoscience Section), 80, pp 327-349.

Drainage acide

BARBIER J. (1998), Impact naturel des carrières sur la qualité des eaux souterraines, Rapport BRGM R 40306, 131p.

BRGM (1997), Rejets d'eaux acides en carrières de roches massives. Synthèse et recommandations, Rapport BRGM R 39806, 47p.

BRUNET J.F. (2000), Drainages Miniers Acides. Contraintes et remèdes – Etat des connaissances, Rapport BRGM R 50504, 299p.

HARD B. C., WALTHER C., BABEL W. (1999), Sorption of Aluminium by Sulfate-Reducing Bacteria Isolated from Uranium Mine Tailings, Geomicrobiology Journal. (1999) Vol. 16, pp 267-275.

HUDSON-EDWARDS K.A., SHELL C., MACKLIN M.G. (1999), Mineralogy and Geochemistry of alluvium contaminated by metal mining in the Rio Tinto area, southwest Spain, Applied Geochemistry 14 (1999), pp 1015-1030.

LEDOUX E. (1996), Données et concepts utiles pour la gestion optimale de l'environnement hydrogéologique, aspect méthodologique, Les Techniques, Vol 96, Numéro spécial "Mines et Carrières ", décembre 1996, pp. 11-13.

MILLS C., ENG P., ROBERTSON A., Acide rock drainage, site internet « Enviromine » : www.infomine.com/technology/enviromine/ard/home.htm

NORDSTROM D.K., ALPERS C.N., PTACEK C.J., BLOWES D.W. (2000), Negative pH and extremely acidic mine waters from Iron Mountain, California, Environmental Science and Technology, 34, pp 254-258.

PAUWELS H., LASSIN A., FOUCHER J.C., DESCHAMPS Y., TERCIER M.L., GRAZIOTTIN F., CASTROVIEJO R., SAMPER J., LOPEZ A. (2001), Metal concentrations in groundwater around disturbed and undisturbed massive sulfide deposits, Water-Rock Interaction 2001, Cidu (Ed.), pp 1257-1260.

PAUWELS H., TERCIER-WAEBER M.L., ARENAS M., CASTROVIEJO R., DESCHAMPS Y., LASSIN A., GRAZIOTTIN F., Chemical characterisics of

groundwaters at two massive sulphide deposits in an area of previous mining contamination, South Iberian Pyrite Belt, Spain, Journal of Geochemical Exploration, à paraître.

PINTE F. (2000), Les exhaures acides. Note BRGM, 12 p.

ROSE S., ELLIOTT W.C. (2000), The effects of pH regulation upon the release of sulfate from ferric precipitates formed in acid mine drainage, Applied Geochemistry, Vol. 15, pp 27-34.

TOULHOAT P. (1996), Evolution chimique des eaux profondes et de surface, Les Techniques, Vol 96, Numéro spécial "Mines et Carrières ", décembre 1996, pp. 26-29.

SCHMITT J.M., COMBES P. (1996), Impact hydrogéologique et hydrochimique de l'abandon d'une mine métallique. Cas de Largentière (Ardèche, France), Les Techniques, Vol 96, Numéro spécial "Mines et Carrières ", décembre 1996, pp. 38-47.

VANNIER C. (1996). Impact hydrochimique de l'exploitation de carrières de roches massives en Bretagne. Les Techniques, Vol 96, Numéro spécial "Mines et Carrières ", décembre 1996, pp. 30-37.

Références classées par bassin hydrographique

Bassin Adour – Garonne

AUROUZE J., BENHAMMOUDA S., BONNERY H., MAUROUX B., PLATEL J.-P., SOURISSEAU B., VOUVE J. (1996), Synthèse des connaissances géologiques et hydrogéologiques du département Lot-et-Garonne, Rapport BRGM R39036-FR, 70 p., 41 ann.

BONNERY H., MAUROUX B., SOURISSEAU B. (2000), Contrôle qualité et gestion des nappes d'eau souterraine en Gironde. Etat des connaissances à fin 1999, BRGM RP-50397-FR, 103p, 41fig.

BRGM (1994), Etude du potentiel aquacole des nappes d'eaux souterraines salées de la pointe de la Grave en Gironde, Rapport BRGM R 38074 RS SP 94, 52 p + firgures.

CHERY L. (1993a), Etude du potentiel aquacole des nappes de la pointe de la Grave (Gironde). Interprétation des résultats des analyses isotopiques, Rapport BRGM R 37127, 26p.

CHERY L. (1993b), Interprétation des résultats des analyses isotopiques. Etude de la salinité verticale de l'Eocène moyen dans la zone bordelaise (Gironde), Rapport BRGM R 37732, 40p.

CHERY L., DUSSEAU P., SOURISSEAU B. (1994), Diagnosite de l'accroissement de la salinité des nappes profondes de l'Eocène moyen en Gironde, Rapport BRGM R 7998 SGN SP 94, 56p.

GARCIA B., BERTIN C., RICARD J., BOURG A., LAVANDIER P., LABROUE L. (1994), Effet de berge , effet de vase, deux facteurs différents de mobilisation du manganèse : un exemple dans le champ captant de la vallée du Lot (France), Annales de Limnologie, 30, pp 67-85.

CHERY L., GADALIA A., MAZURIER C., SOURISSEAU B. (1999), Ressources thermominérales du Bas-Adour. Grille d'observation de la qualité des eaux. Rapport de synthèse, Rapport BRGM R40675.

MARCHAL J.P., CHERY L. (1995), Contamination marine de l'aquifère plio-quaternaire du Roussillon (Pyrénées Orientales), Rapport BRGM, 83 p.

MAUROUX B., PLATEL J.P., BONNERY H. (2000), Gestion des ressources en Aquitaine-Année 4-Contribution à la mise en place des réseaux de surveillance des niveaux, de la qualité et des prélévements, BRGM RP-50464-FR, 59p, 15 fig., 5 ann.

MOREAU C.F, BOURG A, SIMON C., RUHARD J.P. (1990), Identification de la contamination par l'arsenic de points d'eau de la région de captieux (Sud-Gironde et Nord-Landes), BGRM R 31 173 AQI 4S 90, 21 p, 3 ann.

PLATEL J.P., BONNERY H., CHERY L ., MAUROUX B., SEGUIN JJ., SOURISSEAU B., BENHAMMOUDA S., DUFOUR P. (1999), Gestion des eaux souterraines en Aquitaine. Année 3 Etude sectorielle. Relations entre l'estuaire de la Gironde et la nappe de l'Eocène moyen. Réalisation d'un piézomètre complémentaire. Mise en place du réseau de surveillance et protocole d'actions. Synthèse des connaissances, Rapport BRGM R40729, 88p

RUHARD J.P., BERTRAND L. (1993), Contamination par l'arsenic de la nappe du Miocène Aquitaine (2ème phase), BRGM R 37338 BOR 4S 93, 20 p, 4 ann.

Bassin Artois - Picardie

BLIN F., BERNARD D., PAIN J.M., MAILLOT H., VALLEE K., OUDDANE B., WARTEL M. (1996), Aperçu des teneurs en bore et en nickel dans les eaux souterraines du bassin Artois-Picardie : conséquences sur les systèmes d'approvisionnement en eau potable, TSM Techniques sciences methodes, génie urbain génie rural, n°10, pp 680-685.

DENIS M., BERNARD D., VALLEE K., MAILLOT H. (2000), Le nickel d'origine géologique dans les eaux alimentaires belges et françaises, TSM Techniques sciences methodes, génie urbain génie rural, n°6, pp 122-135.

PAIN J.M., MAILLOT H., BERNARD D., BLIN F., WARTEL M., OUDDANE B.(1996), Le bore marqueur de pollution urbaine, le bore naturel : état des connaissances et illustrations régionales dans le bassin Artois-Picardie, TSM Techniques sciences methodes, génie urbain génie rural, n°10, pp 673-679.

VALLEE K. (1999), Le nickel dans les eaux alimentaires. Application à des champs captants du bassin Artois-Picardie, Thèse de doctorat, EUDIL, Université Lille I, 268p.

VALLEE K., BERNARD D., BOULLENGER C., BRIAND G., CACHEUX P., CONTE B., MAILLOT H. (1999), Le nickel dans les aquifères alimentant le bassin Artois-Picardie : cas du champ captant des Ansereuilles, TSM Techniques sciences methodes, génie urbain génie rural, n°11, pp 75-85.

Bassin Loire-Bretagne

BARBIER J., CHERY L. (1997), Relation entre fond géochimique naturel et teneurs élevées en métaux lourds dans les eaux (antimoine, arsenic, baryum, chrome, nickel, plomb, zinc). Application (Auvergne et Limousin) et validation, rapport BRGM R39544, 47 p.

BEAUCAIRE C., GASSAMA N., TRESSONNE N., LOUVAT D. (1999), Saline groundwaters in the hercynian granites (Chardon Mine, France) : geochemical evidence for the salinity origin, Applied Geochemistry, 14, pp 67-84.

BRGM (1997), Qualité des eaux du Massif Armoricain. Fréquence du phénomène de dénitrification naturelle en sous-sol. Equipement des forages et contamination de l'eau exploitée, Rapport BRGM R39357, 40p.

BRGM (1999), Département du Puy-de-Dôme. Identification des zones à teneurs excessives en éléments toxiques dans les eaux souterraines en liaison avec les périmètres miniers et le fond géochimique naturel, Rapport BRGM R 40960, 24 p.

CHABAULT C. (2001), Approche hydrogéochimique des modalités de recharge de l'aquifère Infra-Toarcien, Mémoire de DEA, Université Paris Sud – Orsay, 95 p.

CHABAULT C., CHERY L., LEMORDANT Y. (2002), Approche des modalités de la recharge de l'aquifère Infra-Toarcien et des communications avec d'autres aquifères par les méthodes isotopiques : origine et datation des eaux, origine de la minéralisation, Rapport BRGM RP-51194-FR, 85 p.

CHERY L. (1988), Essai de caractérisation géochimique et isotopique d'emergences de circulations profondes dans deux types de massifs granitiques : Auriat (Creuse) et La Sposata (Corse), Thèse de 3ème cycle, Université Paris-Sud.

KARNAY G. (1999), Delimitation des aquifères susceptibles de renfermer du sélénium en Poitou-Charentes (France), BRGM R40460.

LEMORDANT Y. (1995), Synthèse hydrogéologique de l'aquifère infra-Toarcien en région Poitou-Charentes, BRGM R38893.

MATRAY J.M., CHERY L. (1995), Origine de la salinité des eaux. Baie de Bourgneuf-Noirmoutier, BRGM Note technique n°HYDR/NT/95/204, 14p.

MOREAU C. (1993), Caractéristiques et gestion des eaux souterraines salées de la baie de Bourgneuf : synthèse des connaissances et standardisation de protocoles communs d'analyse des paramètres de qualité, 45p.

NEGREL P., BARBIER J., PETELET-GIRAUD E. (2001), Caractérisation géochimique et isotopique des relations eaux de surface – eaux souterraines de la zone humide de la Loire au niveau du Bec d'Allier, rapport BRGM RP-50668-FR, 71 p.

PAUWELS H., EBERSCHWEILER Ch., FOUCHER J.C., BRACH M. (1995), Etude sur le Bassin Versant Experimental du Coët Dan (Naizin, Morbihan), Rapport BRGM R 38388, 49p.

PAUWELS H., MARTELAT A., FOUCHER J.C., LACHASSAGNE P. (1996), Dénitrification dans les eaux du bassin versant du Coët Dan : suivi géochimique et hydrogéologique du processus, Rapport BRGM R 39055, 66p.

PAUWELS H. (1998), Comportement de l'azote dans l'aquifère du bassin du Coët-Dan, in : Agriculture intensive et qualité des eaux, CHEVERRY C. (Editeur), INRA editions, 297p.

SANJUAN B., CROUZET C., BRACH M. (2001), Caractérisation d'une contamination des eaux par l'arsenic : exemples d'Auzon et d'Auzelles (Auvergne), Rapport BRGM RP-50737-FR, 46 p.

VANNIER C. (1996). Impact hydrochimique de l'exploitation de carrières de roches massives en Bretagne. Les Techniques, Vol 96, Numéro spécial "Mines et Carrières ", décembre 1996, pp. 30-37.

Bassin Rhin-Meuse

BRGM (1997), Caractérisation des aquifères contaminés par l'arsenic dans le Haut-Rhin, BRGM R39799.

BRGM (1998), Interprétation géologique des analyses de baryum et arsenic du Bas-Rhin, Rapport BRGM R 40388, 36 p.

DDASS du Haut-Rhin (1997), Présence d'arsenic dans les eaux destinées à la consomation humaine dans le canton de Ferrette (Haut-Rhin). Evaluation de l'exposition à l'arsenic des populations vivan à Ferrette. Colmar, France, étude mai 1997.

GRANDAROWSKI (1979), Qualité des eaux souterraines en Alsace. Etude concernant les éléments traces dans les alluvions plio-quaternaires hors du domaine rhénan en Alsace, BRGM 79SGN 133ALS.

PROBST A., MASSABUAU J.-C ., PROBST J.-L., FRITZ B. (1990), Acidification des eaux de surface sous l'influence des précipitations acides : rôle de la végétation et du substratum, conséquence pour les populations de truites. Le cas des ruisseaux des Vosges, Compte Rendu de l'Académie des Sciences, Paris 311, Série II, 405.

REGION ALSACE (APRONA)(1999), Inventaire de la Qualité des Eaux Souterraines dans la Vallée du Rhin Supérieur.

TALBOT A., KIEFFER C. (1988), Projet d'une aire de stockage à Wittelsheim (Haut-Rhin). Recherche d'éléments traces dans l'aquifère, Rapport BRGM 88 SGN 338 ALS, 16p.

Bassin Rhône-Méditéranée-Corse

ARTIGNAN D., CHERY L., HUSSON Y. (1995), Valorisation de l'inventaire géochimique du département de la Loire, Rapport BRGM R38397, 21 p.

ARTIGNAN D., CHERY L., HUSSON Y. (1995), Valorisation de l'inventaire géochimique du département de l'Ardèche, Rapport BRGM R 38398 , 22 p.

BRGM (1995), Pollution par les métaux lourds des eaux déstinées à la consommation humaine. Etude de la zone à risque potentiel du Cap Corse (phase 1), Rapport BRGM R 38649, 14 p.

CHERY L. (1992), Interprétation des résultats des analyses isotopiques des eaux du multicouche du Roussillon, Rapport BRGM R 36094, 39p.

DUBOIS J.D., PARRIAUX A. (1990), Hydrogeological characteristics of crystalline aquifers. Exemple of the Mont-Blanc and Aiguilles Rouges massifs (France, Italy and Switzerland) : first results, Memoires of the 22nd congress of IAH, vol. XXII, Lausanne.

GUGLIELMI Y., PRIEUR L. (1997), Essai de localisation et de quantification des résurgences sous-marines d'un aquifère captif à porosité d'interstices : exemple de la nappe alluviale de la basse vallée du Var (Méditérranée, Frane), Journal of Hydrology, 190, pp 111-122.

HESSKE S., PARRIAUX A., BENSIMO N M. (1997), Geochemistry of springwaters in Molasse aquifers : typical mineral trace elements, Eclogae Geologicae Helvatiae, 90, pp151-171.

MARCHAL J.P., CHERY L. (1995), Contamination marine de l'aquifère plio-quaternaire du Roussillon (Pyrénées Orientales), Rapport BRGM, 83 p.

MERLIVAT L., VUILLAUME Y. (1970), Caractérisation de l'intrusion marine dans la nappe de la Crau à l'aide du deutérium, Rapport BRGM 70 SGN 142 HYD, 5p.

PETELET E. (1998), Application de la géochimie à l'étude des mouvements d'eaux à moyenne et petite échelle : les bassins versant de l'Hérault et de la Peyne (S. France). Utilisation des éléments majeurs, traces et des isotopes du Sr et du Pb. Thèse de Doctorat, Université Monpellier II, France. 512 pp.

SCHMITT J.M., COMBES P. (1996), Impact hydrogéologique et hydrochimique de l'abandon d'une mine métallique. Cas de Largentière (Ardèche, France), Les Techniques, Vol 96, Numéro spécial "Mines et Carrières ", décembre 1996, pp. 38-47.

VUILLAUME Y. (1970), Caractérisation géochimique de l'intrusion marine dans la nappe de la Crau, Rapport BRGM 70 SGN 133 HYD, 46 p.

Bassin Seine-Normandie

AGENCE DE L'EAU SEINE-NORMANDIE (2000), Le Bore, Collection « Le point sur... », Septembre 2000.

ANDRE P., MAZENC B. (1986), Réseau de surveillance de la qualité des eaux souterraines dans le département de l'Essonne – Surveillance 1985. Rapport BRGM 86 SGN 665 IDF.

BARBIER J. (1997), Géochimie des eaux de l'Eocène dans le nord-est de l'Ile-de-France. Une approche à partir des données de l'Observatoire National de la Qualité des Eaux Souterraines (ONQES), Rapport BRGM R 39500, 57 p.

BOURG A. (1987), Site de stockage de l'Aube. Etude hydrogéologique des modalités naturelles de contrôle du transfert d'éléments traces dans la nappe des sables aptiens. 1ère phase-année 1986, BRGM 87 SGN 262 STO.

BURGEAP (2000), Nappes de l'Albien et du Néocomien. Enquête sur les ouvrages de l'Ile-de-France et du pourtour, rapport R. 2831a, 26 p.

CARRE J. (1975), Géochimie du strontium dans les eaux de nappes et de surface de la région parisienne, Thèse de 3ème cycle, Université Paris VI, 88p.

EQUILBEY E., DEROIN J.P., MARTIN J.C. (2000), Etude des relations entre les niveaux piézométriques et la qualité chimique des eaux des aquifères de Basse-Normandie, rapport BRGM RP-50382-FR, 105p.

FONTES J.C., MATRAY J.M. (1993), Geochemistry and origin of formation brines from the Paris Basin, France. 2. Saline solutions associated with oil fields, Chemical Geology, 109, pp 177-200.

GADALIA A., LAURENDON P. (1994), Gestion de la ressource en eau de l'aquifère captif du Bajocien, phase 2 : origine et possibilités de traitement du fluor, BRGM R37917.

GUIOLLOT B. (1978), Contribution à l'étude du bore dans les eaux du Bassin Parisien, Thèse de 3ème cycle, Université Paris 6, 85p.

LE BIDEAU L., DUDOIGNON P., MAS A., PAY T. (2000), Mécanisme de dénitrification dans la région de Saint-Pierre/Dive (Calvados – France) : rôle de la structure oolithique de l'aquifère calcaire, ESRA'2000, Poitiers 13-15 septembre, S2, 31-34.

MATRAY J.M. (1988), Hydrochimie et géochimie isotopique des eaux du réservoir pétrolier du Trias et du Dogger dans le bassin de Paris, Thèse de 3ème cycle, Université Paris XI, Orsay, 120p.

RAOULT Y. (1999), La nappe de l'Albien dans le Bassin de Paris : de nouvelles idées pour de vieilles eaux, Thèse de 3ème cycle, Université Paris VI.

VERNOUX J.F., BARBIER J., CHERY L. (1998), Les anomalies en sélénium dans les captages d'Ile-de-France (Essone, Seine-et-Marne), rapport BRGM R40114, 46p, 19 fig., 6 tabl., 4 ann.

Références relatives aux zones de test

Massif des Coirons

ADAM Ch. (1979), Composition des eaux souterraines du département de l'Ardèche, Thèse de 3ème cycle, Université Lyon I, 2 tomes.

BOISSIN J.P. (1975), Notice de la carte hydrogéologique des Cévennes et du bas Vivarais et de la vallée du Rhône entre Pont-Saint-Esprit et La Voulte, carte à 1/200 000, feuille n°1N, dressée par le C.E.R.H. Montpellier, Cerga Ed., 54 p.

BORNAND M., LEGROS J.P., MOINEREAU J. (1977), Carte pédologique de la France à 1/100 000, feuille de Privas, n°19, Ed. de l'INRA.

COMBEMOREL R. (1977), Rapport géologique sur le projet de captage de la source d'Andige, Département des Sciences de la Terre, Université Claude Bernard, Lyon, 4 p.

ELMI S., BUSNARDO R., CLAVEL B., CAMUS G., KIEFFER G., BERARD P., MICHAËLY B. (1996), Carte géologique de la France à 1/50 000, feuille de Aubenas, n°865, Ed. du BRGM.

FRAIN de la GAULAYRIE P. (1973), Le volcanisme du Massif du Coiron (Ardèche), Thèse de 3ème cycle, Université Paris 6, 77 p.

GRANGEON P. (1960), Contribution à l'étude des terrains tertiaires, de la tectonique et du volcanisme du Massif du Coiron, Extrait des travaux du Laboratoire de Géologie de la Faculté des Sciences de Grenoble, tome 36, 284 p.

GRILLOT J.-C. (1971), Contribution à l'Etude Géologique et Hydrogéologique du Massif des Coirons (partie occidentale) (Ardèche), Thèse de 3ème cycle, Université de Montpellier, 97 p, 2 cartes

NAUD G. (1971), Contribution à l'Etude Géologique et Hydrogéologique du Massif des Coirons (partie orientale) (Ardèche), Thèse de 3ème cycle, Université Montpellier, 153 p, 3 cartes.

Jurassique moyen et supérieur

AUROUZE J., BENHAMMOUDA S., BONNERY H., MAUROUX B., PLATEL J.-P., SOURISSEAU B., VOUVE J. (1996), Synthèse des connaissances géologiques et hydrogéologiques du département Lot-et-Garonne, Rapport BRGM R39036-FR, 70 p., 41 ann.

CHERY L., DUSSEAU P., SOURISSEAU B. (1994), Diagnostic de l'accroissement de la salinité des nappes profondes de l'Eocène moyen en Gironde, Rapport BRGM R 37998 SGN SP 94, 56p.

CHERY L., GADALIA A., MAZURIER C., SOURISSEAU B. (1999), Ressources thermominérales du Bas-Adour. Grille d'observation de la qualité des eaux. Rapport de synthèse, Rapport BRGM R40675.

MAUROUX B., PLATEL J.P., BONNERY H. (2000), Gestion des ressources en Aquitaine-Année 4-Contribution à la mise en place des réseaux de surveillance des niveaux, de la qualité et des prélèvements, BRGM RP-50464-FR, 59p, 15 fig., 5 ann.

MAUROUX B., PLATEL J.P. (2001), Présentation de l'état des connaissances géologiques et hydrogéologiques des systèmes aquifères du Jurassique du Nord de l'Aquitaine. Appui à la Police des Eaux souterraines en Aquitaine – Année 2001. Réunion du Groupe de Liaison Nappes Profondes – 2 octobre 2001, note BRGM 01 AQI 33, 15 p., 15 fig.

PETELET-GIRAUD E., CASANOVA J., CHERY L. ET NEGREL P. (2002), Caractérisation isotopique ($\delta^{18}O$ et $\delta^{2}H$) du signal météorique actuel à l'échelle du quart Sud-Ouest de la France. RST Nantes 2002.

ANNEXE 2

Rappels de calculs de base pour accéder au fonds géochimique naturel d'un aquifère

1. CALCULS DE MELANGE

Ce type de calcul sera utile dans les contextes de systèmes influencés en particulier, où les pompages peuvent induire des ré-alimentations de la nappe par une nappe annexe contenue dans un autre type d'aquifère ayant donc une signature chimique différentes.

1.1. MELANGES BINAIRES

Connaissant la signature chimique des eaux des deux aquifères et les proportions de mélange, il est possible de calculer la signature des eaux résultant du mélange. A l'inverse, il est donc possible de calculer des taux de mélange connaissant les signatures des deux termes du mélange et de la résultante.
Ces calculs sont possibles à partir des teneurs seules ou avec des signatures isotopiques.

Ainsi, un mélange dont on connaît les concentrations des deux termes et la proportion de mélange s'exprimera :

$$[X]_{mél} = f[X]_1 + (1-f)[X]_2$$

avec $[X]_{mél,\ 1\ et\ 2}$: concentration de l'élément X dans le mélange et les deux termes initiaux,
f : proportion du terme 1 dans le mélange

Pour un mélange impliquant des rapports isotopiques (le strontium par exemple), le mélange binaire s'exprimera :

$$\left(^{87}Sr/^{86}Sr\right)_{mél} = \frac{\left(f*\left(^{87}Sr/^{86}Sr\right)_1*[Sr]_1\right)+\left((1-f)*\left(^{87}Sr/^{86}Sr\right)_2*[Sr]_2\right)}{[Sr]_{mél}}$$

avec $(^{87}Sr/^{86}Sr)_{mél,\ 1\ et\ 2}$: composition isotopique du Sr du mélange et des deux termes initiaux,
$[X]_{mél,\ 1\ et\ 2}$: concentration de l'élément X dans le mélange et les deux termes initiaux,
f : proportion du terme 1 dans le mélange.

Exemple : Considérons le mélange de deux masses d'eaux à la confluence d'une rivière :
1 : $(^{87}Sr/^{86}Sr)_1 = 0.71053$ $[Sr]_1 = 58$ µg/l
2 : $(^{87}Sr/^{86}Sr)_2 = 0.70821$ $[Sr]_2 = 210$ µg/l

le mélange est composé de 74 % de 1 et 26% de 2. Quelles seront la signature isotopique et la concentration en Sr des eaux résultant de ce mélange ?

Solution : $(^{87}Sr/^{86}Sr)_{mél} = 0.70923$ $[Sr]_{mél} = 97.52$ µg/l (Cf. Figure 1)

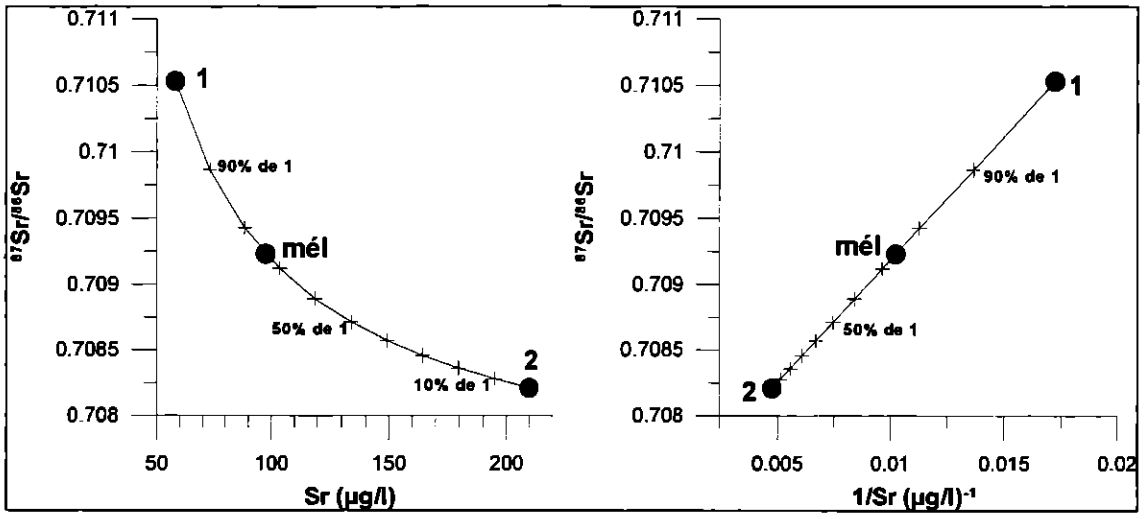


Figure 1 : Représentations graphiques d'un mélange binaire avec des isotopes du Sr

1.2. MELANGES TERNAIRES

Dans le cas des mélanges à trois composants, si l'on connaît les caractéristiques et les proportions de chacun des 3 termes du mélange, on peut calculer les caractéristiques de la résultant de ce mélange en ajoutant un terme aux équations du paragraphe précédent.

Cependant, dans la plupart des cas, on ne connaît pas les proportions de chacun des termes du mélange, il est cependant possible, d'une part de mettre en évidence graphiquement un mélange à 3 composants et d'autre part d'approximer les proportions de chacune des composantes.

Exemple : Origine de la salinité dans le secteur de l'estuaire de la Gironde (Platel *et al.*, 1999). Plusieurs piézomètres ont été échantillonnés ainsi que les eaux de l'estuaire, la mer et la nappe captive de l'éocène.

Eau de mer :	$(^{87}Sr/^{86}Sr)_{SW} = 0.7918$	$[Sr] = 8$ mg/l
Estuaire :	$(^{87}Sr/^{86}Sr)_{Est} = 0.709828$	$[Sr]_{Est} = 0.082$
Eocène :	$(^{87}Sr/^{86}Sr)_{Eoc} = 0.708323$	$[Sr]_{Eoc} = 0.453$

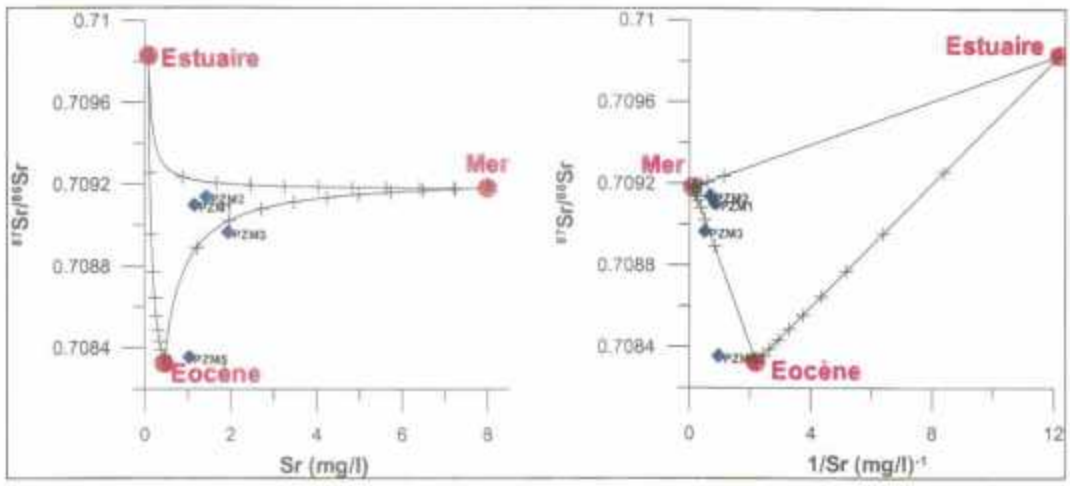


Figure 2 : Représentations graphiques d'un mélange ternaire avec des isotopes du Sr

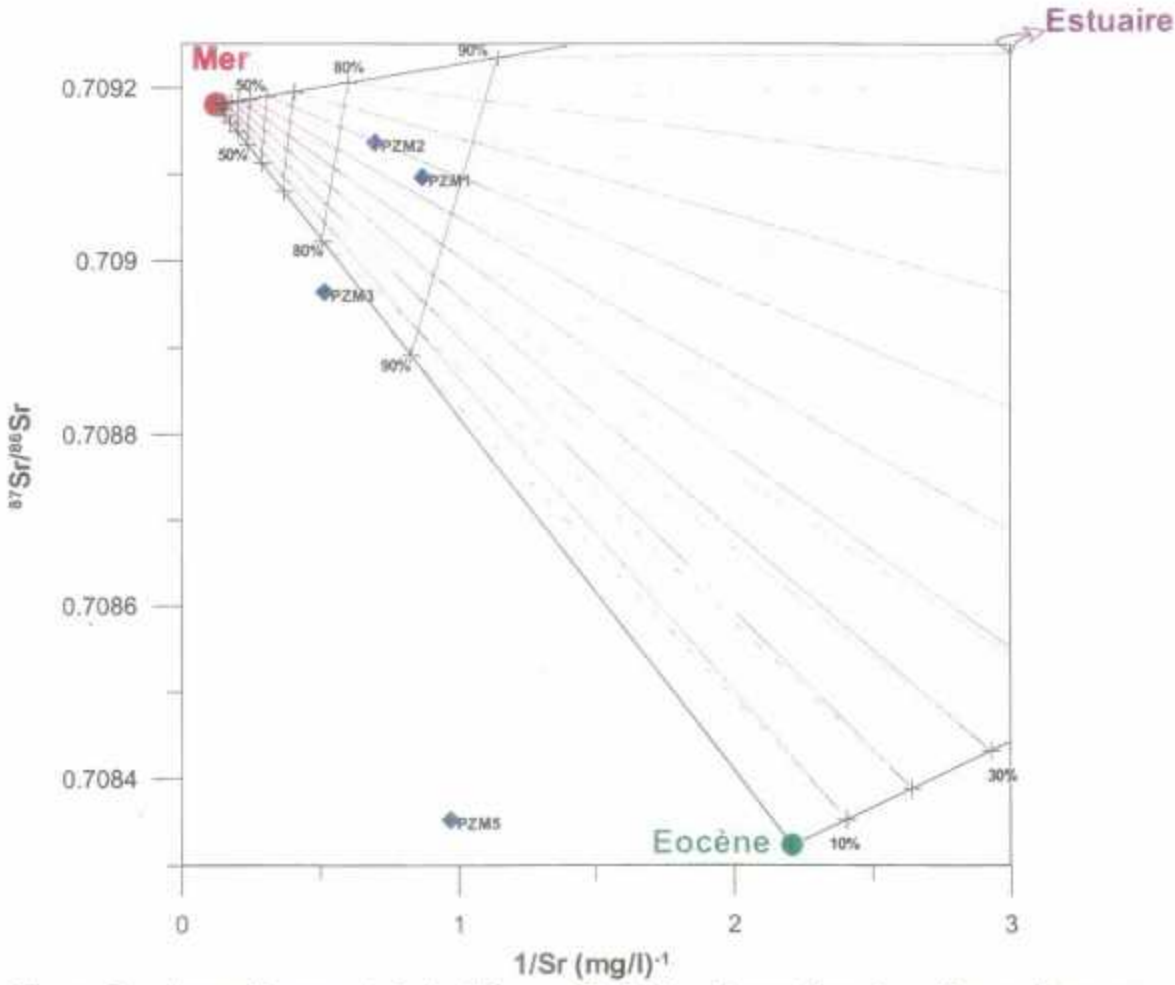


Figure 3 : Agrandissement de la Figure 68 droite. Proportion de mélange dans un diagramme de mélange à trois composants

Graphiquement sur la Figure , il est possible d'estimer les proportions de chacun des trois termes du mélange (Tableau 1). Ces résultats sont basés sur les teneurs en Sr et les rapports isotopiques du Sr, à l'exclusion de tout autre paramètre mesuré par ailleurs.

	% Mer	% Eocène	% Estuaire
PZM1	11	34	55
PZM2	15	25	60
PZM3	15	85	0

Tableau 1 : Estimation graphique des proportions de chacun des trois termes de mélange.

2. METHODES DE SOUSTRACTION DES APPORTS ATMOSPHERIQUES ET ANTHROPIQUES

2.1. LES APPORTS ATMOSPHERIQUES

Il est reconnu depuis les travaux d'Eriksson (1955) et de Jünge (1963), ou plus récemment de Likens et al. (1977), Meybeck (1979, 1983) ou encore Stallard et Edmond (1981) que la pluie est loin d'être chimiquement pure.

La pluie acquiert sa composition chimique par dissolution des aérosols atmosphériques. Ainsi, l'atmosphère via les dépôts secs et humides (aérosols et pluie), est une source parfois importante d'éléments dissous dans les eaux de rivière. Ces aérosols (secs ou "humides" quand ils sont dissous par la pluie) ont trois origines possibles :

- Aérosols marins,
- Aérosols terrestres (poussières, émissions biologiques, ...),
- Aérosols anthropiques (activité industrielle, agriculture, fertilisants, combustion de la végétation ou des carburants fossiles, ...).

Les aérosols terrestres peuvent provenir de l'érosion de sols à proximité du point d'échantillonnage de la pluie ou bien de plus loin, voire même d'autres continents. Un exemple bien étudié concerne les retombées de poussières sahariennes en Europe (Bücher et al., 1983; Loÿle-Pilot et al., 1986; Despiau et Cougnenc, 1994).

La composition chimique des pluies est extrêmement variable dans l'espace (Plaisance et al., 1996), mais aussi entre chaque épisode pluvieux au même endroit, ainsi qu'au sein d'un même épisode pluvieux.

Composition des eaux de pluie

Il a été montré par de nombreux auteurs que les teneurs en éléments chimiques dans la pluie diminuent en fonction de la distance à la mer (Figure 4) (Stallard et Edmond, 1981 ; Meybeck, 1983 ; Negrel, 1992). La décroissance plus ou moins rapide des

concentrations est liée à la configuration géographique du terrain, la présence d'une montagne provoquant une chute rapide des teneurs (cas du Congo; Negrel, 1992).

Sur la Figure 4, on remarque que les maximums d'apports océaniques se font sur les dix premiers kilomètres depuis la côte. Le sodium (Na) suit la même décroissance que celle du Cl à +/- 20%.

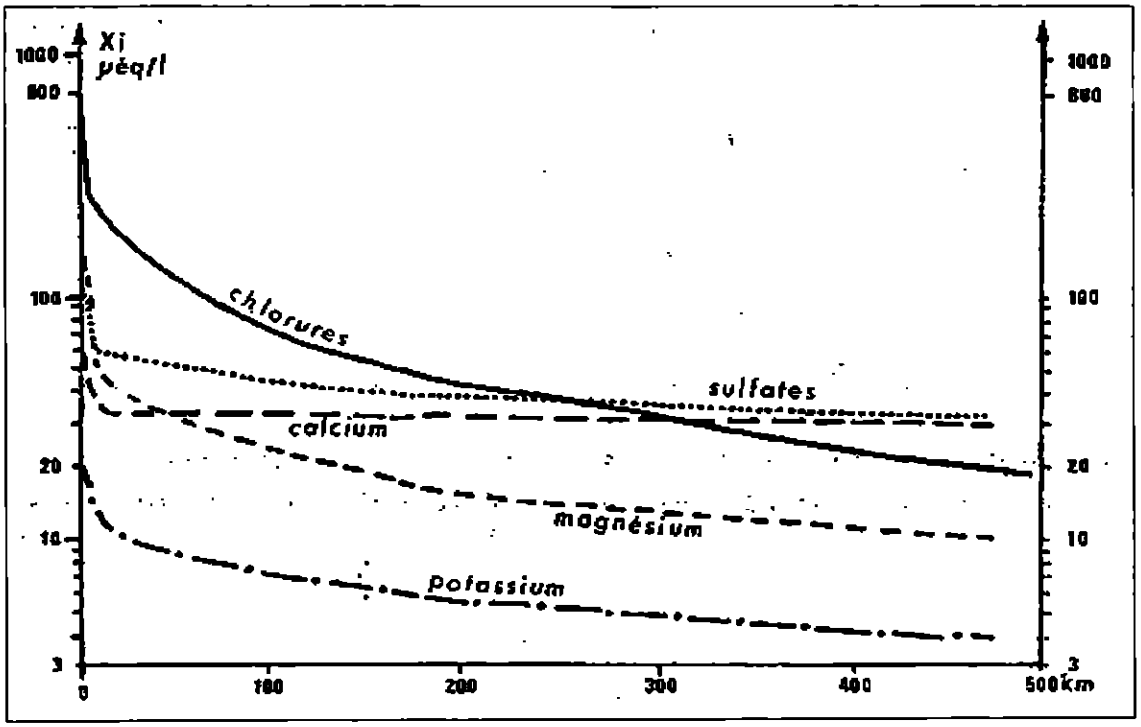


Figure 4 : Evolution schématique des concentrations ioniques (Xi en µeq/l) dans les pluies françaises en fonction de la distance à la côte (stations situées sur une ligne Cherbourg-Bâle). (Meybeck, 1986).

D'une manière générale, on peut estimer de façon correcte la composition chimique d'une eau de pluie en fonction de la distance à la mer (Figure 1 du texte principal) et de l'altitude. En effet, on constate une diminution de la chlorinité des pluies, ainsi que des eaux de surface, lorsque celle-ci augmente. Cette pauvreté n'est pas spécifique aux chlorures, mais caractérise aussi d'autres halogènes comme l'iode : (exemple des désordres thyroïdiens créés dans certaines régions de montagnes, par une carence en iode, crétinisme). Cette diminution des concentrations en chlorures, lorsque l'altitude augmente, a été mise clairement en évidence par Meybeck (1984).

Si des analyses de pluies ont été réalisées localement, il est nécessaire de pondérer les teneurs obtenue par la hauteur de pluie de l'épisode pluvieux.

$$[X] = \sum_{i=1}^{i=n} \left(\frac{H_i [X]_i}{\sum_{i=1}^{i=n} H_i} \right)$$

avec H_i : hauteur de pluie de l'épisode
$[X]_i$: concentration de l'élément X dans la pluie de ce même épisode

Correction des entrées atmosphériques

La correction des entrées atmosphériques est fondée sur l'hypothèse du comportement conservatif du Cl : tout le Cl présent dans les eaux de rivière est d'origine marine via les pluies. Ceci n'est bien sûr valable que dans le cas où le bassin versant ne contient pas de roches évaporitiques susceptibles d'apporter du Cl en quantité non négligeable. On considère alors que le rapport $[X_{pluie}]/[Cl_{pluie}]$ est fixe. La correction se fait de la façon suivante :

$$[X]_{cor} = [X]_{riv} - \left(\frac{[X]_{pluie}}{[Cl]_{pluie}} \times [Cl]_{riv} \right)$$

avec $[X]_{cor}$: Elément X corrigé des entrées atmosphériques
$[X]_{riv}$: Elément X contenu dans l'eau de rivière
$[X]_{pluie}$: Elément X contenu dans l'eau de pluie
$[Cl]_{pluie}$: Chlore contenu dans l'eau de pluie
$[Cl]_{riv}$: Chlore contenu dans l'eau de rivière

Dans le cas où le bassin versant contient des roches évaporitiques, la correction n'est plus aussi simple puisqu'une partie du Cl présent dans l'eau de rivière ne provient pas de la pluie. Il faut donc évaluer la proportion de Cl apporté par la pluie (Negrel et al., 1993; Gaillardet et al., 1997); pour cela, il convient de connaître la composition chimique en Cl de la pluie en un point donné du bassin versant et de la multiplier par le facteur d'évapotranspiration local, on obtient ainsi la valeur maximale de Cl dans la rivière en provenance de la pluie :

$$[Cl]_{max} = [Cl]_{pluie} \times F_{ET}$$

avec $[Cl]_{max}$: Teneur maximale de Cl apporté par la pluie
$[Cl]_{pluie}$: Concentration en Cl de la pluie
F_{ET} : Facteur d'évapotranspiration

Ainsi, chaque fois que la teneur en Cl d'une eau de rivière est inférieure ou égale à la valeur de Cl_{max}, on considère que la totalité du Cl provient des aérosols marins via la pluie. Quand la concentration en Cl de la rivière dépasse Cl_{max}, on invoque alors la présence de roches évaporitiques pour expliquer l'excès de Cl. L'excès de Cl peut aussi être lié aux apports anthropiques qu'il faut alors essayer de quantifier.

Facteur d'évapotranspiration

Il convient ensuite de définir le facteur d'évapotranspiration local qui servira à déterminer la quantité de Cl maximale originaire de la pluie.

Le déficit d'écoulement se calcule selon les formules de Turc (1954) :

$$(1) \quad D = P - E$$

$$(2) \quad E = \frac{P}{\sqrt{0.9 + \frac{P^2}{L^2}}} \quad où \quad L = 300 + 25t + 0.05t^2$$

avec D : lame d'eau (mm)
P : Pluie (mm)
E : déficit d'écoulement (mm)
t : température moyenne annuelle du bassin (°C)
L : coefficient applicable au bassin considéré

Le facteur d'évapotranspiration peut donc s'écrire :

$$F_{ET} = \frac{P}{P - E}$$

P : pluie (mm)
E : déficit d'écoulement (mm)

Après avoir défini la composition moyenne de la pluie et le facteur d'évapotranspiration sur le site d'étude, il est possible de calculer la valeur maximale de Cl issue de la pluie. Rappelons que cette valeur maximale se définit :

$$[Cl]_{max} = [Cl]_{pluie} \times F_{ET}$$

$[Cl]_{max}$: Teneur maximale de Cl originaire de la pluie
$[Cl]_{pluie}$: Concentration en Cl de la pluie
F_{ET} : Facteur d'évapotranspiration

Si une eau de rivière présente une teneur en Cl supérieure à Cl_{max}, la correction se fera sur la base du Cl originaire de la pluie, c'est à dire de Cl_{max} et non sur la teneur totale en Cl.

Mise en application

Pour s'affranchir de la contribution atmosphérique et ainsi retrouver la composition chimique uniquement liée à l'interaction eau-roche de l'aquifère (dans le cas des aquifères non soumis à la pression anthropique), il faut donc :

- Identifier la composition chimique de la pluie locale (approximation par la formule en fonction de la distance à la mer et de l'altitude, ou mesures locales pondérées par les hauteurs de pluie)
- Identifier le facteur d'évapotranspiration local (données Météo France)
- Calculer la teneur en Cl maximale apportée par la pluie (Cl_{max})
- Effectuer la correction.

2.2. LES APPORTS ANTHROPIQUES

2.2.1. METHODE DE RECONNAISSANCE DES INDICES D'ANTHROPISATION

La corrélation entre les deux témoigne le plus souvent d'une contamination anthropique liée à une pollution agricole (utilisation d'engrais).

On se trouve le plus souvent en présence de phénomènes de mélange, entre des eaux pauvres en chlorures et nitrates d'une part, et des eaux plus riches. La meilleure hypothèse d'interprétation dans le cas général consiste à voir dans le premier type, des eaux indemnes de toute contamination, et dans le second, des eaux affectées par des apports anthropiques, ceci dans les cas où un processus général de dénitratation est à écarter. Dans ce dernier cas, un excès de chlorure est observé non corrélable à la teneur en nitrates. (Remarque : dans certains puits ou forages (le plus souvent sur des analyses de première adduction), a été noté un excès en chlorure sans présence de nitrates, en milieu oxygéné, donc on ne peut évoquer une dénitratation. Dans ce cas, il faut penser à une contamination en chlorure liée aux travaux de foration : acidification à HCl concentré pour le développement du puits, utilisation d'hypochlorite de sodium à la suite de la foration au marteau fond de trou).

L'évolution continue observée sur une droite peut s'expliquer alors par une protection croissante de la nappe aquifère, et à une diminution de sa vulnérabilité, depuis l'aire de recharge vers le centre du bassin.

Une fois que l'existence d'apports anthropiques est mise en évidence, on peut alors corréler les éléments dont on cherche à savoir s'ils sont d'origine naturelle ou non (tels le sélénium, l'arsenic, etc..), en les corrélant avec les éléments identifiés comme étant associés à un pôle polluant.

On citera l'exemple du rapport de Vernoux *et al.* (1998) sur l'origine du sélénium dans les captages en Ile-de-France où l'absence de corrélation entre les nitrates et le sélénium et entre le sélénium et d'autre éléments traces sont des arguments pour éliminer une origine anthropique à l'élément considéré.

2.2.2. CORRECTION DES APPORTS ANTHROPIQUES

Dans le cas d'apports anthropiques connus tels que les épandages d'engrais, il est possible d'effectuer une correction de la même manière que les apports atmosphériques. Pour cela, il est nécessaire de connaître la composition chimique d'une eau qui a été en contact avec l'engrais.

La correction s'effectue alors sur la base que tout le Cl restant après correction des entrées atmosphériques est d'origine anthropique (sauf pour les aquifères contenant des évaporites). La formule est alors la suivante :

$$[X]_{cor} = [X]_{riv-atm} - \left(\frac{[X]_{eng}}{[Cl]_{eng}} \times [Cl]_{riv-atm} \right)$$

avec $[X]_{cor}$: Elément X corrigé des apports anthropiques
$[X]_{riv\text{-}atm}$: Elément X corrigé des entrées atmosphériques
$[X]_{eng}$: Elément X contenu dans le lessivat d'engrais
$[Cl]_{eng}$: Chlore contenu dans le lessivat d'engrais
$[Cl]_{riv\text{-}atm}$: Chlore corrigé des apports anthropiques

Dans la plupart des cas, la composition chimique de l'apport anthropique ne sera pas disponible, il sera donc impossible d'effectuer une correction.

Dans ce cadre là, il est cependant possible de donner des pistes pour identifier des contributions anthropiques. Il est ainsi possible d'utiliser des diagrammes de comparaison deux à deux comme l'illustrent les figures suivantes.

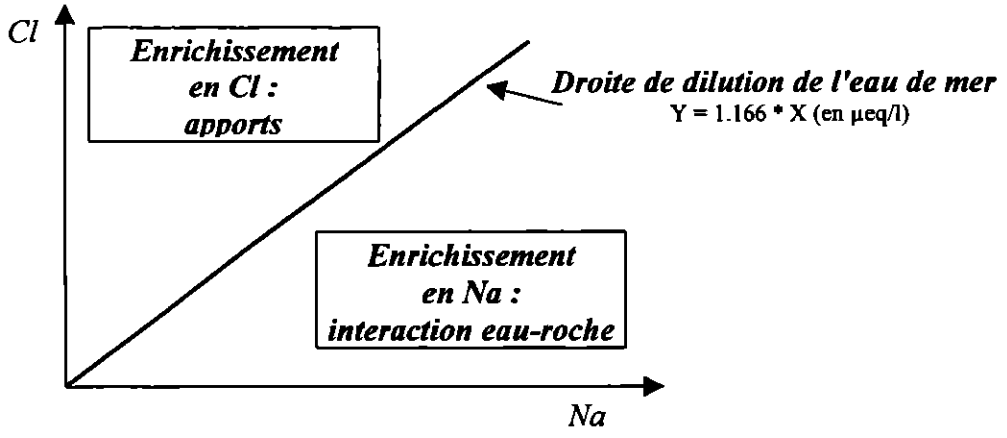
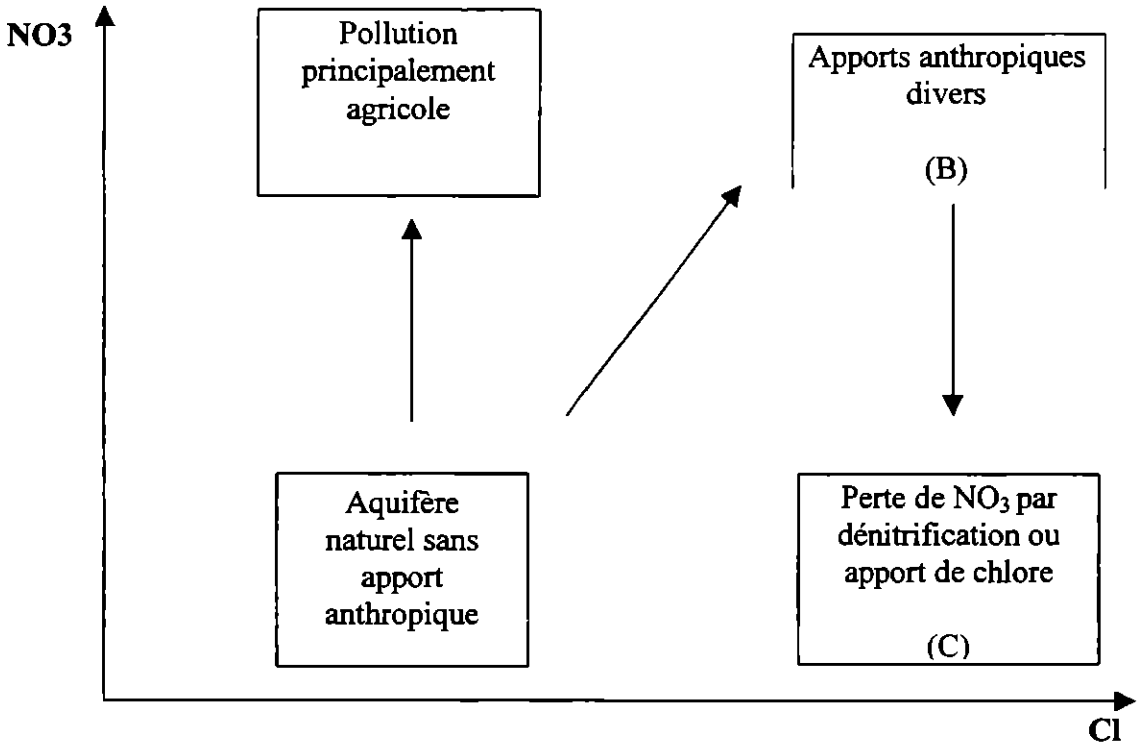


Figure 5 : diagramme Cl versus Na



(A) teneurs en nitrates inférieures à 10 mg/L
(B) pollutions agricoles, urbaines, domestiques
(C) exemples de sources de chlore (sans nitrates) : lessivages de saumures ou d'évaporites, salage des routes

Figure 6 : diagramme corrélant deux indicateurs d'apports anthropiques (NO_3 versus Cl).

ANNEXE 3

Rappels sur quelques isotopes utilisés en hydrologie

1. QUE SONT LES ISOTOPES ?

Un élément chimique se définit par sa charge nucléaire, c'est à dire son nombre de protons (exemple : $_1H$, $_6C$, $_{16}S$,...). Les noyaux atomiques renferment des neutrons, en nombre variable, mais généralement proche du nombre de protons. La somme des neutrons et des protons constitue la masse atomique. Les *isotopes* d'un élément se définissent par un même nombre de protons, mais par un nombre différent de neutrons, donc par une masse atomique distincte.

Ainsi les éléments chimiques comprennent des atomes de masse différente appelés isotopes. Les eaux naturelles composées essentiellement d'hydrogène et d'oxygène banals ^1H et ^{16}O contiennent toujours une infime proportion des autres espèces isotopiques de ces éléments, en particulier le deutérium, ^2H, le tritium ^3H et l'oxygène 18, ^{18}O.

La distribution de chacune des espèces dans les différentes parties de l'hydrosphère obéit à des mécanismes bien précis dont la connaissance grâce à la précision des techniques de mesures par spectrométrie de masse a permis leur emploi comme traceurs des systèmes hydrologiques. L'utilisation des isotopes constitutifs de la molécule d'eau permet un traçage intime, correspondant réellement à l'objet que l'on veut tracer, dans notre cas l'eau. Les isotopes adaptés aux études hydrologiques peuvent être stables ou radioactifs. Ils sont répertoriés dans le Tableau 1.

Elément	Masse	Abondance isotopique Naturelle (en %)	Propriété	Formes étudiées
Hydrogène	^{1}H	99.985	stable	eau, hydrogène
	^{2}H (deutérium)	0.015	stable	Hydrocarbures
	^{3}H (tritium)	10^{-18}	radioactif T = 12.43 ans	
Oxygène	^{16}O	99.759	stable	eau, anions oxygénés
	^{17}O	0.037	stable	CO_2
	^{18}O	0.203	stable	
Carbone	^{12}C	98.99	stable	Carbonates, CO_2
	^{13}C	1.108	stable	Hydrocarbures
	^{14}C	10^{-12}	radioactif T = 5730 ans	
Azote	^{14}N	99.635	stable	azote, nitrates
	^{15}N	0.365	stable	sels ammoniacaux
Soufre	^{32}S	95.0	stable	soufre, sulfates
	^{33}S	0.76	stable	Sulfures
	^{34}S	4.22	stable	
	^{36}S	0.014	stable	
Chlore	^{35}Cl	75.53	stable	Chlorures
	^{36}Cl		radioactif T = 3.04 10^{5} ans	Inclusions fluides
	^{37}Cl	24.47	stable	

Tableau 1 : principaux isotopes de l'environnement utilisés en hydrologie

2. PRINCIPES DE L'UTILISATION DES ISOTOPES EN TANT QUE TRAÇEURS NATURELS.

Le fractionnement exprime le partage inégal des espèces isotopiques d'un même élément lors d'un changement de phase (condensation, évaporation, passage phase liquide – phase solide, processus biologiques). Entre les phases liquide et vapeur, il consiste pour la phase liquide à conserver préférentiellement les isotopes les plus lourds. C'est le phénomène de base sur lequel repose le principe du traçage par les isotopes stables. Ces fractionnements sont dépendants de la température et de la pression. Ainsi, selon l'environnement, l'eau acquiert des "empreintes" isotopiques qui aident à l'identifier et en établir son origine.

Ainsi, la composition isotopique des eaux météoriques varie en fonction de paramètres géographiques et paléogéographiques : latitude, altitude, saison, période climatique (exemple d'eaux anciennes précipitées sous un climat qui n'a plus cours actuellement). Il en résulte un "marquage" naturel des eaux météoriques. En règle générale, le rapport isotopique des précipitations diminue avec :

- la température moyenne saisonnière (sous nos climats tempérés maximum en juillet et minimum en novembre, décembre),
- l'augmentation de la distance à la mer (facteur de continentalité par effet de bilan : les nuages perdent la fraction la plus lourde de leur vapeur au cours des premières précipitations),
- l'augmentation de l'altitude (le gradient moyen est de l'ordre de -0.3 ‰ par 100 m pour l'oxygène-18).

Ces "fluctuations" isotopiques se retrouvent, plus ou moins amorties, dans les eaux des réservoirs (nappes d'eau souterraine, lacs,...). Ces différences sont utilisées pour identifier l'origine et l'alimentation des eaux souterraines, et retracer l'évolution (l'histoire) de l'eau depuis le moment où elle s'est infiltrée, jusqu'au moment où elle sort à l'émergence.

Certains isotopes sont radioactifs, c'est-à-dire qu'ils émettent des rayonnements dont l'intensité diminue avec le temps, avec une période caractéristique (période de demi-vie). Par exemple, le tritium et le carbone-14 existent naturellement en quantités infimes dans l'atmosphère. Par ailleurs, d'importantes quantités ont été rejetées artificiellement dans l'atmosphère au moment des essais nucléaires aériens des années 60. Cette production artificielle permet de différencier les eaux résultant de précipitations sans tritium nucléaire (avant 1952) des eaux de précipitations formées dans une atmosphère contenant du tritium nucléaire (après 1952).

Ces isotopes atteignent les eaux souterraines par infiltration des eaux de pluie et peuvent être mesurés à l'aide d'instruments spécialisés très sensibles. Leur période radioactive étant connue, il est possible de déduire, à partir de mesures de leur concentration, l'âge" (ou temps de séjour) des eaux souterraines, lequel peut apporter des éléments de réponse sur le rythme de renouvellement et d'écoulement au sein du système aquifère.

L'emploi du tritium est limité à des cycles hydrologiques relativement courts de l'ordre de la dizaine d'années (période de 12, 43 ans), par opposition au carbone-14 dont la période est de 5730 ans, qui permet une datation jusqu'à 50 000 ans.

La méthode de traçage par les isotopes de la molécule d'eau, stables ou radioactifs, implique une comparaison entre la fonction entrée (établissement des lois ou paramètres de variation des teneurs en isotopes dans les précipitations atmosphériques) et les sorties (puits, sources,...) au sein du système étudié.

Le traçage par les isotopes des atomes qui constituent la molécule d'eau (oxygène et hydrogène) permet un traçage intime, correspondant réellement à l'objet que l'on veut tracer, dans notre cas l'eau.

3. QUE PEUVENT-ILS NOUS APPRENDRE ?

Les techniques isotopiques permettent :

- de déduire l'origine et l'âge des différentes eaux
- de donner une estimation du degré de mélange ;
- de caractériser l'origine d'une pollution (exemple 2 pour les nitrates) ;
- de déterminer les zones et les taux de réalimentation ;
- de connaître la vitesse d'écoulement des eaux souterraines.

Les informations recueillies par ces techniques, intégrées aux autres données disponibles (hydrodynamique, géologie, géophysique), peuvent permettre l'élaboration d'un modèle de gestion des eaux et de définir des stratégies pour une exploitation durable.

4. COMPLEMENTS SUR LES MODALITES DE TRAÇAGE NATUREL PAR LES ISOTOPES STABLES DE LA MOLECULE D'EAU

4.1. NOTATION

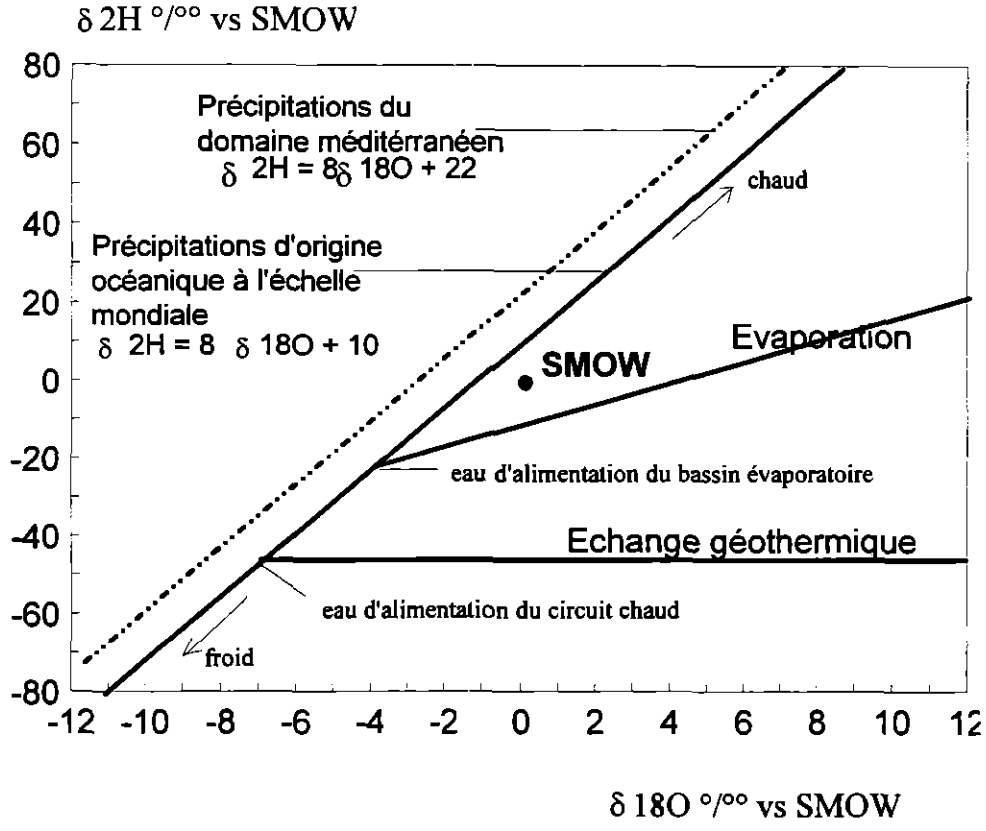
Les concentrations des isotopes stables variant peu, celles-ci s'expriment couramment en notation « δ ». Cette unité donne une mesure relative, et non pas absolue, de la composition isotopique. Elle s'écrit :

$$\delta=[(R_{éch.}/R_{étal.})-1]*1000$$

où R est le rapport isotopique entre l'isotope lourd et l'isotope léger.

4.2. Evolution des teneurs en ^{18}O et en ^{2}H

Les teneurs en isotopes lourds de l'oxygène et de l'hydrogène obéissent à certaines lois qui sont résumées dans la Figure 1.



Les teneurs en oxygène-18 et deutérium permettent d'identifier l'origine des eaux.

* Toutes les eaux météoriques obéissent à une relation linéaire de pente 8 qui traduit le phénomène d'équilibre de la condensation. L'ordonnée à l'origine, variable, est voisine de +10 pour les précipitations provenant de vapeurs océaniques, et de + 22, pour des eaux d'origine méditerranéenne. Les précipitations froides correspondent à des teneurs faibles en isotopes lourds, ^{2}H et ^{18}O, et inversement pour les pluies plus chaudes.

* Les eaux qui ont subi un processus d'évaporation ont des points représentatifs qui se situent sur des droites de pentes toujours inférieures à 8 (entre 1 et 5). L'intersection avec le domaine des eaux météoriques correspond aux teneurs en ^{2}H et ^{18}O au début du processus d'évaporation, et caractérise l'eau initiale avant évaporation.

* Dans les circuits géothermiques, seul l'oxygène se trouve impliqué dans les réactions isotopiques de haute température entre l'eau souterraine et l'encaissant. Les points représentatifs se déplacent sur une horizontale. L'intersection avec le domaine météorique permet de reconstituer l'origine des eaux qui alimentent le circuit géothermal.

Figure 1 : résumé des modalités de traçage par les isotopes stables de l'eau.

4.3. UTILISATION

L'oxygène-18 et le deutérium sont des marqueurs de l'origine de l'eau. Ils permettent la mise en évidence de mélanges entre différents pôles. Il est donc nécessaire de mesurer la composition isotopique de chacun des termes de mélange :

- eaux de pluie (composition de la recharge de l'aquifère)
- eau de mer locale (par définition, la composition isotopique de l'eau de mer est celle du SMOW, c'est à dire nulle, mais il peut exister des variations locales)
- eau de l'aquifère en zone non perturbée dans le cas d'une salinisation en nappe côtière ou de l'intrusion marine

5. COMPLEMENTS SUR LES MODALITES DE TRAÇAGE NATUREL PAR L'ISOTOPE RADIOACTIF DE LA MOLECULE D'EAU, LE TRITIUM

Le tritium ^{3}H est également un traceur intime de la molécule d'eau. La production naturelle de tritium est liée à l'impact neutronique du rayonnement cosmique sur les noyaux d'azote de l'air. Cette production conduit à une teneur de 1 atome de ^{3}H pour 10^{18} atomes de ^{1}H, qui définit l'unité tritium (soit 1 UT). La décroissance consécutive à la production du tritium s'accompagne d'une émission β que l'on mesure.

A cette production naturelle s'ajoute une injection de tritium en grande quantité produite dans la stratosphère lors des essais thermonucléaires et nucléaires aériens. Ces essais ont débuté en 1952 et leur fréquence a atteint son maximum dans les années 1962-1963, avec des teneurs dans les précipitations qui ont été multipliées par 1000 pendant cette période.

Depuis l'arrêt des essais en 1963, les teneurs en tritium montrent une décroissance progressive pour tendre à nouveau vers des teneurs naturelles. La période du tritium est de 12.43 ans, ce qui signifie qu'au bout de 12.43 ans, le nombre de désintégrations β par unité de temps a diminué de moitié, ou encore qu'en 2000, l'activité du tritium est environ 8 fois plus faible qu'en 1963 ; et ceci si l'on considère que les essais nucléaires aériens n'ont pas été réalisés depuis 1963. L'emploi du tritium sera donc limité à des cycles hydrologiques relativement courts de l'ordre de la dizaine d'années (par opposition au ^{14}C dont la période est de 5730 ans).

Au niveau de l'interprétation, cette production artificielle permet de différencier les eaux souterraines résultant de précipitations sans tritium nucléaire (avant 1952) des eaux de précipitations formées dans une atmosphère contenant du tritium nucléaire (après 1952).

Il existe une distribution géographique du tritium dans les pluies : c'est au cœur des continents, aux hautes latitudes et altitudes que les teneurs en tritium sont les plus fortes. Il existe aussi une distribution saisonnière : les concentrations en tritium dans les pluies sont plus élevées au printemps (« pics de printemps »), et plus faibles en hiver

(« vallées d'hiver ») dans l'hémisphère nord. L'origine de ce phénomène est le transfert du tritium de la stratosphère vers la troposphère qui se produit chaque année au printemps et en été dans l'hémisphère nord grâce à l'apparition de discontinuités dans la tropopause.

6. COMPLEMENTS SUR LES MODALITES DE TRAÇAGE NATUREL PAR L'ISOTOPE RADIOACTIF DE LA MOLECULE D'EAU, LE CARBONE 14

6.1. Production du radiocarbone.

Le radiocarbone, ^{14}C, se forme dans la haute atmosphère à partir des noyaux d'azote 14. Après oxydation, il est distribué dans le cycle du carbone sous forme de CO_2, mélangé au CO_2 atmosphérique. Il se désintègre en émettant des rayons β:

$$^{14}C \dashrightarrow \beta + {}^{14}N$$

Comme dans le cas du tritium, le ^{14}C a également été produit lors des essais nucléaires et thermonucléaires. L'évolution des teneurs atmosphériques en ^{14}C est comparable à celle du tritium dans les précipitations.

C'est pourquoi la présence de tritium en première approche permet de déterminer la présence d'eaux récentes dans l'aquifère et, de ce fait, rend délicate l'interprétation des temps de séjour par le carbone 14.

6.2. PRINCIPES DE LA METHODE

L'utilisation du ^{14}C comme radiochronomètre est fondée sur l'estimation de la décroissance radioactive par unité de temps.
Rappel :
Loi de décroissance radioactive :
exprimée en activité spécifique (désintégration par unité de temps et unité de masse)

$$A = Ao\ e^{-\lambda t} \quad \text{où}$$

Ao , activité à la fermeture du système, activité initiale,
A , activité au bout du temps t ,
t , temps écoulé depuis la fermeture du système (en années),
λ , constante de désintégration radioactive

Soit encore si l'on utilise la période radioactive :

$\lambda = Ln2/T$, T période radioactive ou temps de 1/2 vie de l'isotope

il vient pour le calcul de l'âge :

$$t = T/Ln2\ (Ln(Ao/A))$$

La période du radiocarbone est de 5730 ans. Ce chronomètre permet donc l'estimation de l'âge des eaux depuis l'actuel jusqu'à 45 000 ans (par opposition au tritium dont l'usage est limité à quelques dizaines d'années).

En règle générale, grâce à cette loi de décroissance radioactive, on détermine Ao avec la teneur en noyaux fils produits dans la réaction de décroissance. Ici ce calcul est impossible ; l'azote 14 radiogénique produit est dilué à l'infini par l'azote atmosphérique et donc de ce fait inaccessible à la mesure. Pour déterminer l'âge par la mesure de l'activité spécifique, il faudra estimer Ao, l'activité initiale du carbone dissous, dès la fermeture du système vis-à-vis de toute variation des teneurs en ^{14}C autre que la décroissance radioactive (et qui pourrait conduire à une mauvaise estimation de la teneur initiale).

La pénétration du carbone dans les cycles hydrologiques se fait selon 2 voies :
- à la surface des eaux libres (CO_2 dissous),
- assimilation par les plantes.

L'histoire de ce carbone se poursuit dans le sol et plus en profondeur dans la roche.

Pour calculer l'âge de ce carbone dissous, il faut estimer son activité initiale, c'est-à-dire caractériser les processus géochimiques qui l'ont affecté. Des modèles d'estimation de Ao ont été élaborés en introduisant des termes correctifs qui tiennent compte des dilutions chimiques et des échanges isotopiques, liés à d'autres sources de carbone que celle du CO_2 atmosphérique. Ces modèles impliquent notamment la connaissance de la teneur en ^{13}C du carbone dissous mais également une bonne connaissance de la chimie.
La teneur en ^{13}C du CITD (Carbone Inorganique Total Dissous, c'est-à-dire ensemble des espèces carbonées en solution) est utilisée comme indice des échanges isotopiques existant entre les différents réservoirs. Les variations de teneur isotopique sont en effet la conséquence du fractionnement entre les différentes phases et les différents composés échangeant du carbone.

6.3. Unités utilisées.

Carbone 13

Comme pour les isotopes stables de la molécule d'eau, ^{18}O et ^{2}H, on utilise la notation δ, exprimée en parts pour mille, δ = ((Réchantillon/Rétalon) - 1) x 1000), où R est le rapport isotopique.

L'étalon de référence international est le P.D.B. qui est une calcite biogénique, rostre de bélemnitoïde de la *Pee Dee formation* du Crétacé supérieur de Caroline du Nord, USA (Craig, 1957).

Carbone 14

Les résultats sont exprimés en parts pour cent de "Carbone Moderne". Le "Carbone Moderne" est censé posséder l'activité spécifique du CO_2 atmosphérique avant qu'elle ne se trouve diluée par suite de l'utilisation massive de combustibles fossiles dans la deuxième moitié du XIXème siècle. L'activité du "Carbone Moderne" est égale à 0.95% de l'activité au cours de l'année 1950 du standard utilisé (acide oxalique du NBS, *National Bureau of Standards*). Elle correspond à 100 %. Ce facteur est également utilisé dans le calcul de l'âge radiométrique, âge BP (*Before Present).*

La période conventionnelle utilisée pour exprimer l'âge conventionnel est 5568 ans, alors que la période réelle est de 5730 ans. Le radiocarbone sert donc de chronomètre pour des âges allant de l'actuel à 40-45000 ans. L'âge conventionnel est exprimé avec Ao égal à 100 % et une période radiactive de 5568 ans. Il n'a aucune réalité hydrogéologique. Il est principalement utilisé pour les datations sur des carbonates solides (bois, monuments,..) avec un aspect radiochronologie et une mise en relation avec des âges calendaires.

Dans le cas d'eaux souterraines, la transcription d'une activité ^{14}C du CITD en "âge des eaux" est complexe. La première difficulté dans le calcul de l'"âge" du CITD et, par extrapolation, de celui de l'eau est l'estimation de l'activité initiale Ao du CITD, base de la décroissance radioactive. Il faut déterminer :

- le type du système géochimique "ouvert" ou "fermé" vis-à-vis du réservoir de carbone mis en solution, puisque celui-ci régit la distribution des espèces carbonées,
- les formes du carbone minéralisant et leur composition isotopique en ^{13}C et ^{14}C.

De nombreux modèles existent dans la littérature pour estimer l'activité initiale Ao.

7. COMPLEMENTS SUR LES MODALITES DE TRAÇAGE NATUREL PAR LES ISOTOPES DE L'AZOTE DES NITRATES

Les sources de nitrates, lesquels figurent parmi les principaux polluants des eaux souterraines, et les différences que présentent leurs concentrations en isotopes de l'azote par rapport à l'étalon, exprimés en parts pour mille (‰) (delta isotopique) sont représentées sur la Figure 2.

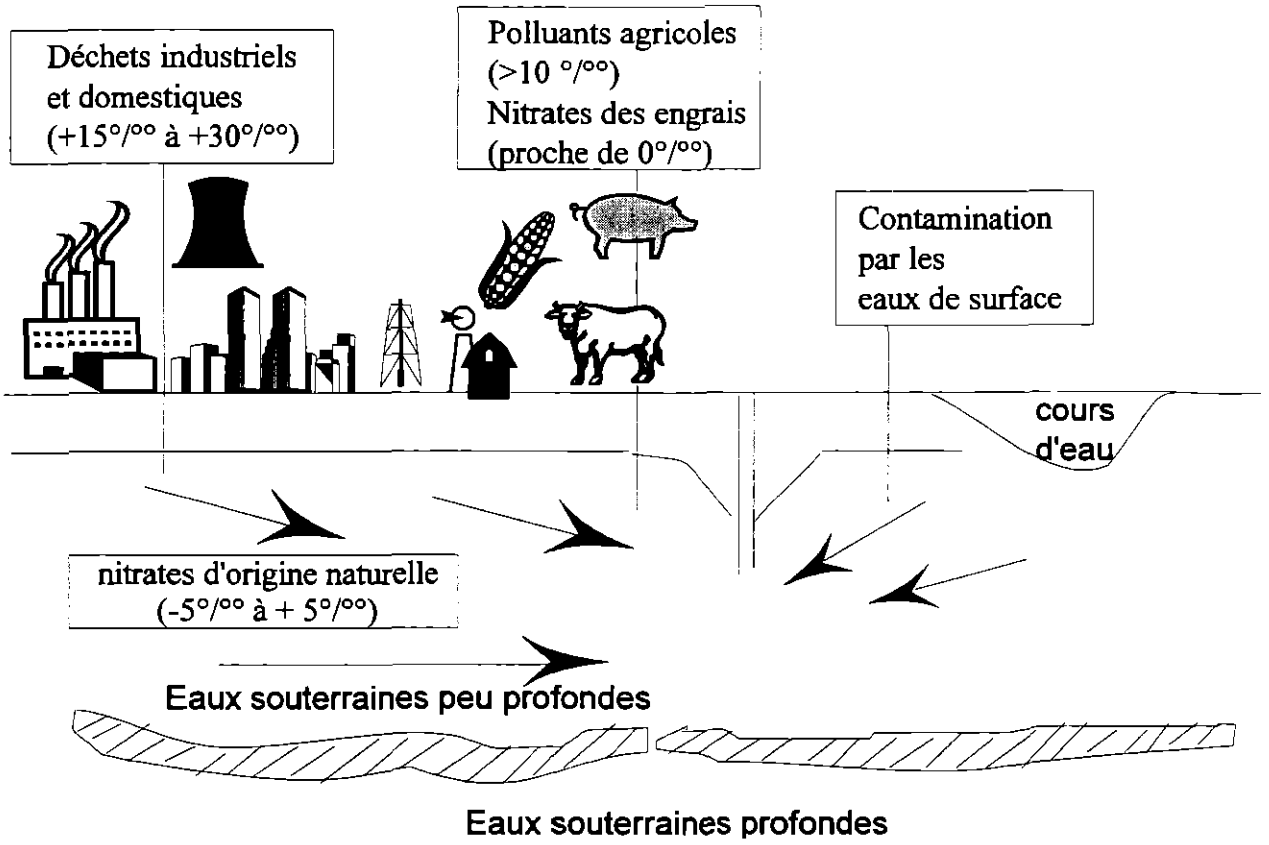


Figure 2 : compositions isotopiques de l'azote des nitrates dans les principales étapes du cycle des nitrates

La détermination des concentrations en isotopes de l'azote d'échantillons d'eaux souterraines peut aider à établir l'origine d'une pollution par les nitrates et faciliter l'adoption de mesures appropriées pour y remédier.

Les différents mécanismes intervenant dans les transformations pédologiques de l'azote provoquent un fractionnement isotopique. On peut ainsi établir des modèles d'évolution isotopique de l'azote dans les sols et dans les eaux.

L'intérêt du traçage isotopique naturel par l'azote est important pour la détermination de l'origine et le suivi des transformations de l'ion nitrate au sein d'un aquifère (possibilités notamment de dénitrification de l'aquifère).

Sur un bassin versant, les sources principales d'azote dissous (nitrates, sels ammoniacaux, azote élémentaire) sont les suivantes :

- nitrates produits par synthèse industrielle (engrais fertilisants),
- nitrates provenant de l'oxydation de matières organiques liées aux activités humaines agricoles (fumier, lisier,...) et urbaines (effluents domestiques),
- nitrates synthétisés dans le sol par la minéralisation (puis nitrification) de la matière organique du sol.

Les compositions isotopiques permettent de distinguer les origines.

En conclusion, on peut voir à la lecture de ces diverses origines, la complexité des mécanismes mis en jeu, et la superposition de plusieurs phénomènes qui peut rendre l'interprétation complexe. Cependant, on peut présenter une classification "simpliste" qui permet de donner quelques fourchettes pour chacune des origines possibles des nitrates (Tableau 2) :

Origine des nitrates	gamme de valeurs $\delta^{15}N(NO_3)$ ‰ vs air	Observations
Produits naturellement Sols cultivés	6 à 9	
Produits naturellement Sols vierges	< à celle sur sols cultivés	activité microbienne moins importante que sur sols cultivés
Engrais de synthèse	proche de 0 et < 3	voisine de celle de l'azote atmosphérique
Organique (déchets agricoles et urbains)	> 10	liés à la volatilisation de l'ammoniac au cours de la fermentation nitrate résiduel enrichi en 15N

Tableau 2 : principales origines des nitrates et composition isotopique associée

8. COMPLEMENTS SUR LES MODALITES DE TRAÇAGE NATUREL PAR LES ISOTOPES DU SOUFRE

Le soufre est présent dans tous les milieux naturels. L'activité bactérienne est la cause première des ségrégations isotopiques entre les espèces stables les plus fréquentes du soufre. En règle générale, la biosynthèse fait appel préférentiellement aux isotopes légers des éléments. La fraction restante non métabolisée se trouve donc enrichie en isotopes lourds.

L'étude isotopique du sulfate dissous (état oxydé du soufre) ou du sulfure dissous peut rendre possible la mise en évidence de différents processus :
- oxydation de sulfures
- réduction bactérienne
- précipitation de minéraux sulfatés
- dissolution d'évaporites (gypse ou anhydrite)
- précipitation de fumées ou aérosols industriels

Ces processus affectent la composition du soufre par rapport au principal réservoir, l'océan, où les teneurs isotopiques actuelles y sont constantes :

$\delta^{34}S(SO_4^{2-})$=+20‰(+/-0.5) vs CDT (=Canyon Diablo Troilite)
$\delta^{18}O(SO_4^{2-})$=+9.45%(+/-.15) vs SMOW

Les sulfates des aérosols marins, et donc des précipitations atmosphériques non polluées par les rejets soufrés industriels, présentent en principe les mêmes teneurs isotopiques que les sulfates océaniques. Cependant, de nombreuses pollutions perturbent ce schéma. Le domaine des précipitations atmosphériques est ainsi défini :

$\delta^{34}S(SO_4^{2-})$= -1.4 à +19.4 ‰
$\delta^{18}O(SO_4^{2-})$= +8 à +14 %(+/-.15)

Les teneurs en isotopes lourds des sulfates évaporitiques marins montrent que des régimes permanents, différents de celui établi actuellement, ont existé dans les océans au cours des temps géologiques. De nombreuses études mettent en évidence :

- une relative concordance entre les teneurs isotopiques de sulfates évaporitiques déposés à la même période en différents lieux
- des différences significatives de teneurs isotopiques liées à l'âge des dépôts

Ces fluctuations peuvent ainsi être « retrouvées » en mesurant la concentration des isotopes du soufre dans les gypses et anhydrides déposés par évaporation durant leur cristallisation . Un diagramme de l'évolution des teneurs en isotopes lourds du sulfate marin au cours des temps géologiques (Figure 3) replace la variation de la composition des dépôts évaporitiques au cours des temps géologiques, valable pour les différents bassins évaporitiques mondiaux. Ceci permet de caractériser l'âge des dépôts lessivés par les eaux souterraines et ainsi de caractériser le cheminement des eaux au sein de l'aquifère.

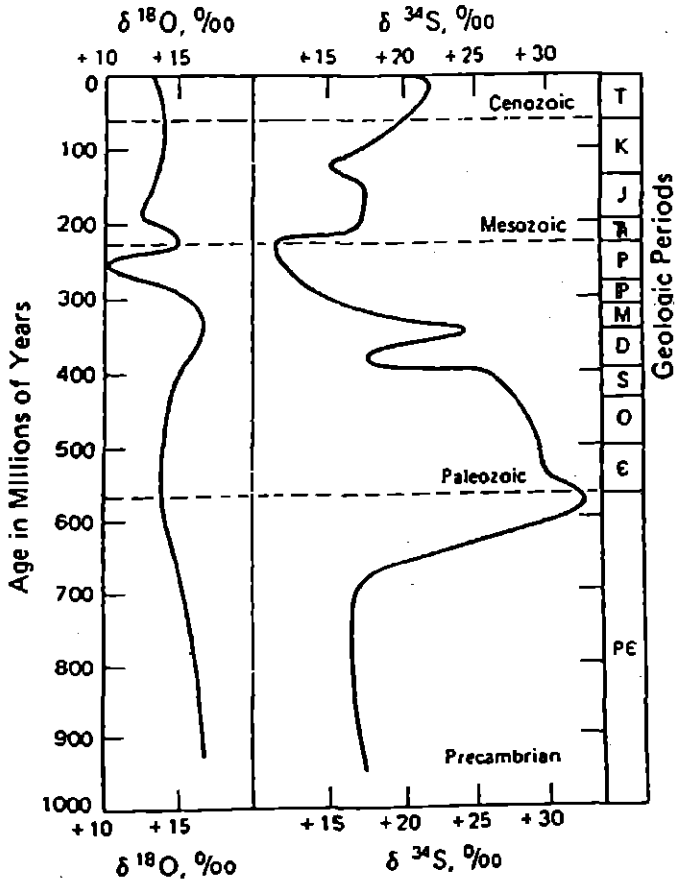


Figure 3 : courbe d'évolution des teneurs en ^{34}S et en ^{18}O des évaporites marines au cours des temps géologiques. D'après Claypool et al., 1980

9. COMPLEMENTS SUR LES MODALITES DE TRAÇAGE NATUREL PAR LES ISOTOPES DU BORE

Le bore est un élément en trace possédant deux isotopes stables ^{10}B et ^{11}B extrêmement solubles dans les fluides aqueux. La grande différence relative de masse entre ses isotopes stables ainsi que la forte réactivité géochimique de cet élément entraînent un fractionnement isotopique naturel du bore de l'ordre de 90 unités delta. En solution le ^{11}B s'incorpore préférentiellement à l'acide borique $B(OH)_3$ tandis que le ^{10}B est prioritairement intégré aux ions $B(OH)^{4-}$ dans les phases solides. C'est pourquoi les eaux naturelles sont enrichies en isotopes lourds du bore par rapport aux roches et aux minéraux. Le bore est donc un marqueur des interactions eau – roche.

Les valeurs de $\delta^{11}B$ les plus basses (-30 ‰) correspondent aux évaporites non-marines, tandis que le réservoir le plus enrichi en ^{11}B est représenté par les saumures des lacs salés d'Australie et par la Mer Morte en Israël ($\delta^{11}B$ jusqu'à +59 ‰‰). Le réservoir océanique présente une valeur de $\delta^{11}B$ mondialement constante de l'ordre de +39.5

‰‰. Le bore présente ainsi un fort potentiel de signature isotopique en terme de mélange ou de processus spécifiques.

10. COMPLEMENTS SUR LES MODALITES DE TRAÇAGE NATUREL PAR LES ISOTOPES DU STRONTIUM

Le strontium a quatre isotopes naturels stables ^{88}Sr (82.53 %), ^{87}Sr(7.04 %), ^{86}Sr (9.87 %) et ^{84}Sr (0.56 %). L'istope-87 du strontium est radiogénique et provient de la décroissance radioactive du rubidium-87 par désintégration β-. Les 3 autres isotopes sont non radiogéniques et leur abondance relative est constante dans les matériaux terrestres. Grâce à la haute précision des spectromètres modernes (0.01%), même de très faibles variations du rapport $^{87}Sr/^{86}Sr$ peuvent être mesurées. L'eau de mer représente un réservoir isotopiquement homogène et sa valeur actuelle est de 0.70917.

Les différences de masse entre les quatre isotopes du strontium sont faibles par rapport à leur masse atomique. De ce fait, les isotopes du strontium ne subissent pas de fractionnements mesurables.

Le ^{87}Rb, isotope père du ^{87}Sr représente 27.83 % du rubidium naturel. Sa période de demi-vie est de 48.8 10^{9}ans. La longue vie de cet isotope et son abondance faible par rapport aux isotopes non radiogéniques du strontium impliquent une faible variation du rapport $^{87}Sr/^{86}Sr$ en fonction du temps pour la plupart des matériaux géologiques. Les matériaux riches en calcium et pauvres en potassium ont des teneurs faibles en rubidium et ainsi tendent à conserver la même rapport $^{87}Sr/^{86}Sr$ pour de longues périodes de temps (quelques centaines de millions d'années). En revanche, les matériaux riches en potassium et pauvres en calcium tels que biotite, muscovite, roches magmatiques évoluées telles que les pegmatites, ont un rapport Rb/Sr élevé et leur rapport $^{87}Sr/^{86}Sr$ évoluera en fonction du temps.

Les eaux équilibrées avec des roches monominérales présentent un rapport $^{87}Sr/^{86}Sr$ identique à celui de la roche totale. Dans le cas de roches silicatées telles que les granites, il n'en est pas de même. Les minéraux de ces roches peuvent acquérir au moment de leur cristallisation le même rapport $^{87}Sr/^{86}Sr$ mais des rapports Rb/Sr différents. Ainsi les rapports $^{87}Sr/^{86}Sr$ évoluent au cours des temps géologiques. Lors des phénomènes d'altération, certains minéraux étant moins résistants que d'autres, le rapport isotopique de la fraction de strontium libérée en solution sera donc différent de celui de la roche moyenne.

ANNEXE 4

Matrices activités - polluants

Les matrices suivantes corrèlent les polluants minéraux et métalliques aux différentes activités humaines. Elles sont issues du guide réalisé par le BRGM (1997d) pour le Ministère de l'Environnement : « Gestion des sites (potentiellement) pollués ».
Elles ne concernent que les pollutions ponctuelles.

▒ Rencontré dans une des références de la liste ci-dessous

■ Rencontré dans au moins deux références de la liste ci-dessous

BIBLIOGRAPHIE CONSULTEE :

1. Fiches toxicologiques INRS (226 substances – septembre 1994) référence ED613.

2. Rapport BRGM 73 SGN 439 AME – Documentation sur les pollutions industrielles - 1973

3. Rapport ANRED – CTC – La filière cuir : valorisation des déchets. 1988

4. Rapport ANRED – CTC – La valorisation des déchets de tannerie et mégisserie. 1983

5. DOCUMENT INTERNE ADEME - Les sables de fonderie : nature, régénération, recyclage, réutilisation, novembre 1993

6. MONOGRAPHIES DE L'ADEME
Les résidus de forages pétroliers - décembre 1991
Les déchets de peinture, les boues de peinture - mars 1994
Les sels de traitements thermiques « sels de trempe » - janvier 1992
Les goudrons sulfuriques et terres de filtration usées – décembre 1991
Les déchets mercuriels – décembre 1991
Les déchets cadmiés – octobre 1992
Les déchets organohalogénés dans la chimie fine – mars 1994
Les déchets organofluorés, organobromés et organoiodés (hors PCB) – mars 1992
Les déchets chlorofluorocarbonés – décembre 1991
Le traitement de surface – décembre 1991
Les boues d'hydroxydes métalliques – décembre 1991
Les déchets arsénicaux – décembre 1991
Comportement à la lixiviation de matériaux considérés comme inertes – juillet 1993
Les déchets des fluides d'usinage – décembre 1990

Matériau explosible et déchets à caractère explosible – décembre 1990
Les résines échangeuses d'ion usagées – décembre 1990
Les déchets de la métallurgie de première et seconde fusion des métaux non ferreux – mars 1994
Les déchets de la photographie – novembre 1993
Les solvants chlorés – novembre 1993
Les déchets de l'imprimerie et des industries graphiques – novembre 1993
Les déchets d'amiante – décembre 1994

7. RAPPORT ANRED – produits chimiques de Loos, usine Frédéric Kühlmann, diagnostic déchets – pollution du sol, rapport de première phase – novembre 1989

8. RAPPORT LECES – les déchets sidérurgiques – Référence RPF/L 50 – juin 1993

9. PROJETS DE GRILLE ACTIVITES-DECHETS-POLLUANTS POTENTIELS de l'ADEME (usine à gaz, cokerie, aciérie, préservation du bois, tréfilerie, faiencerie, régénération d'huiles, régénération de solvants) – septembre 1993

10. MATRICE BADE-WURTEMBERG (Allemagne) ACTIVITES-POLLUANTS.

11. HABER W. et al. – Sondergutachen Atlasten des Rates von Sachverständigen fur Umweltgragen, Drucksache, 11/6191, Deutscher Bundestag, 1990 – d'après CHAMPION D., DONNAT Ph., MICHEL L.- « Un problème d'environnement industriel : les sites contaminés », Mémoire de l'Ecole de Mines de Paris, 1992.

12. RICHARDS I.G., PALMER J.P., BARRATT P.A. – The reclamation of former coal mines ans steelsworks – 1993, Elsevier.

13. RAPPORT CECAD – Le cadmium en questions – avril 1992

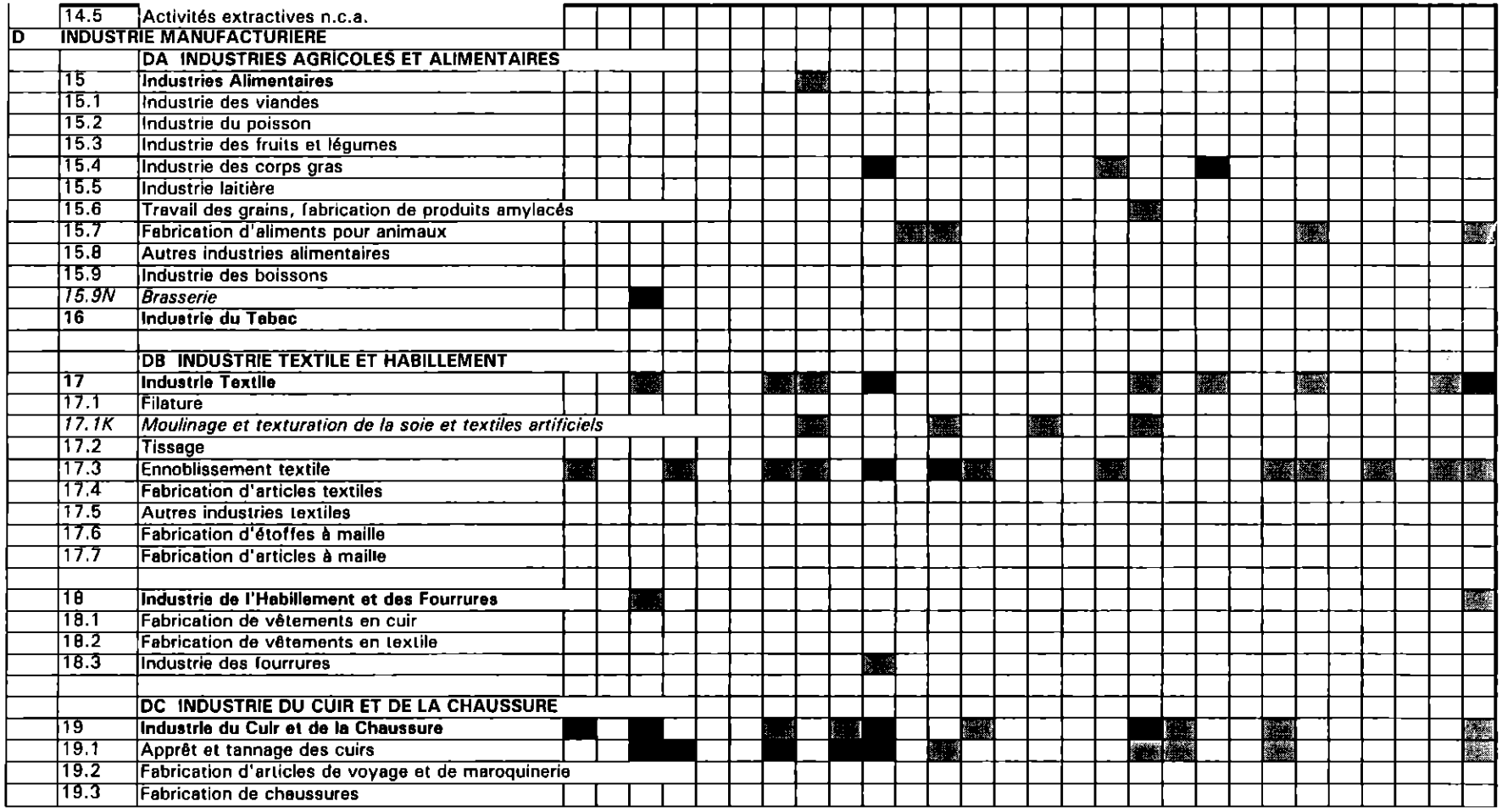
14. RAPPORT SEDL – Diagnostic relatif à l'état du sous-sol des anciennes tanneries du centre de Roanne – Zone Nord – septembre 1992.

15. HANDBOOK OF ENVIRONMENTAL CONTAMINANTS – A guide for Site Assessment – 1992, Lewis Publishers.

	Code NAF	Activités industrielles originelles	Antimoine	Argent	Arsenic	Baryum	Beryllium	Bismuth	Bore	Brome	Cadmium	Chrome	Cobalt	Cuivre	Etain	Iode	Lanthane	Lithium	Manganèse	Mercure	Molybdène	Nickel	Palladium	Plomb	Selenium	Tellure	Thallium	Uranium	Vanadium	Zinc
A		AGRICULTURE, CHASSE, SYLVICULTURE																												
		AA AGRICULTURE, CHASSE, SYLVICULTURE																												
	01	Agriculture, Chasse, Services Annexes																												
	01.1	Culture																												
	01.2	Elevage																												
	01.3	Culture et élevages associés																												
	01.4	Services annexes à l'agriculture																												
	01.5	Chasse																												
	02	Sylviculture, Exploitation Forestière, Services Annexes																												
	02.0	Sylviculture, exploitation forestière, services annexes																												
B		PÊCHE, AQUACULTURE																												
		BB PÊCHE, AQUACULTURE																												
	05	Pêche, Aquaculture																												
C		INDUSTRIES EXTRACTIVES																												
		CA EXTRACTION DE PRODUITS ENERGETIQUES																												
	10	Extraction de Houille, Lignite et Tourbe																												
	10.1	Extraction et agglomération de la houille																												
	10.2	Extraction et agglomération du lignite																												
	10.3	Extraction et agglomération de la tourbe																												
	11	Extraction d'Hydrocarbures, Services Annexes																												
	12	Extraction de Minerais d'Uranium																												
		CB EXTRACTION DE PRODUITS NON ENERGETIQUES																												
	13	Extraction de Minerais Métalliques																												
	13.1	Extraction de minerais de fer																												
	13.2	Extraction de minerais de métaux non ferreux																												
	14	Autres Industries Extractives																												
	14.1	Extraction de pierres																												
	14.2	Extraction de sables et d'argiles																												
	14.3	Extraction de minéraux pour l'industrie chimique et d'engrais naturels																												
	14.4	Production de sel																												

POLLUANTS METALLIQUES

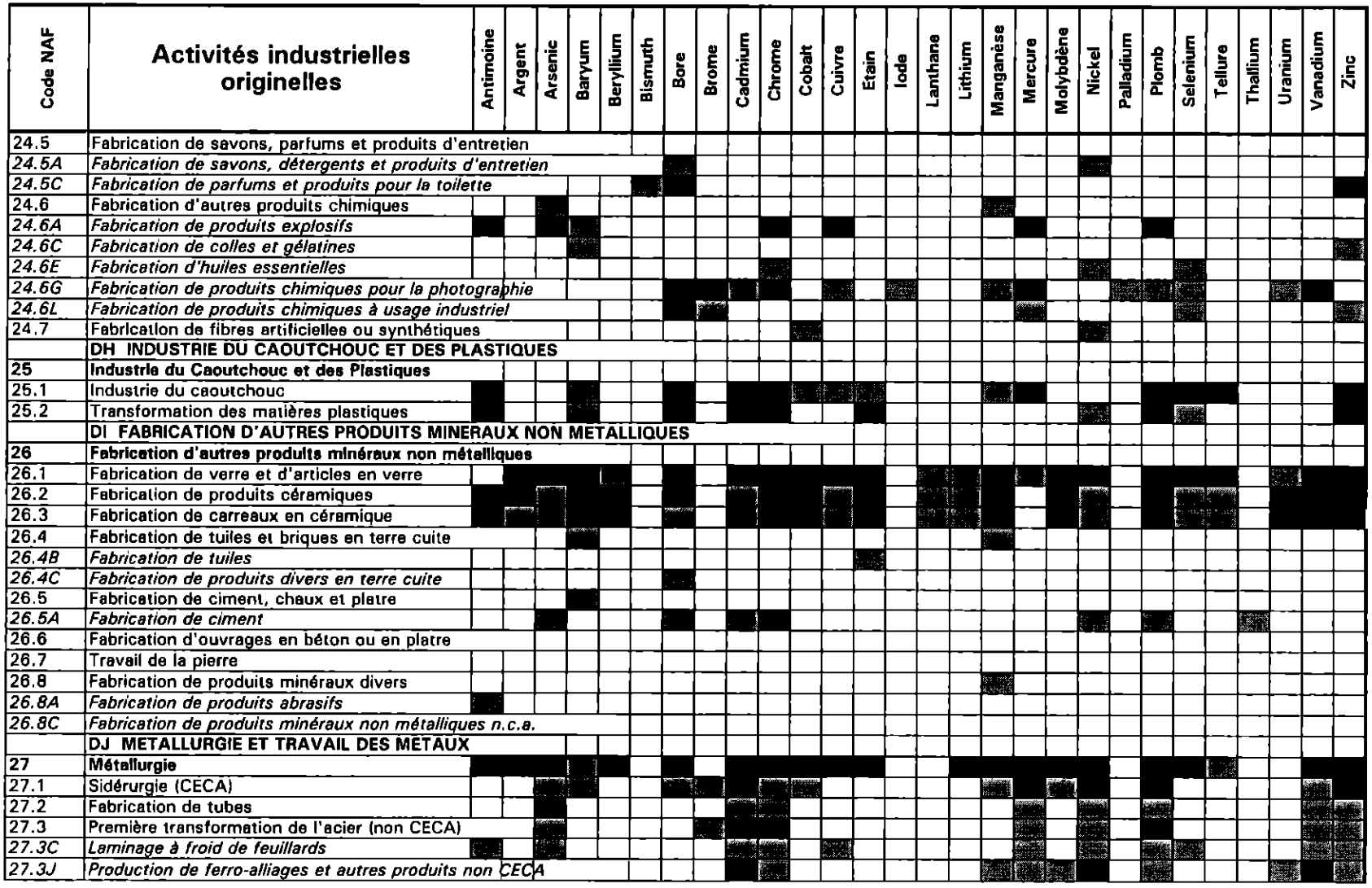
	14.5	Activités extractives n.c.a.	
D		**INDUSTRIE MANUFACTURIERE**	
		DA INDUSTRIES AGRICOLES ET ALIMENTAIRES	
	15	**Industries Alimentaires**	
	15.1	Industrie des viandes	
	15.2	Industrie du poisson	
	15.3	Industrie des fruits et légumes	
	15.4	Industrie des corps gras	
	15.5	Industrie laitière	
	15.6	Travail des grains, fabrication de produits amylacés	
	15.7	Fabrication d'aliments pour animaux	
	15.8	Autres industries alimentaires	
	15.9	Industrie des boissons	
	15.9N	*Brasserie*	
	16	**Industrie du Tabac**	
		DB INDUSTRIE TEXTILE ET HABILLEMENT	
	17	**Industrie Textile**	
	17.1	Filature	
	17.1K	*Moulinage et texturation de la soie et textiles artificiels*	
	17.2	Tissage	
	17.3	Ennoblissement textile	
	17.4	Fabrication d'articles textiles	
	17.5	Autres industries textiles	
	17.6	Fabrication d'étoffes à maille	
	17.7	Fabrication d'articles à maille	
	18	**Industrie de l'Habillement et des Fourrures**	
	18.1	Fabrication de vêtements en cuir	
	18.2	Fabrication de vêtements en textile	
	18.3	Industrie des fourrures	
		DC INDUSTRIE DU CUIR ET DE LA CHAUSSURE	
	19	**Industrie du Cuir et de la Chaussure**	
	19.1	Apprêt et tannage des cuirs	
	19.2	Fabrication d'articles de voyage et de maroquinerie	
	19.3	Fabrication de chaussures	



POLLUANTS METALLIQUES

	Code NAF	Activités industrielles originelles	Antimoine	Argent	Arsenic	Baryum	Beryllium	Bismuth	Bore	Brome	Cadmium	Chrome	Cobalt	Cuivre	Etain	Iode	Lanthane	Lithium	Manganèse	Mercure	Molybdène	Nickel	Palladium	Plomb	Selenium	Tellure	Thallium	Uranium	Vanadium	Zinc
		DD TRAVAIL DU BOIS ET FABRICATION D'ARTICLES EN BOIS																												
	20	**Travail du Bois et Fabrication d'Articles en Bois**																												
	20.1	Sciage, rabotage, imprégnation du bois																												
	20.1B	*Imprégnation du bois*																												
		DE INDUSTRIE DU PAPIER ET DU CARTON, EDITION ET IMPRIMERIE																												
	21	**Industrie du Papier et du Carton**																												
	22	**Edition, Imprimerie, Reproduction**																												
	22.1	Edition																												
	22.2	Imprimerie																												
	22.2A-C	*Imprimerie*																												
	22.2G	*Composition et photogravure*																												
	22.3	Reproduction d'enregistrements																												
	22.3C	*Reproduction d'enregistrements vidéo*																												
		DF COKEFACTION, RAFFINAGE, INDUSTRIES NUCLEAIRES																												
	23	**Cokéfaction, Raffinage, Industries Nucléaires**																												
	23.1	Cokéfaction																												
	23.2	Raffinage de pétrole																												
	23.3	Elaboration et transformation de matières nucléaires																												
		DG INDUSTRIE CHIMIQUE																												
	24	**Industrie Chimique**																												
	24.1	Industrie chimique de base																												
	24.1A	*Fabrication de gaz industriels*																												
	24.1C	*Fabrication de colorants et de pigments*																												
	24.1E	*Fabrication d'autres produits chimiques inorganiques de base*																												
	24.1G	*Fabrication d'autres produits chimiques organiques de base*																												
	24.1J	*Fabrication de produits azotés et d'engrais*																												
	24.1L	*Fabrication de matières plastiques de base*																												
	24.1N	*Fabrication de caoutchouc synthétique*																												
	24.2	Fabrication de produits agrochimiques																												
	24.3	Fabrication de peintures et vernis																												
	24.4	Industrie pharmaceutique																												
	24.4A	*Fabrication de produits pharmaceutiques de base*																												
	24.4C	*Fabrication de médicaments*																												
	24.4D	*Fabrication d'autres produits pharmaceutiques*																												

POLLUANTS METALLIQUES



POLLUANTS METALLIQUES

Code NAF	Activités industrielles originelles	Antimoine	Argent	Arsenic	Baryum	Beryllium	Bismuth	Bore	Brome	Cadmium	Chrome	Cobalt	Cuivre	Etain	Iode	Lanthane	Lithium	Manganèse	Mercure	Molybdène	Nickel	Palladium	Plomb	Selenium	Tellure	Thallium	Uranium	Vanadium	Zinc
27.4	Production de métaux non ferreux																												
27.4A	*Production de métaux précieux*																												
27.4C	*Métallurgie de l'aluminium*																												
27.4F-G	*Métallurgie du plomb, du zinc ou de l'étain*																												
27.4J-K	*Métallurgie du cuivre*																												
27.4M	*Métallurgie des autres métaux non ferreux*																												
27.5	Fonderie																												
27.5A	*Fonderie de fonte*																												
27.5C	*Fonderie d'acier*																												
27.5E	*Fonderie de métaux légers*																												
27.5G	*Fonderie d'autres métaux non ferreux*																												
28	**Travail des Métaux**																												
28.1	Fabrication d'éléments en métal pour la construction																												
28.2	Fabrication de réservoirs métalliques et de chaudières pour le chauffage central																												
28.3	Chaudronnerie																												
28.3C	*Chaudronnerie-tuyauterie*																												
28.4	Forge, emboutissage, estampage; métallurgie des poudres																												
28.5	Traitement des métaux; mécanique générale																												
28.5A	*Traitement et revêtement des métaux*																												
28.5C	*Décolletage*																												
28.6	Fabrication de coutellerie, d'outillage et de quincaillerie																												
28.6C	*Fabrication d'outillage à main*																												
28.6D	*Fabrication d'outillage mécanique*																												
28.7	Fabrication d'autres ouvrages en métaux																												
28.7C	*Fabrication d'emballages métalliques légers*																												
28.7G	*Visserie et boulonnerie*																												
	DK FABRICATION DE MACHINES ET EQUIPEMENTS																												
29	**Fabrication de Machines et Equipements**																												
29.1	Fabrication d'équipements mécaniques																												
29.1C	*Fabrication de pompes, compresseurs et systèmes hydrauliques*																												
29.4	Fabrication de machines-outils																												
29.4D	*Fabrication de matériel de soudage*																												
29.6	Fabrication d'armes et de munitions																												
	DL FABRICATION D'EQUIPEMENTS ELECTRIQUES ET ELECTRONIQUES																												
30	**Fabrication de Machines de Bureau et de Matériel Informatique**																												
31	**Fabrication de Machines et Appareils Electriques**																												
31.1	Fabrication de moteurs, génératrices et transformateurs électr.																												
31.2	Fabric. de matériel de distribution et de commande électrique																												
31.3	Fabrication de fils et cables isolés																												

Code NAF	Activités industrielles originelles	Antimoine	Argent	Arsenic	Baryum	Beryllium	Bismuth	Bore	Brome	Cadmium	Chrome	Cobalt	Cuivre	Etain	Iode	Lanthane	Lithium	Manganèse	Mercure	Molybdène	Nickel	Palladium	Plomb	Selenium	Tellure	Thallium	Uranium	Vanadium	Zinc
31.4	Fabrication d'accumulateurs et de piles électriques									■	■		▒				■	■	■		■		■	■					■
31.5	Fabrication de lampes et d'appareils d'éclairage									▒									■										
32	**Fabrication d'Equipements de Radio, Télévision et Communication**																												
32.1	Fabrication de composants électroniques			■	■	■		■												■				■					
32.1A	*Fabrication de composants passifs et de condensateurs*																												
32.1B	*Fabrication de composants électroniques actifs*									▒														■	■				
32.2	Fabric. d'appareils d'émission et de transmission																												
32.3	Fabric. d'appareils de réception, enregistr. du son et de l'image																				■								
33	**Fabrication d'Instruments Médicaux, de Précision, d'Optique et d'Horlogerie**																												
33.1	Fabrication de matériel médico-chirurgical et d'orthopédie																		■										
33.2	Fabrication d'instruments de mesure et de contrôle																		■										
33.2B	*Fabrication d'instrumentation scientifique et technique*																		■										
33.4	Fabrication de matériels optique et photographique									▒									▒					■		▒			
33.4A	*Fabrication de lunettes*																									■			
33.4B	*Fabrication d'instruments d'optique et de matériel photogr.*																												
34	**Industrie Automobile**	■	■		■				■	■	■		■	■									■						▒
34.1	Construction de véhicules automobiles																												
34.2	Fabrication de carrosseries et de remorques																												
34.2A	*Fabrication de carrosseries automobiles*										■												■						▒
34.2B	*Fabrication de caravanes et véhicules de loisirs*																												
34.3	Fabrication d'équipements automobiles																												
35	**Fabrication d'Autres Matériels de Transport**																												
35.1	Construction navale				■						■		■										■						▒
35.2	Construction de matériel ferroviaire roulant				■																								
35.3	Construction aéronautique et spatiale				■	■					■			■													■		
	DN AUTRES INDUSTRIES MANUFACTURIERES																												
36	**Fabrication de Meubles; Industries Diverses**																												
36.1	Fabrication de meubles																												
36.2	Bijouterie		■							■									■										
36.2A	*Fabrication de monnaies et médailles*		▒										▒								▒								▒
36.2C	*Bijouterie, joaillerie, orfèvrerie*		■	■						▒	■										▒					▒			
36.3	Fabrication d'instruments de musique																												
36.4	Fabrication d'articles de sport																												
36.5	Fabrication de jeux et jouets									▒																			
36.6	Autres industries diverses																												
37	**Récupération**	■		■		■				▒	▒		■						▒		▒		■						▒
37.1	Récupération de matières métalliques recyclables									▒	▒		▒								▒		▒						
37.2	Récupération de matières non métalliques recyclables																												

	Code NAF	Activités industrielles originelles	Antimoine	Argent	Arsenic	Baryum	Beryllium	Bismuth	Bore	Brome	Cadmium	Chrome	Cobalt	Cuivre	Etain	Iode	Lanthane	Lithium	Manganèse	Mercure	Molybdène	Nickel	Palladium	Plomb	Selenium	Tellure	Thallium	Uranium	Vanadium	Zinc
E	PRODUCTION ET DISTRIBUTION D'ELECTRICITE, DE GAZ ET D'EAU																													
		EE PRODUCTION ET DISTRIBUTION D'ELECTRICITE, DE GAZ ET D'EAU																												
	40	**Production et Distribution d'Electricité, de Gaz et de Chaleur**																												
	40.1	Production et distribution d'électricité																												
	40.2	Production et distribution de combustibles gazeux																												
	40.3	Production et distribution de chaleur																												
	41	**Captage, Traitement et Distribution d'Eau**																												
F	CONSTRUCTION																													
		FF CONSTRUCTION																												
	45	**Construction**																												
	45.1	Préparation des sites																												
	45.2	Construction d'ouvrages de bâtiment ou de génie civil																												
	45.2J	*Réalisation de couvertures par éléments*																												
	45.2P	*Construction de chaussées routières et de sols sportifs*																												
G	COMMERCE; REPARATIONS AUTOMOBILE ET D'ARTICLES DOMESTIQUES																													
		GG COMMERCE; REPARATIONS AUTOMOBILE ET D'ARTICLES DOMESTIQUES																												
	50	**Commerce et Réparation Automobile**																												
	50.5	Commerce de détail de carburants																												
	51	**Commerce de Gros et Intermédiaires du Commerce**																												
	52	**Commerce de Détail et Réparation d'Articles Domestiques**																												
H	HOTELS ET RESTAURANTS																													
		HH HOTELS ET RESTAURANTS																												
	55	**Hôtels et Restaurants**																												
I	TRANSPORTS ET COMMUNICATIONS																													
		II TRANSPORTS ET COMMUNICATIONS																												
	60	**Transports Terrestres**																												
	60.1	Transports ferroviaires																												
	60.2	Transports urbains et routiers																												

POLLUANTS METALLIQUES

	Code NAF	Activités industrielles originelles	Antimoine	Argent	Arsenic	Baryum	Beryllium	Bismuth	Bore	Brome	Cadmium	Chrome	Cobalt	Cuivre	Etain	Iode	Lanthane	Lithium	Manganèse	Mercure	Molybdène	Nickel	Palladium	Plomb	Selenium	Tellure	Thallium	Uranium	Vanadium	Zinc
	60.3	Transports par conduites																												
	61	**Transports par Eau**																												
	62	**Transports Aériens**																												
	62.1	Transports aériens réguliers																												
	62.2	Transports aériens non réguliers																												
	62.3	Transports spatiaux																												
	63	**Services Auxilliaires des Transports**																												
	64	**Postes et Télécommunications**																												
J	**ACTIVITES FINANCIERES**																													
K	**IMMOBILIER, LOCATIONS ET SERVICES AUX ENTREPRISES**																													
		KK IMMOBILIER, LOCATIONS ET SERVICES AUX ENTREPRISES																												
	73	**Recherche et Développement**																												
	73.1	R&D en sciences physiques et naturelles																												
	74	**Services Fournis Principalement Aux Entreprises**																												
	74.8	Services divers fournis aux entreprises																												
	74.8	*Activités photographiques*																												
L	**ADMINISTRATION PUBLIQUE**																													
M	**EDUCATION**																													
N	**SANTE ET ACTION SOCIALE**																													
		NN SANTE ET ACTION SOCIALE																												
	85	**Santé et Action Sociale**																												
	85.1	Activités pour la santé humaine																												
	85.1A	*Activités hospitalières*																												
	85.1C	*Pratique médicale*																												
	85.1E	*Pratique dentaire*																												
	85.1K	*Laboratoires d'analyses médicales*																												
	85.2	Activités vétérinaires																												
O	**SERVICES COLLECTIFS, SOCIAUX ET PERSONNELS**																													
		OO SERVICES COLLECTIFS, SOCIAUX ET PERSONNELS																												

POLLUANTS METALLIQUES

	Code NAF	Activités industrielles originelles	Antimoine	Argent	Arsenic	Baryum	Beryllium	Bismuth	Bore	Brome	Cadmium	Chrome	Cobalt	Cuivre	Etain	Iode	Lanthane	Lithium	Manganèse	Mercure	Molybdène	Nickel	Palladium	Plomb	Selenium	Tellure	Thallium	Uranium	Vanadium	Zinc
	90	**Assainissement, Voirie et Gestion des Déchets**																												
	90.0	Assainissement, voirie et gestion des déchets																												
	90.0A	*Epuration des eaux usées*																												
	90.0B	*Enlèvement et traitement des ordures ménagères*																												
	90.0C	*Elimination et traitement des autres déchets*																												
	91	**Activités Associatives**																												
	92	**Activités Récréatives, Culturelles et Sportives**																												
	92.1	Activités cinématographiques																												
	92.1A-D	*Production de films*																												
	92.1F-J	*Distribution de films*																												
	92.2	Activités de radio et de télévision																												
	92.3	Autres activités de spectacle																												
	93	**Services Personnels**																												
	93.0	Services personnels																												
	93.0A-B	*Blanchisserie - teinturerie*																												
P	**SERVICES DOMESTIQUES**																													
Q	**ACTIVITES EXTRA-TERRITORIALES**																													

POLLUANTS METALLIQUES

	Code NAF	Activités industrielles originelles	Calcium	Magnésium	Sodium	Potassium	Fer	Silice	Strontium	Titane	Aluminium	Azote	Chlore	Fluor	Phosphore	Soufre	Cyanures
A	**AGRICULTURE, CHASSE, SYLVICULTURE**																
		AA AGRICULTURE, CHASSE, SYLVICULTURE															
	01	**Agriculture, Chasse, Services Annexes**															
	01.1	Culture	■	■	■	■						■		■	■	■	■
	01.2	Elevage															
	01.2G	*Elevage de volailles*										■					
	01.3	Culture et élevages associés															
	01.4	Services annexes à l'agriculture															
	01.5	Chasse															
	02	**Sylviculture, Exploitation Forestière, Services Annexes**															
	02.0	Sylviculture, exploitation forestière, services annexes										■		■			■
B	**PÊCHE, AQUACULTURE**																
		BB PÊCHE, AQUACULTURE															
	05	Pêche, Aquaculture															
C	**INDUSTRIES EXTRACTIVES**																
		CA EXTRACTION DE PRODUITS ENERGETIQUES															
	10	**Extraction de Houille, Lignite et Tourbe**															
	10.1	Extraction et agglomération de la houille	■	■	■			■				■	■			■	■
	10.2	Extraction et agglomération du lignite														■	
	10.3	Extraction et agglomération de la tourbe															
	11	**Extraction d'Hydrocarbures, Services Annexes**															
	11.1	Extraction d'hydrocarbures	■	■	■								■			■	
	11.2	Services annexes à l'extraction d'hydrocarbures															

POLLUANTS MINERAUX

	Code NAF	Activités industrielles originelles	Calcium	Magnésium	Sodium	Potassium	Fer	Silice	Strontium	Titane	Aluminium	Azote	Chlore	Fluor	Phosphore	Soufre	Cyanures
	12	**Extraction de Minerais d'Uranium**															
		CB EXTRACTION DE PRODUITS NON ENERGETIQUES															
	13	**Extraction de Minerais Métalliques**															
	13.1	Extraction de minerais de fer															
	13.2	Extraction de minerais de métaux non ferreux															
	14	**Autres Industries Extractives**															
	14.1	Extraction de pierres															
	14.2	Extraction de sables et d'argiles															
	14.3	Extraction de minéraux pour l'industrie chimique et d'engrais naturels															
	14.4	Production de sel															
	14.5	Activités extractives n.c.a.															
D	INDUSTRIE	**MANUFACTURIERE**															
		DA INDUSTRIES AGRICOLES ET ALIMENTAIRES															
	15	**Industries Alimentaires**															
	15.1	Industrie des viandes															
	15.1A	*Production de viandes de boucherie*															
	15.2	Industrie du poisson															
	15.3	Industrie des fruits et légumes															
	15.3A	Transformation et conservation des pommes de terre															
	15.4	Industrie des corps gras															
	15.5	Industrie laitière															
	15.6	Travail des grains, fabrication de produits amylacés															
	15.6A-B	*Travail des grains*															
	15.6D	*Fabrication de produits amylacés*															
	15.7	Fabrication d'aliments pour animaux															
	15.8	Autres industries alimentaires															
	15.8H	*Fabrication de sucre*															

POLLUANTS MINERAUX

	Code NAF	Activités Industrielles originelles	Calcium	Magnésium	Sodium	Potassium	Fer	Silice	Strontium	Titane	Aluminium	Azote	Chlore	Fluor	Phosphore	Soufre	Cyanures
	15.9	Industrie des boissons															
	15.9G	*Vinification*															
	15.9N	*Brasserie*															
	16	**Industrie du Tabac**															
		DB INDUSTRIE TEXTILE ET HABILLEMENT															
	17	**Industrie Textile**															
	17.1	Filature															
	17.1A	*Filature de l'industrie cotonnière*															
	17.1C-F	*Préparation et filature de l'industrie lainière*															
	17.1K	*Moulinage et texturation de la soie et des textiles artificiels*															
	17.1P	*Préparation et filature d'autres fibres*															
	17.2	Tissage															
	17.3	Ennoblissement textile															
	17.4	Fabrication d'articles textiles															
	17.5	Autres industries textiles															
	17.6	Fabrication d'étoffes à maille															
	17.7	Fabrication d'articles à maille															
	18	**Industrie de l'Habillement et des Fourrures**															
	18.1	Fabrication de vêtements en cuir															
	18.2	Fabrication de vêtements en textile															
	18.3	Industrie des fourrures															
		DC INDUSTRIE DU CUIR ET DE LA CHAUSSURE															
	19	**Industrie du Cuir et de la Chaussure**															
	19.1	Apprêt et tannage des cuirs															
	19.2	Fabrication d'articles de voyage et de maroquinerie															
	19.3	Fabrication de chaussures															
		DD TRAVAIL DU BOIS ET FABRICATION D'ARTICLES EN BOIS															
	20	**Travail du Bois et Fabrication d'Articles en Bois**															

POLLUANTS MINERAUX

	Code NAF	Activités industrielles originelles	Calcium	Magnésium	Sodium	Potassium	Fer	Silice	Strontium	Titane	Aluminium	Azote	Chlore	Fluor	Phosphore	Soufre	Cyanures
	20.1	Sciage, rabotage, imprégnation du bois															
	20.1B	*Imprégnation du bois*															
		DE INDUSTRIE DU PAPIER ET DU CARTON, EDITION ET IMPRIMERIE															
	21	**Industrie du Papier et du Carton**															
	21.1	Fabrication de pâte à papier, de papier et de carton															
	21.1A	*Fabrication de pâte à papier*															
	21.1C	*Fabrication de papier et de carton*															
	21.2	Fabrication d'articles en papier ou en carton															
	22	**Edition, Imprimerie, Reproduction**															
	22.2	Imprimerie															
	22.2A-C	*Imprimerie*															
	22.2E	*Reliure et finition*															
	22.2G	*Composition et photogravure*															
	22.2J	*Autres activités graphiques*															
	22.3	Reproduction d'enregistrements															
	22.3C	*Reproduction d'enregistrements vidéo*															
		DF COKEFACTION, RAFFINAGE, INDUSTRIES NUCLEAIRES															
	23	**Cokéfaction, Raffinage, Industries Nucléaires**															
	23.1	Cokéfaction															
	23.2	Raffinage de pétrole															
	23.3	Elaboration et transformation de matières nucléaires															
		DG INDUSTRIE CHIMIQUE															
	24	**Industrie Chimique**															
	24.1	Industrie chimique de base															
	24.1A	*Fabrication de gaz industriels*															
	24.1C	*Fabrication de colorants et pigments*															
	24.1E	*Fabrication d'autres produits chimiques inorganiques de base*															
	24.1G	*Fabrication d'autres produits chimiques organiques de base*															
	24.1J	*Fabrication de produits azotés et d'engrais*															

POLLUANTS MINERAUX

Code NAF	Activités industrielles originelles	Calcium	Magnésium	Sodium	Potassium	Fer	Silice	Strontium	Titane	Aluminium	Azote	Chlore	Fluor	Phosphore	Soufre	Cyanures
24.1L	*Fabrication de matières plastiques de base*															
24.1N	*Fabrication de caoutchouc synthétique*															
24.2	Fabrication de produits agrochimiques															
24.3	Fabrication de peintures et vernis															
24.4	Industrie pharmaceutique															
24.4A	*Fabrication de produits pharmaceutiques de base*															
24.4C	*Fabrication de médicaments*															
24.4D	*Fabrication d'autres produits pharmaceutiques*															
24.5	Fabrication de savons, parfums et produits d'entretien															
24.5A	*Fabrication de savons, détergents et produits d'entretien*															
24.5C	*Fabrication de parfums et de produits pour la toilette*															
24.6	Fabrication d'autres produits chimiques															
24.6A	*Fabrication de produits explosifs*															
24.6C	*Fabrication de colles et gélatines*															
24.6E	*Fabrication d'huiles essentielles*															
24.6G	*Fabrication de produits chimiques pour la photographie*															
24.6J	*Fabrication de supports de données*															
24.6L	*Fabrication de produits chimiques à usage industriel*															
24.7	Fabrication de fibres artificielles ou synthétiques															
	DH INDUSTRIE DU CAOUTCHOUC ET DES PLASTIQUES															
25	**Industrie du Caoutchouc et des Plastiques**															
25.1	Industrie du caoutchouc															
25.2	Transformation des matières plastiques															
25.2A	*Fabric. de plaques, feuilles, tubes et profilés en plastiques*															
25.2C	*Fabrication d'emballages en matières plastiques*															
	DI FABRICATION D'AUTRES PRODUITS MINERAUX NON METALLIQUES															
26	**Fabrication d'autres produits minéraux non métalliques**															
26.1	Fabrication de verre et d'articles en verre															
26.2	Fabrication de produits céramiques															
26.3	Fabrication de carreaux en céramique															
26.4	Fabrication de tuiles et briques en terre cuite															

POLLUANTS MINERAUX

Code NAF	Activités industrielles originelles	Calcium	Magnésium	Sodium	Potassium	Fer	Silice	Strontium	Titane	Aluminium	Azote	Chlore	Fluor	Phosphore	Soufre	Cyanures
26.5	Fabrication de ciment, chaux et platre															
26.5A	*Fabrication de ciment*															
26.5C	*Fabrication de chaux*															
26.5E	*Fabrication de platre*															
26.6	Fabrication d'ouvrages en béton ou en platre															
26.6J	*Fabrication d'ouvrages en fibre-ciment*															
26.7	Travail de la pierre															
26.8	Fabrication de produits minéraux divers															
26.8A	*Fabrication de produits abrasifs*															
26.8C	*Fabrication de produits minéraux non métalliques n.c.a.*															
	DJ METALLURGIE ET TRAVAIL DES METAUX															
27	**Métallurgie**															
27.1	Sidérurgie (CECA)															
27.2	Fabrication de tubes															
27.3	Première transformation de l'acier (non CECA)															
27.3C	*Laminage à froid de feuillards*															
27.3J	*Production de ferro-alliages et autres produits non CECA*															
27.4	Production de métaux non ferreux															
27.4A	*Production de métaux précieux*															
27.4C-D	*Métallurgie de l'aluminium*															
27.4F-G	*Métallurgie du plomb, du zinc ou de l'étain*															
27.4J-K	*Métallurgie du cuivre*															
27.4M	*Métallurgie des autres métaux non ferreux*															
27.5	Fonderie															
27.5A	*Fonderie de fonte*															
27.5C	*Fonderie d'acier*															
27.5E	*Fonderie de métaux légers*															
27.5G	*Fonderie d'autres métaux non ferreux*															
28	**Travail des Métaux**															
28.1	Fabrication d'éléments en métal pour la construction															
28.2	Fabrication de réservoirs métalliques et de chaudières pour le chauffage central															
28.2D	*Fabrication de radiateurs et chaudières*															
28.3	Chaudronnerie															

POLLUANTS MINERAUX

	Code NAF	Activités industrielles orginelles	Calcium	Magnésium	Sodium	Potassium	Fer	Silice	Strontium	Titane	Aluminium	Azote	Chlore	Fluor	Phosphore	Soufre	Cyanures
	28.4	Forge, emboutissage, estampage; métallurgie des poudres															
	28.5	Traitement des métaux; mécanique générale															
	28.5A	*Traitement et revêtement des métaux*															
	28.5C	*Décolletage*															
	28.5D	*Mécanique générale*															
	28.6	Fabrication de coutellerie, d'outillage et de quincaillerie															
	28.6C	*Fabrication d'outillage à main*															
	28.6D	*Fabrication d'outillage mécanique*															
	28.7	Fabrication d'aures ouvrages en métaux															
	28.7C	*Fabrication d'emballages métalliques légers*															
	28.7G	*Visserie et boulonnerie*															
		DK FABRICATION DE MACHINES ET EQUIPEMENTS															
	29	**Fabrication de Machines et Equipements**															
	29.1	Fabrication d'équipements mécaniques															
	29.1D	*Fabrication de transmissions hydrauliques et pneumatiques*															
	29.2	Fabrication de machines d'usage général															
	29.2F	*Fabric. d'équipements aérauliques et frigorifiques industriels*															
	29.4	Fabrication de machines-outils															
	29.4D	*Fabrication de matériel de soudage*															
	29.6	Fabrication d'armes et de munitions															
		DL FABRICATION D'EQUIPEMENTS ELECTRIQUES ET ELECTRONIQUES															
	30	**Fabrication de Machines de Bureau et de Matériel Informatique**															
	31	**Fabrication de Machines et Appareils Electriques**															
	31.1	Fabrication de moteurs, génératrices et transformateurs															
	31.2	Fabrication de matériel de distribution et de commande électrique															
	31.2A	*Fabric. de mat. de distrib. et de commande pour basse tension*															
	31.2B	*Fabric. de mat. de distrib. et de commande pour haute tension*															
	31.3	Fabrication de fils et câbles isolés															
	31.4	Fabrication d'accumulateurs et de piles électriques															
	31.5	Fabrication de lampes et d'appareils d'éclairage															

POLLUANTS MINERAUX

	Code NAF	*Activités industrielles originelles*	Calcium	Magnésium	Sodium	Potassium	Fer	Silice	Strontium	Titane	Aluminium	Azote	Chlore	Fluor	Phosphore	Soufre	Cyanures
	32	**Fabrication d'Equipements de Radio, Télévision et Communication**															
	32.1	Fabrication de composants électroniques															
	32.1A	*Fabrication de composants passifs et de condensateurs*															
	32.1B	*Fabrication de composants électroniques actifs*															
	33	**Fabrication d'Instruments Médicaux, de Précision, d'Optique et d'Horlogerie**															
	32.1	Fabrication de composants électroniques															
	33.2	Fabrication d'instruments de mesure et de contrôle															
	33.3	Fabric. d'équipements de contrôle des processus industriels															
	33.4	Fabrication de matériels optique et photographique															
	34	**Industrie Automobile**															
	35	**Fabrication d'Autres Matériels de Transport**															
	35.1	Construction navale															
	35.2	Construction de matériel ferroviaire roulant															
	35.3	Construction aéronautique et spatiale															
		DN AUTRES INDUSTRIES MANUFACTURIERES															
	36	**Fabrication de Meubles; Industries Diverses**															
	36.1	Fabrication de meubles															
	36.2	Bijouterie															
	36.2A	*Fabrication de monnaies et médailles*															
	36.2C	*Bijouterie, joaillerie, orfèvrerie*															
	36.3	Fabrication d'instruments de musique															
	36.4	Fabrication d'articles de sport															
	36.5	Fabrication de jeux et jouets															
	36.6	Autres industries diverses															
	37	**Récupération**															
	37.1	Récupération de matières métalliques recyclables															
	37.2	Récupération de matières non métalliques recyclables															
E	**PRODUCTION ET DISTRIBUTION D'ELECTRICITE, DE GAZ ET D'EAU**																

POLLUANTS MINERAUX

	Code NAF	Activités industrielles orlginelles	Calcium	Magnésium	Sodium	Potassium	Fer	Silice	Strontium	Titane	Aluminium	Azote	Chlore	Fluor	Phosphore	Soufre	Cyanures
		EE PRODUCTION ET DISTRIBUTION D'ELECTRICITE, DE GAZ ET D'EAU															
	40	**Production et Distribution d'Electricité, de Gaz et de Chaleur**															
	40.1	Production et distribution d'électricité															
	40.2	Production et distribution de combustibles gazeux															
	40.3	Production et distribution de chaleur															
	41	**Captage, Traitement et Distribution d'Eau**															
F	**CONSTRUCTION**																
		FF CONSTRUCTION															
	45	**Construction**															
	45.1	Préparation des sites															
	45.2	Construction d'ouvrages de bâtiment ou de génie civil															
	45.2B	*Construction de bâtiments divers*															
	45.2J	*Réalisation de couvertures par éléments*															
	45.2P	*Construction de chaussées routières et de sols sportifs*															
	45.3	Travaux d'installation															
	45.3A	*Travaux d'installation électrique*															
	45.3C	*Travaux d'isolation*															
	45.4	Travaux de finition															
	45.4F	*Revêtement des sols et des murs*															
G	**COMMERCE; REPARATIONS AUTOMOBILE ET D'ARTICLES DOMESTIQUES**																
		GG COMMERCE; REPARATIONS AUTOMOBILE ET D'ARTICLES DOMESTIQUES															
	50	**Commerce et Réparation Automobile**															
	50.5	Commerce de détail de carburants															
	51	**Commerce de Gros et Intermédiaires du Commerce**															
	52	**Commerce de Détail et Réparation d'Articles Domestiques**															

POLLUANTS MINERAUX

	Code NAF	Activités industrielles originelles	Calcium	Magnésium	Sodium	Potassium	Fer	Silice	Strontium	Titane	Aluminium	Azote	Chlore	Fluor	Phosphore	Soufre	Cyanures
H	HOTELS ET RESTAURANTS																
		HH HOTELS ET RESTAURANTS															
	55	**Hôtels et Restaurants**															
I	TRANSPORTS ET COMMUNICATIONS																
		II TRANSPORTS ET COMMUNICATIONS															
	60	**Transports Terrestres**															
	60.1	Transports ferroviaires															
	60.2	Transports urbains et routiers															
	61	**Transports par Eau**															
	62	**Transports Aériens**															
	62.1	Transports aériens réguliers															
	62.2	Transports aériens non réguliers															
	62.3	Transports spatiaux															
	63	**Services Auxilliaires des Transports**															
	63.1	Manutention et entreposage															
	63.1D	*Entreposage frigorifique*															
	64	**Postes et Télécommunications**															
J	ACTIVITES FINANCIERES																
K	IMMOBILIER, LOCATIONS ET SERVICES AUX ENTREPRISES																
		KK IMMOBILIER, LOCATIONS ET SERVICES AUX ENTREPRISES															
	73	**Recherche et Développement**															
	73.1	R&D en sciences physiques et naturelles															
	73.2	R&D en sciences humaines et sociales															

POLLUANTS MINERAUX

	Code NAF	Activités industrielles originelles	Calcium	Magnésium	Sodium	Potassium	Fer	Silice	Strontium	Titane	Aluminium	Azote	Chlore	Fluor	Phosphore	Soufre	Cyanures
	74	**Services fournis principalement aux entreprises**															
	74.3	Activités de contrôle et anlyses techniques															
	74.3A	*Contrôle technique automobile*															
	74.3B	*Analyses, essais et inspections techniques*															
	74.7	Activités de nettoyage															
	74.8	Services divers															
	74.8A-D	*Activités photographiques*															
L	**ADMINISTRATION PUBLIQUE**																
M	**EDUCATION**																
N	**SANTE ET ACTION SOCIALE**																
		NN SANTE ET ACTION SOCIALE															
	85	**Santé et Action Sociale**															
	85.1	Activités pour la santé humaine															
	85.1A	*Activités hospitalières*															
	85.1C	*Pratique médicale*															
	85.1E	*Pratique dentaire*															
	85.1K	*Laboratoires d'analyses médicales*															
	85.2	Activités vétérinaires															
O	**SERVICES COLLECTIFS, SOCIAUX ET PERSONNELS**																
		OO SERVICES COLLECTIFS, SOCIAUX ET PERSONNELS															
	90	**Assainissement, Voirie et Gestion des Déchets**															
	90.0	Assainissement, voirie et gestion des déchets															
	90.0A	*Epuration des eaux usées*															
	90.0B	*Enlèvement et traitement des ordures ménagères*															
	90.0C	*Elimination et traitement des autres déchets*															
	91	**Activités Associatives**															

POLLUANTS MINERAUX

	Code NAF	Activités industrielles originelles	Calcium	Magnésium	Sodium	Potassium	Fer	Silice	Strontium	Titane	Aluminium	Azote	Chlore	Fluor	Phosphore	Soufre	Cyanures
	92	**Activités Récréatives, Culturelles et Sportives**															
	92.3	Autres activités de spectacle															
	92.3J	*Autres spectacles*															
	93	**Services Personnels**															
	93.0	Services personnels															
	93.0A-B	*Blanchisserie-Teinturerie*															
P	**SERVICES DOMESTIQUES**																
Q	**ACTIVITES EXTRA-TERRITORIALES**																

POLLUANTS MINERAUX

ANNEXE 5

Données sur le sol

Avant de rejoindre les nappes d'eau souterraine, l'eau traverse le sol et interagit avec celui-ci. Autrement dit, le fonds géochimique du sol est susceptible d'influencer la composition chimique de l'aquifère sous-jacent.

Pour étudier le fonds géochimique naturel d'un aquifère, il est donc recommandé de se renseigner sur les teneurs de certains éléments dans le sol, surtout si la zone d'étude est peu connue (approche « prédictive »).

Différentes bases de données sur le fonds géochimique naturel en France sont disponibles. Un état des connaissances sur le sujet a été réalisé par Darmendrail *et al.* (2000), dans le cadre de la politique nationale de réhabilitation et de gestion des sites et sols pollués. Ce rapport présente les principaux types de banques de données existantes à l'échelle nationale et régionale :

- Les données de l'inventaire minier national (sols et sédiments) réalisé par le BRGM : cette base est importante (28 000 analyses) mais également très hétérogène puisqu'elle ne couvre que les zones minéralisées du territoire (massifs hercyniens, Alpes, Pyrénées). Elle est actuellement stockée dans la base de données du sous-sol (BSS) du BRGM. Elle est donc accessible au Service Connaissance et Diffusion de l'Information Géologique du BRGM, ou via Internet (www.infoterre.brgm.fr). La Figure 1 donne un exemple de données fournies par cette banque.

- Les données du programme INRA-ASPITET (approche pédologique et typologique) : ce programme a été réalisé afin de fournir des références sur les teneurs totales en éléments traces dans divers sols français, mais également pour transmettre les informations sur les relations entre ces teneurs et d'autres données pédologiques. Ces données sont disponibles auprès de l'INRA, Unité Sciences du Sol d'Orléans.

- La collecte de données nationales (base ANADEME) sur les sols avant épandage de boues de station d'épuration (programme ADEME-INRA) : ce programme visait à établir un état des sols français en zones rurales à partir d'analyses en éléments traces réalisées avant épandage de boues de station d'épuration. Cette base contient 11 397 analyses sur environ 8 500 sites répartis irrégulièrement sur 86 départements. Les paramètres analysés sont Cd, Cr, Hg, Cu, Ni, Pb, Se, Zn ainsi que différentes grandeurs caractéristiques du sol (granulométrie, pH, ...). Malheureusement, les mesures réalisées pour cette base ne concerne que les 30 premiers centimètres du sol, et ne sont donc pas représentatives de l'ensemble de la zone non saturée. La Figure 2 représente les teneurs moyennes en cadmium dans les sols de certaines

régions agricoles et illustre les données issues de cette banque. Les données sont disponibles auprès de l'ADEME, Centre d'Angers (Banque ANADEME).

- Le test méthodologique de La Châtre (Indre) comparant une approche basée sur une typologie pédo-géologique et une approche systématique de géochimie sols et sédiments (programme GESSOL, BRGM et INRA).

La constitution de bases de données de référence des sols agricoles en région Lorraine (projet INPL, autour des sites industriels) et Nord-Pas-de-Calais (programme INRA).

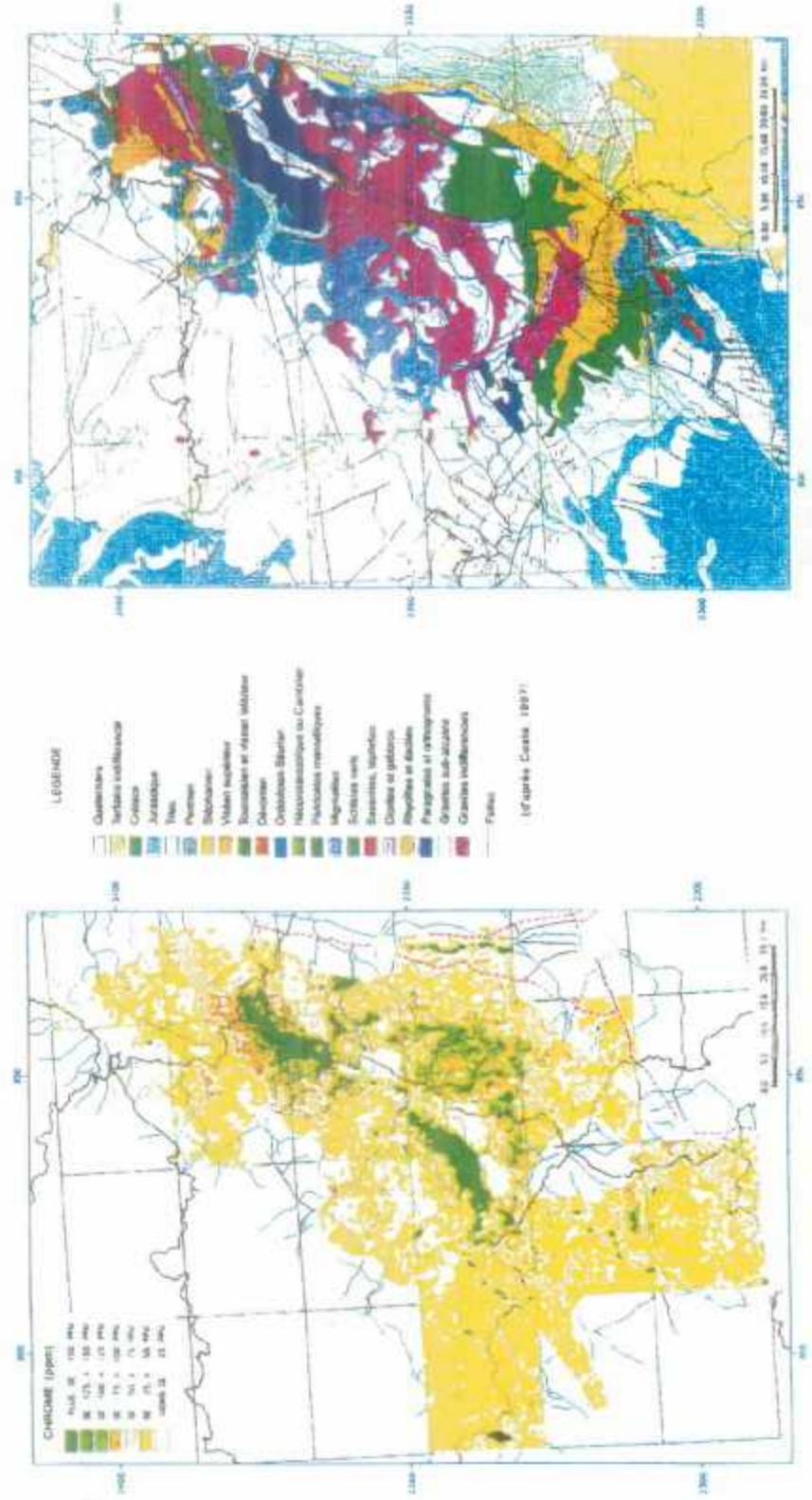


Figure 1 : comparaison entre la lithologie et la distribution des teneurs en Cr du sol dans le massif vosgien. Données de l'Inventaire Minier National. D'après Darmendrail et al., 2000.

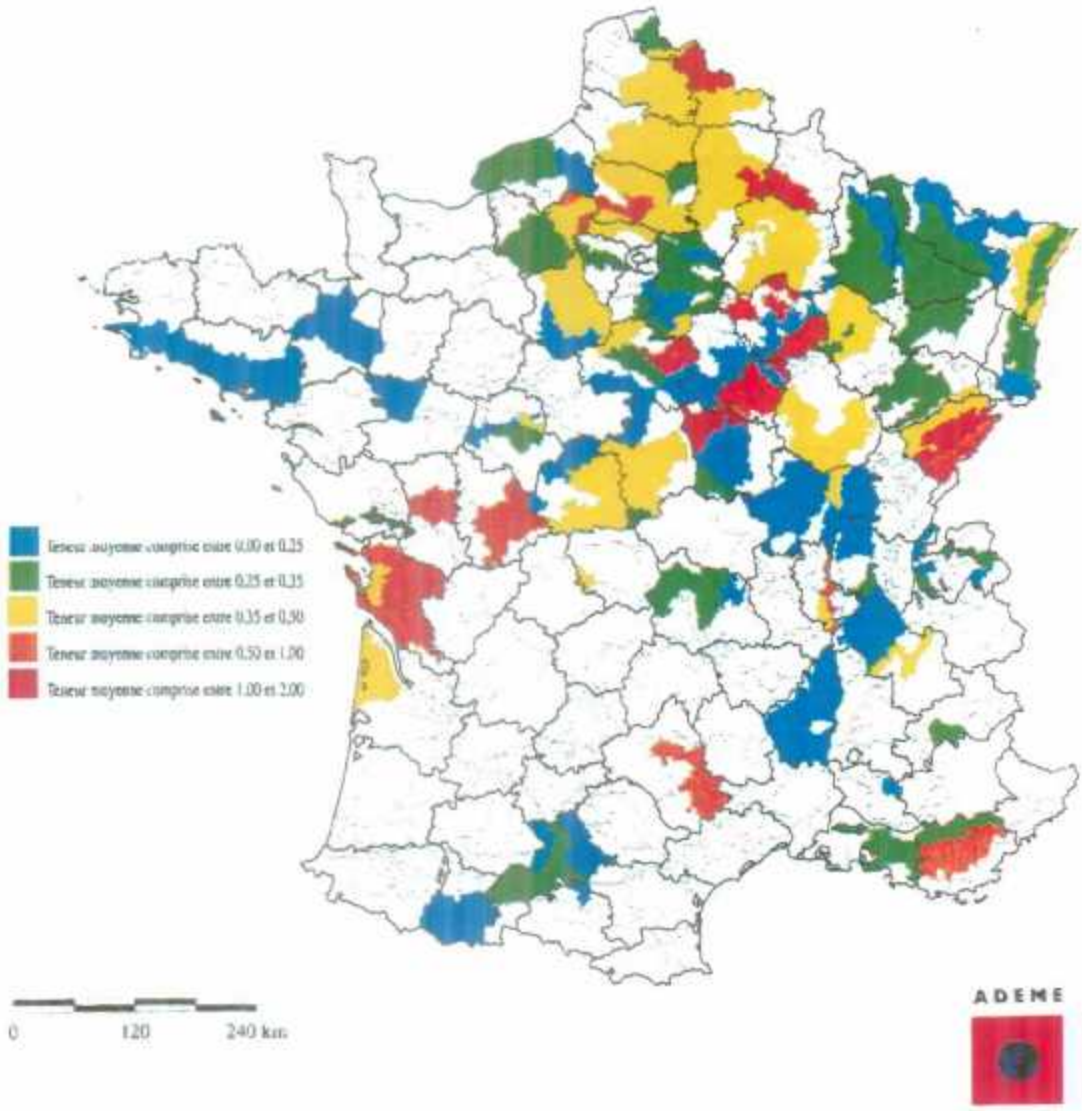


Figure 2 : carte des valeurs moyennes en Cd par petites régions agricoles. Données du Programme ADEME/INRA. D'après Darmendrail, 2000.

ANNEXE 6

Les paramètres responsables de l'acquisition du fonds géochimique

L'acquisition de la composition chimique d'une eau souterraine est le résultat de l'intervention de plusieurs éléments dont les principaux sont la pluie, le sol, la nature lithologique de l'encaissant, ou encore le temps de séjour. Pour accéder au fonds géochimique, il est donc indispensable de bien identifier ces éléments.

1. LE TERME SOURCE : L'EAU DE PLUIE

La mise en évidence de la fonction d'entrée des pluies est nécessaire pour l'évaluation du fonds géochimique. Une correction par suppression des apports atmosphériques doit en effet être faite pour reconstituer le fonds géochimique.

1.1. Traces ou impuretés connues dans les eaux de pluie

L'eau de pluie est tout sauf une « sorte d'eau distillée ». En fait, elle contient des aérosols et des poussières, dont certains sont d'origine naturelle, et d'autres d'origine anthropique. L'eau de pluie est un acide faible (présence du gaz carbonique dissous, CO_2), de pH proche de 5 environ, et même souvent moins. La pression partielle en CO_2, qui est responsable d'une part de l'acidité, se situe vers $3,4 .10^{-4}$ bar ($10^{-3,5}$ atm). De plus, les émissions anthropiques peuvent accentuer cette acidité avec l'émission de SO_3, qui conduit à la formation d'acide sulfurique dissous. Par ailleurs les concentrations en métaux lourds peuvent être élevées, toujours en liaison avec les activités humaines : ainsi le plomb peut dépasse les 50 µg/L. Certaines eaux de pluie ne sont donc pas potables. De ce point de vue l'infiltration dans les sols améliore leur qualité, en retenant une part des impuretés.

1.2. PRESENCE D'UNE COMPOSANTE MARINE

Les eaux de pluie contiennent également des traces d'aérosols d'origine marine. Très schématiquement on peut dire que près des côtes atlantiques, les pluies contiennent 0,1 % d'eau de mer et plus, cette proportion diminuant vers l'intérieur des terres.

Influence de la distance à la mer

Le phénomène a bien été mis en évidence, pour l'Europe du Nord, par Jünge (1963). Il en va de même en France, et Lemoine (1975) a imputé à ces influences marines, les chlorinités supérieur à 20 mg/L des nappes de Poitou-Charentes (Jurassique moyen et

supérieur), des calcaires de l'Eocène aquitain, du Crétacé supérieur. Ce fait est confirmé par Meybeck (1984) dans l'étude des eaux superficielles soigneusement choisies en fonction de l'absence d'apports anthropiques.

De 100 mg/l près des côtes (soit environ 3 mmol/L), les concentrations en chlorures baissent en dessous de 3 mg/l (0,1 mmol/L) en altitude dans le Massif central, et même à 0,1 mg/l (0,03 mmol/L) ou moins, au-dessus de 2000 m dans les Alpes. En fait, il y a aussi une influence sensible de l'altitude.

Commune	X Lambert 2E (m)	Y Lambert 2E (m)	Moyenne pondérée (mg/l)	Référence
Fos-sur-mer	673411	1840993	8.2	Vernet (1980)
Luminy	846520	1815248	12.1	Vernet (1980)
Ste Baume	853800	1833291	7.1	Vernet (1980)
Sisteron	888383	1916968	4.3	Vernet (1980)
Cuges-les-pins	873469	1814096	7.3	Vernet (1980)
St Pierre les Aubagne	862548	1815377	9.5	Vernet (1980)
Marseille	848625	1814551	17	Vernet (1980)
Le Merle	822820	1852768	8.4	Vernet (1980)
St Martin de Crau	799788	1851732	8.3	Vernet (1980)
Gardanne	867455	1816188	7.1	Vernet (1980)
Avignon	798638	1885876	2.1	Celle (2000)
Rochefort du gard	789022	1888766	1.2	Celle (2000)
St Marguerite	670200	2075000	0.6	Grosbois (1999)
Fagnières (Chalons-en-Champagne)	748301	2441762	2.5	Dever et al (1990)
Naizin	214600	2344900	7	Com. Pers. H. Pauwels
Florac	700091	1925612	1.2	Com. Pers P. Negrel
M lozere	706091	1931612	0.7	Celle (2000)
Mireval	718484	1835115	19	Petelet (1998)
Guzargues	728077	1859059	3.5	Petelet (1998)
St André	706737	1872759	5.3	Petelet (1998)
Rogues	699324	1877159	2.8	Petelet (1998)
Tours	475100	2267200	2.8	Grosbois (1999)
Montcornet	721257	2523469	2.2	Chery (1993)
Segré	359400	2303700	3.4	Chery (1991)a
Neuvy-Bouin	402300	2186400	3.8	Chery (1991)b
Thonon	921915	2156589	0.6	Com. Pers. M. Dray
Jugon-les-lacs	261511	2392993	2.3 (*)	Chery et al. (2000)

*** : MOYENNE NON PONDEREE**

Tableau 1 : Identification des données ayant servi à l'élaboration de la carte schématique de la répartition des teneurs en chlorures dans les précipitations sur les côtes atlantique et méditerranéenne.

Influence de l'altitude

En effet, on constate une diminution de la chlorinité des pluies, ainsi que des eaux de surface, lorsque celle-ci augmente. Cette pauvreté n'est pas spécifique aux chlorures, mais caractérise aussi d'autres halogènes comme l'iode : (exemple des désordres thyroïdiens créés dans certaines régions de montagnes, par une carence en iode, crétinisme). Cette diminution des concentrations en chlorures, lorsque l'altitude augmente, a été mise clairement en évidence par Meybeck (1984).

Les grandes lignes de la chlorinité des pluies

La décroissance exponentielle des chlorures sur les pourtours atlantique et méditerranéen, est donnée (Figure 1). Il ne s'agit ici que d'une représentation schématique, extrapolée à partir de stations soumises au régime des vents océaniques. Cette représentation est basée sur des teneurs en chlorures moyennes pondérées par les précipitations (Tableau 1).

Deux modes d'analyses sont recoupés sur cette carte :

- l'analyse de la décroissance exponentielle des teneurs en chlorures selon la distance au front océanique (Meybeck, 1984),
- l'utilisation d'un Modèle Numérique de Terrain dans la traduction de courbes de teneur en chlorures avec l'altitude. Deux courbes ont été traduites, l'une constituée par Petelet (1998) et l'autre extrapolée par nos soins.

Un calage des zones démarquées a été réalisé avec les données du Tableau 1, afin de vérifier la cohérence de l'analyse réalisée.

2. L'INFLUENCE DES SOLS

Le passage dans le sols sensu stricto a deux conséquences principales, un rôle de filtre, et une modification de la proportion des gaz dissous. Ce point est très important pour le devenir des eaux et pour leur interaction avec la matrice solide de la zone non saturée, et des aquifères.

2.1. LE ROLE DE FILTRE DES SOLS

Il est double :

- d'un point de vue physique, il existe une rétention des poussières ou particules en suspension dans les gouttes de pluie ; le sol agit donc dans ce cas comme un filtre,

- d'un point de vue physico-chimique, se produit une sorption des métaux lourds comme le plomb, qui améliore la qualité de l'eau. Il s'agit là encore d'un rôle de filtre, mais au sens électrostatique cette fois.

Ce rôle de filtre est suffisamment important pour que les sols soient identifiés comme de véritables accumulateurs naturels des pollutions (pouvoir autoépurateur du sol), et pour que des études évaluent les risques potentiels de l'accroissement en métaux lourds qui en résulte.

2.2. La modification des caractéristiques chimiques des eaux liées aux gaz dissous

Les pluies contiennent déjà originellement du CO_2 qui induit une légère acidité initiale des eaux. Ce caractère acide est accentué lors du passage dans le sol, conséquence de la dégradation de la matière organique et de la respiration des plantes. En effet la destruction biologique de celle-ci (schématiquement symbolisée par la formule simplifiée CH_2O), s'écrit :

en milieu oxygéné : $CH_2O + O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O$

en l'absence d'oxygène (dégradation anaérobie), dans de conditions de milieux confinés, à l'abri de l'air, exemple des zones hydromorphes, marécages, etc) :

$2\ CH_2O \rightarrow CH_4 + CO_2$ avec production de méthane.

Dans les deux cas il se forme donc du CO_2, qui réagit avec l'eau en donnant des protons H^+ donc de l'acidité.

La dégradation des matières organiques ne se fait pas seulement dans les sols au sens des pédologues, mais dans tous les horizons qui en contiennent, c'est-à-dire probablement aussi dans la zone non saturée et dans les aquifères, avec une ampleur moindre. Les caractéristiques en gaz dissous des eaux plaident plutôt pour une signature acquise au niveau des sols, voire de la zone non saturée.

Les valeurs obtenues dans les aquifères peu profonds sont systématiquement inférieures à celle de l'atmosphère pour l'oxygène, et pour le CO_2, systématiquement supérieures. Le processus de dégradation de la matière organique cité ci-dessus peut justifier de telles pressions. Ce processus se déroule principalement dans les sols et dans la zone non saturée. Dans les aquifères, le processus est plus rare, en raison des faibles concentrations en carbone organique dissous mesurées dans les nappes peu profondes. Elles sont de l'ordre de quelques mg/L. Il est clair que ce n'est pas la dégradation de cette quantité relativement faible, qui peut conduire à des pressions partielles en CO_2 telles que les bicarbonates atteignent plusieurs dizaines de mg/L.

3. LE CONTEXTE GEOLOGIQUE

Les caractéristiques géologiques de l'aquifère influencent de façon déterminante le fonds géochimique. Différents aspects géologiques doivent être considérés :

- **La nature lithologique du réservoir** : les interactions eau – roche donnent à l'eau l'essentiel de ses caractéristiques chimiques. Il faudra non seulement considérer la nature de la roche (carbonate, grès, socle,...) mais aussi la solubilité des minéraux. Ce paramètre sera d'ailleurs un point clé dans l'ensemble de l'étude.

- **La géométrie de l'aquifère** : selon la configuration de l'aquifère (libre, captif, profond, etc...) les caractéristiques chimiques de l'eau évoluent. Ainsi, les eaux les plus profondes sont susceptibles d'être les plus minéralisées. Quand à l'aspect libre ou captif de la nappe, il induit une modification des conditions d'oxydoréduction du milieu et donc de la composition chimique. Cet élément est développé dans le volume 4.

4. LE TEMPS DE SEJOUR

Ce paramètre influence de façon significative la chimie des grands système aquifères. D'une façon générale, les nappes les plus anciennes (et bien souvent les plus profondes) sont les plus minéralisées. L'estimation du temps de séjour peut être réalisée grâce à des isotopes radioactifs tels le tritium ^{3}H pour des eaux relativement récentes ou encore le ^{14}C pour des eaux plus anciennes (cf. annexe 3).

L'estimation du temps de séjour d'une eau dans un réservoir est un élément intéressant, mais il reste difficile d'évaluer quantitativement son influence sur le fonds géochimique.

5. LES PROCESSUS SUSCEPTIBLES DE MODIFIER LE FONDS GEOCHIMIQUE

Des mécanismes, totalement indépendant de la nature même de l'aquifère, peuvent venir compliquer l'acquisition du fonds géochimique d'une nappe. Ces processus sont :

- La drainance : dans le cas, très répandu, de systèmes semi-captifs, l'existence d'échange d'eau avec les aquifères voisins modifie la composition chimique de la nappe.
- L'existence d'un biseau salé : pour les aquifères profonds ou côtiers.
- Le phénomène de « Drainage acide » : il s'agit d'un phénomène naturel lié à l'abandon des carrières et des mines.

Ces processus font l'objet du volume 4.

ANNEXE 7

Synthèse sur les mécanismes d'acquisition de la chimie des eaux

L'acquisition de la chimie des eaux peut se représenter de façon très simple en 4 phases successives :

- phase 1 : eau de pluie dont le pH (en milieu non pollué) est déterminé par la pression partielle atmosphérique en CO2,
- phase 2 : augmentation de cette pression partielle en CO2 lors de l'infiltration dans le sol et dans la zone non saturée (ZNS),
- phase 3 : interaction progressive avec la matrice des aquifères,
- phase 4 : saturation éventuelle des eaux par rapport à une ou plusieurs phases minérales.

Dans ses grandes lignes, cette évolution peut se *schématiser* également de façon très simple, au moyen d'un diagramme pH – logarithme des bicarbonates (ou de l'alcalinité). Le principe est donné sur la figure 25. En effet :

- **en phase 1**, le point représentatif des eaux de pluie est parfaitement défini dans un diagramme $\log(HCO_3)$ - pH. En effet, en l'absence d'autre source d'acidité que le CO_2 atmosphérique, les concentrations en H^+ et en bicarbonates sont théoriquement égales, à cause de la balance électrique de l'équilibre carbonique :

$$CO_{2(gaz)} + H_2O \Leftrightarrow HCO_3^- + H^+$$

et donc $\log (HCO_3^-) = \log(H^+) = -$ pH (par définition). La valeur numérique de ces deux paramètres se déduit des logarithmes de la pCO_2, (soit –3,5 dans l'atmosphère) et de la constante d'équilibre de l'équilibre ci-dessus (soit –7,7 à 11 °C). Ainsi :

$$\log (H^+) + \log(HCO_3^-) - \log(CO2) = -7,7$$

donc, avec $\log(HCO_3^-) = -pH$:

$$-\ 2\ pH = (-7,7-3,5)$$

et

$$pH = 5,65$$

Il s'agit là d'une approche théorique. En effet dans la réalité, les eaux de pluies sont plus acides, ce qui peut s'expliquer en partie par la présence d'acides organiques : ce point a été évoqué par Bourrié (1976).

- **en phase 2**, le point correspondant est parfaitement défini pour les mêmes raisons, mais avec par exemple une $pCO_2 = 10^{-1}$ soit $\log(pCO_2) = -1$, on a alors les coordonnées suivantes dans le diagramme :

$$\log (HCO3-) = - pH = ½(-7,7 - 1) = - 4,35.$$

- **en phase 3**, que la matrice soit carbonatée ou siliocoalumineuse, il y a dans les deux cas production de bicarbonates pour réaliser l'équilibre électrique des ions passant en solution dans l'eau ; par exemple pour le calcium :

  - Ca de calcaires $CaCO_3 + CO_2 + H_2O \Leftrightarrow Ca^{2+} + 2HCO_3^-$

  - Ca de silicates $Ca{=}S + 2\ CO_2 + 2\ H_2O \Leftrightarrow Ca^{2+} + 2HCO_3^- + H_2{=}S$

Les bicarbonates comme l'alcalinité représentent donc la contrepartie anionique des cations mis en solution :

$$\text{Alcalinité} = \Sigma \text{ cations.}$$

Deux cas de figure se présentent :
- l'un à pCO_2 constante, cas des eaux de nappe libre à pCO_2 imposée par la ZNS, système ouvert,
- l'autre carbone inorganique CO_2 + bicarbonates, constant, cas d'une évolution en système fermé, cas des nappes captives.

Système ouvert et pCO_2 constante (nappes libres):
D'après l'équilibre carbonique $(HCO_3^-).(H^+)/pCO2 =$ constante, et donc

$$\log(HCO_3^-) = - \log(H^+) = pH$$

et les points représentatifs des eaux, sur le diagramme se situent sur une pente log(HCO3)/pH égale à 1,

Système fermé à stock de carbone inorganique imposé (nappes captives):
Si on pose, pour un milieu qui évolue en système fermé, que la concentration initiale en (CO_2 dissous + HCO_3^-) = 1, et par ailleurs si on pose $HCO_3^- = x$, alors CO_2 dissous = 1 – x. De l'équilibre carbonique il vient :

$$(HCO_3^-).(H^+)/(CO_2\text{dissous}) = \text{constante}$$

et
$$\log (HCO_3^-) + \log(H^+) - \log (CO_2\text{dissous}) = \text{constante}$$

soit

$$\log x - pH - \log(1-x) = Cste$$

ou

$$\log x - \log(1-x) = pH + Cste$$

Or, x représente les bicarbonates, c'est-à-dire en première approximation l'alcalinité. La relation ci-dessus peut être illustrée sur un diagramme alcalinité – pH, et donne la courbe théorique montrée § 5.3.2.2.

- enfin, après les phases 1, 2 et 3 décrites ci-dessus, **en phase 4,** la saturation par rapport à la calcite (cas le plus fréquent) se traduit par les équilibres suivants :

$$H_2CO_3 + CaCO_3 \Leftrightarrow Ca^{2+} + 2\,HCO_3^-$$

et

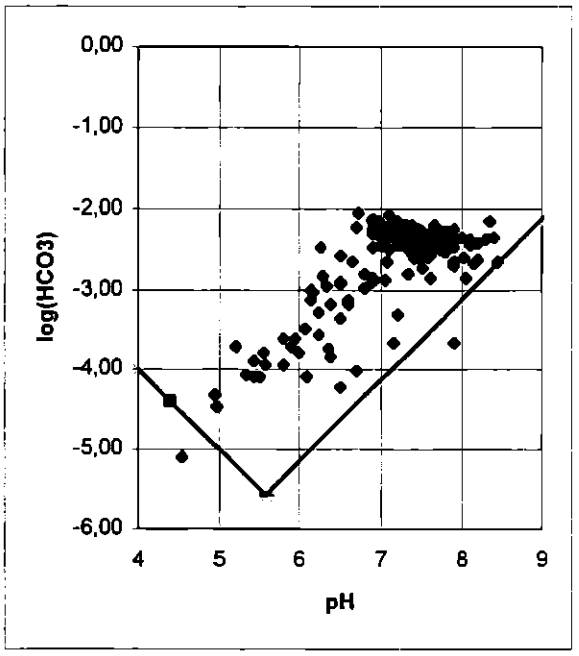
$$H^+ + CaCO_3 \Leftrightarrow Ca^{2+} + HCO_3^-$$

Ces différents phases conduisent au diagramme ci-après (fig.25), obtenu à partir des analyses des bases de données des Agences de l'Eau :

- le point représentatif des eaux de pluie a été évidemment rajouté (il ne figure pas dans la base en question),
- l'acquisition de CO_2 au passage dans la Zone Non Saturée (ZNS) se traduit par une augmentation des bicarbonates et par un décalage des points vers le haut et la gauche, par rapport à la droite qui représente l'équilibre avec le CO_2 atmosphérique,
- l'allongement des points suivant une diagonale traduit l'échange entre cations et H^+, soit une augmentation du pH,
- les points groupés situés en haut et à droite du diagramme correspondent aux aquifères calcaires, saturés par rapport à la calcite, certains points correspondent à des aquifères libres, d'autres à des aquifères captifs, d'où un certain étalement du semis de points pour les pH élevés.

Globalement, les points à pH < 7 représentent pour l'essentiel des eaux de socle, ainsi que les eaux des grès du Trias de Lorraine (nappe libre). Les points en haut à droite (pH > 7) correspondent aux calcaires, mais aussi à l'aquifère captif des grès du trias inférieur.

Remarque : les considérations développées ci-dessus sont d'ordre théorique, mais elles permettent bien de comprendre des diagrammes comme celui de la Figure 1. Dans la pratique les choses sont sans doute un peu plus compliquée, avec l'intervention d'acides organiques. Ce point a été invoqué par Bourrié (1976) ; toutefois le schéma ci-dessus ne correspond pas exactement à aucun des six hypothèses examinée, pour calculer le bilan de l'altération et évaluer le rôle l'hydrolyse des roches. Le même auteur a montré toutefois que c'est bien le CO_2 qui est la principale source d'acidité, ce qui conforte le modèle développé ci-dessus.



Remarques et commentaires :

Le point situé le plus en bas représente les eaux de pluie. Les points à pH < 7 représentent pour l'essentiel des eaux de socle, ainsi que les eaux des grès du Trias de Lorraine (nappe libre). Les points en haut à droite (pH > 7) correspondent aux calcaires, mais aussi à l'aquifère captif des grès du trias inférieur.

Figure 1 : Diagramme bicarbonates – pH établi avec les données des fichiers des agences de l'Eau pour des points d'eau sans apport anthropique (NO_3 < 10 mg/l).

DOCUMENT PUBLIC

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

Volume 2 : Synthèse des connaissances sur les éléments majeurs

Etude réalisée dans le cadre des opérations de Service public du BRGM 00EAU318
Convention BRGM/MATE 013/01

A. Blum, L. Chery, J. Barbier, D. Baudry, E. Petelet-Giraud
avec la collaboration de
N. Ruppert, J-J. Seguin, P. Vigouroux

Août 2002
BRGM/RP-51549-FR

BRGM

Mots clés : fonds géochimique, qualité des eaux souterraines, géochimie, éléments traces, éléments majeurs, Aquifère du Jurassique, Lot-et-Garonne, Dordogne, Coirons.

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

Blum A., Chery L., Barbier J., Baudry D., Petelet-Giraud E. (2002) – Contribution à la caractérisation des états de référence géochimique des eaux souterraines. Outils et méthodologie. Rapport final, Rapport BRGM RP-51549-FR, 5 volumes.

© BRGM, 2002, ce document ne peut être reproduit en totalité ou en partie sans l'autorisation expresse du Ministère de l'Ecologie et du Développement Durable, Direction de l'Eau et du BRGM.

Sommaire

Introduction 7

1. Généralités 9

1.1. Rappel sur les teneurs en éléments majeurs généra-lement rencontrées dans les eaux souterraines 9
1.1.1. Calcium 9
1.1.2. Magnésium 11
1.1.3. Sodium 12
1.1.4. Potassium 13
1.1.5. Bicarbonates 13
1.1.6. Chlorures 13
1.1.7. Sulfates 16
1.1.8. Silice 16
1.1.9. Nitrates 17
1.2. exemples de concentrations par type lithologique 18
1.2.1. Les aquifères calcaires 19
1.2.2. Les grands aquifères sableux ou gréseux 21
1.2.3. Les terrains cristallins à porosité de fissures 26
1.3. Les données issues des eaux superficielles en tête de bassin hydrographique 29
1.3.1. Relation entre conductivité et type de roche du bassin versant 30
1.3.2. Relation entre pH et type de roche du bassin versant 31
1.3.3. Relation entre calcium et type de roche du bassin versant 34
1.3.4. Caractéristiques des eaux de surface drainant différents types de roches 38
1.3.5. Conclusions 38

2. Les compléments de l'étude statistique 41

2.1. Les données prises en compte 41
2.1.1. Généralités 41
2.1.2. Hiérarchisation des aquifères et de leurs caractères chimiques 43
2.1.3. L'origine des données 44
2.1.4. La mise en forme et la sélection des données 47
2.2. Principaux résultats des applications statistiques 51
2.2.1. Statistiques descriptives 51
2.2.2. Présentation par histogrammes 56
2.3. Conclusions de l'étude statistique 57
2.3.1. Synthèse sur les niveaux de référence géochimique des aquifères 57
2.3.2. Les données 58
2.3.3. Les résultats 59

Annexe 61

Liste des illustrations

Figures

Figure 1 : carte schématique des teneurs en chlorures dans les précipitations sur les côtes atlantique et méditerranéenne. 15
Figure 2 : le cycle de l'azote. 18
Figure 3 : Relation calcium – bicarbonates dans les eaux des aquifères libres 20
Figure 4 : Diagramme alcalinité – pH pour les grès du Trias inférieur de Lorraine (partie libre) (données de l'Agence Rhin-Meuse). 22
Figure 5 : Diagramme alcalinité – pH pour les eaux de l'Albien, dans sa partie sud-est non calcaire. D'après les données de Raoult (1999) et de l'AESN 24
Figure 6 : Positionnement des eaux dans les lithologies granites (ou gneiss), schistes, et basaltes, dans un diagramme alcalinité – pH (en comparaison avec quelques points représentatifs de calcaires). 27
Figure 7 : Variations du pH et de la conductivité dans les eaux de drainage de différents types de roches (conductivité en µS/cm à 25°C) 33
Figure 8 : Evolution du calcium en fonction de la somme des cations libérés par l'altération, dans les eaux superficielles (Meybeck, 1984). 35
Figure 9 : Carte géologique simplifiée du bassin de l'Hérault (Petelet, 1998) 36
Figure 10 : Evolution du calcium en fonction de la somme des cations libérés par l'altération, et rapports Mg/Na et Ca/Na dans les eaux superficielles du bassin de l'Hérault (Petelet, 1998). 37
Figure 11 : exemple de corrélation nitrates – chlorures 42
Figure 12 : Carte de répartition des points d'observation initiaux disponibles pour l'analyse statistique 46
Figure 13 : Exemple de répartition du pH dans les eaux associées à la lithologie calcaire, en milieu captif et à plus de 100 km de la côte. Loi de répartition normale. 56
Figure 14 : Exemple de répartition du Mg dans les eaux associées à la lithologie calcaire, en milieu captif et à plus de 100 km de la côte. Loi de répartition log-normale. 57
Figure 15 : ACP. Cercle des variables . Plans des axes F1-F2, F2-F3, F3-F4, F4-F5 ... 64
Figure 16 : AFD. Cercles des corrélations, axes 1-2, 2-3, 3-4, 4-5 71
Figure 17 : relation pH – conductivité et lithologie pour les points d'observation des eaux souterraines sélectionnés pour l'analyse statistique. 74
Figure 18 : Evolution du calcium avec la somme des cations dans les points d'observation d'eaux souterraines (données utilisées dans l'analyse statistique)... 75
Figure 19 : Représentation graphique de la somme des cations et des rapports Ca/Mg, Ca/Na et SiO2/E cations par type lithologique pour les eaux souterraines utilisées dans l'étude statistique. 77

Tableaux

Tableau 1 : Abondances moyennes à l'échelle mondiale en éléments toxiques, indésirables, et majeurs dans les principaux types de roche (en ppm ou mg/Kg). D'après Horn et Adams (1966) dans Hem (1985) 10
Tableau 2 : médianes des concentrations dans l'aquifère du Cénomanien de Touraine. D'après Bosch, 1982. 26
Tableau 3 : Relation conductivité - type de roche du bassin versant pour des eaux superficielles (Meybeck, 1984). 31
Tableau 4 : Relation pH - type de roche du bassin versant pour des eaux superficielles (Meybeck, 1984). 32
Tableau 5 : Composition chimique moyenne des eaux de surface drainant les principales catégories de roches (Meybeck, 1984). 39
Tableau 6 : répartition des données utilisées pour l'étude statistique 45
Tableau 7 : répartition des données sélectionnées pour l'analyse statistique 48
Tableau 8 : Unités choisies pour les différentes variables. 49
Tableau 9 : codage des données utilisées pour l'analyse statistique 50
Tableau 10 : statistiques élémentaires pour les éléments majeurs par type de lithologie et de contexte associé. Teneurs en mg/L. 55
Tableau 11 : Composition chimique moyenne des eaux souterraines utilisées pour l'étude statistique pour les principales lithologies d'aquifères associées. 58
Tableau 12 : Matrice de corrélation généralisée 62
Tableau 13 : ACP. Coefficients de corrélations « facteurs – variables » 62
Tableau 14 : ACP. Interprétation cartographique des facteurs. 66
Tableau 15 : AFC . Interprétations modalités – lithologies 67
Tableau 16 : CAH. Représentativité du niveau d'agrégation et parenté des classes 68
Tableau 17 : Localisation sur les facteurs de l'ACP des classes de la CAH. 68
Tableau 18 : Statistiques élémentaires sur les groupes de classes définis par la CAH. 69
Tableau 19 : AFD. Corrélation facteurs - variables 70
Tableau 20 : AFD. Situation des groupes discriminés 70
Tableau 21 : Relation pH- type de lithologie associée aux points d'observation d'eau souterraines sélectionnés pour l'analyse statistique. 73
Tableau 22 : Composition chimique moyenne des eaux souterraines utilisées pour l'étude statistique pour les principales lithologies d'aquifères associées. 76

Introduction

La première phase de l'étude consacrée au fonds géochimique (Barbier *et al.*, 2001) était principalement dédiée aux éléments majeurs. Il s'agissait, à partir de données bibliographiques mais aussi statistiques, de trouver une corrélation entre le type lithologique des aquifères et la composition chimique des eaux.

Le présent volume rassemble les résultats de cette phase de l'étude en commençant par les résultats de l'approche bibliographique. On y trouvera ainsi un rappel, par élément, des sources et des concentrations généralement observées dans chaque type de lithologie. Des exemples d'analyses chimiques choisis dans différents contextes lithologiques français illustrent ces informations.

Enfin, une deuxième partie sera consacrée à la présentation des principaux résultats de l'étude statistique à l'issue de laquelle une typologie des eaux en fonction du type lithologique du réservoir a été définie. Ces résultats complètent les données présentées dans la première partie, et en raison du manque de représentativité des échantillons, les typologies obtenues ne prétendent pas être les niveaux de référence géochimique des aquifères français, bien qu'ils en donnent un ordre de grandeur. Ces résultats devraient être prochainement repris en exploitant des données plus nombreuses et plus représentatives de la diversité géologique de notre territoire, à partir notamment de l'ensemble des données du RNES (Réseau National de connaissance des Eaux Souterraines) et des réseaux patrimoniaux de Bassin et des colléctivités locales.

1. Généralités

Après un rappel par élément des concentrations les plus souvent mesurées dans les eaux souterraines, le chapitre suivant rassemble des exemples d'analyses chimiques d'eau issues de quelques grands systèmes aquifères français. Ces exemples sont organisés en fonction de leur nature lithologique. Enfin, une troisième partie sera consacrée aux données issues des eaux superficielles en tête de bassin hydrographique. Ces données peuvent en effet refléter la composition chimique des eaux souterraines. C'est pourquoi l'étude, très complète, de Meybeck (1984), sur la relation entre composition chimique des eaux et lithologie sera exposée.

1.1. RAPPEL SUR LES TENEURS EN ELEMENTS MAJEURS GENERALEMENT RENCONTREES DANS LES EAUX SOUTERRAINES

1.1.1. Calcium

Les sources minérales de calcium

Le calcium est, comme le souligne le Tableau 1, l'élément de prédilection des roches carbonatées. Il est également relativement abondant dans certaines roches ignées.

Concentration dans les eaux souterraines

La concentration en calcium dans les eaux souterraines est contrôlée par la solubilité de certains minéraux comme les minéraux carbonatés (calcite, dolomite,...), le gypse, les alumino-silicates ou encore les silicates. Dans les eaux naturelles, la forme prédominante du calcium est l'ion Ca^{2+}.

Le calcium est donc présent dans tous les types de lithologie, mais il prédomine dans les aquifères carbonatés (calcaires et craies). Dans de tels contextes, la teneur en calcium est de l'ordre d'une centaine de mg/L.

Le calcium est également très abondant dans les aquifères gypsifères. Sa concentration peut alors atteindre facilement quelques centaines de mg/L. Hem (1985) cite ainsi une source contenant 636 mg/L de calcium dans une formation de gypse du Nouveau-Mexique. Dans ce type de système où l'eau est en équilibre avec le gypse, la concentration en calcium diminue lorsque la concentration en sulfates augmente conformément à l'équilibre suivant (Sillen et Martell, 1964, dans Hem, 1985) :

$$[Ca^{2+}][SO_4^{2-}]=10^{-4.625}$$

Les échanges de cations avec la matrice rocheuse contrôlent également la teneur en calcium dans les eaux souterraines. C'est ainsi que dans les aquifères où le temps de séjour de l'eau est long et où la teneur en gaz carbonique est faible (eau peu agressive), il faut s'attendre à observer une diminution de la teneur en calcium. Ce cas de figure se rencontre fréquemment dans les nappes captives.

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

Tableau 1 : Abondances moyennes à l'échelle mondiale en éléments toxiques, indésirables, et majeurs dans les principaux types de roche (en ppm ou mg/Kg). D'après Horn et Adams (1966) dans Hem (1985)

1.1.2. Magnésium

Les sources de magnésium

Les sources minérales de magnésium sont les suivantes (Tableau 1) :

- roches ignées (minéraux ferromagnésiens comme l'olivine, le pyroxène, l'amphibole, et les micas noirs)
- roches d'altération (chlorite, serpentine)
- roches sédimentaires : le magnésium est souvent présent dans les carbonates où il forme des minéraux comme la dolomite (Ca, Mg)$CaCO_3$ ou encore la magnésite $MgCO_3$. On le rencontre également dans certains sels comme l'epsomite ($MgSO_4,7H_2O$).

Rappel sur les caractéristiques chimiques du magnésium

D'un point de vu chimique, le magnésium s'apparente au calcium. Son comportement sera donc sensiblement identique, bien que sa petite taille lui permette d'être présent dans d'autres minéraux. Les minéraux magnésiens sont d'autre part moins solubles que les minéraux contenant du calcium.

Dans les eaux naturelles, la forme dissoute Mg^{2+} est prédominante.

Concentration dans les eaux souterraines

Dans les aquifères carbonatés, la concentration en magnésium est bien évidemment contrôlée par les équilibres avec les minéraux carbonatés. Mais ceux-ci sont ici plus complexes qu'avec la calcite. Il existe en effet différentes formes de carbonates magnésiens dont certains se dissolvent de façon irréversible. Le magnésium reste cependant un élément prédominant dans les eaux drainant des aquifères contenant des carbonates magnésiens comme la dolomie. Dans ce type de contexte, les concentrations sont généralement de l'ordre de quelques dizaines de mg/L voir plus.

Les aquifères évaporitiques riches en minéraux magnésiens peuvent contenir de fortes teneurs en magnésium (quelques centaines de mg/L à quelques g/L).

Les échanges cationiques sont, comme pour le calcium, un facteur important de contrôle de la teneur en magnésium dans les eaux naturelles. L'ion Mg^{2+} peut ainsi être adsorbé sur des minéraux argileux et sur d'autres surfaces minérales présentant un site d'échange.

Dans les roches ignées et les roches d'altération, la mise en solution du magnésium est plus difficile que dans les roches carbonatées. C'est pourquoi les concentrations dans les eaux circulant à travers ce type de lithologie sont généralement plus faibles (quelques mg/L à quelques dizaines de mg/L).

1.1.3. Sodium

Les sources de sodium

Le sodium est principalement représenté dans les roches ignées (Tableau 1), et plus précisément dans certains minéraux comme les feldspaths (albite $NaAlSi_3O_8$ par exemple). Dans les roches sédimentaires, il est moins abondant mais les minéraux auxquels il s'incorpore peuvent être très solubles (halite NaCl par exemple).

Concentration dans les eaux souterraines

Dans les eaux naturelles, le sodium est essentiellement présent sous la forme ionique Na^+. Sa concentration dans les eaux naturelles est très variable : de moins de 1 mg/L dans certaines eaux de pluie à plus de 100 000 mg/L dans des saumures associées à des dépôts évaporitiques (Hem, 1985).

Le bicarbonate de sodium est l'un des sels de sodium les moins solubles. La halite NaCl est en revanche très soluble.

Comme pour le calcium et le magnésium, les échanges cationiques peuvent influencer la concentration en sodium.

Les plus fortes concentrations en sodium sont attendues dans les aquifères contenant des formations de sels tels la halite (jusqu'à quelques g/L). Les analyses réalisées dans l'aquifère du Jurassique en Lot-et-Garonne (cf. volume 5) présentent des teneurs atteignant 250 mg/L de sodium. Cette valeur est directement liée à la dissolution de halite. Cet exemple traduit également l'importance du temps de séjour de l'eau sur le contrôle de la teneur en sodium. En effet, plus une eau a circulé longtemps à travers un aquifère, plus elle s'enrichit en sodium. Le sodium constitue ainsi un marqueur des interactions eau-roche.

Le sodium est également relativement abondant dans certaines eaux drainant des roches volcaniques. Hem (1985) reporte ainsi une concentration de 40 mg/L dans des formations rhyolitiques. Cette concentration traduit la dissolution de l'albite. Les teneurs mesurées dans les sources du Massif basaltique des Coirons pour l'application aux zones de test (cf. volume 5) illustrent également l'importance de l'ion sodium par rapport aux autres éléments dans ce type de système.

D'après Hem (1985), les forages traversant des niveaux argileux peuvent être très concentrés en sodium. Il cite ainsi une concentration de 279 mg/L dans un forage du Nouveau-Mexique traversant de telles formations.

Enfin, dans les aquifères sableux, le sodium est généralement assez abondant (quelques dizaines à quelques centaines de mg/L).

1.1.4. Potassium

Les sources minérales de potassium

Le potassium est principalement présent dans les roches ignées et dans les argiles (Tableau 1). Dans les roches silicatées, on le trouve essentiellement sous forme d'orthose $KAlSi_3O_8$, de micas et de feldspathoïdes comme la leucite $KAlSi_2O_6$. Dans les roches sédimentaires, et en particulier dans les grès, on le rencontre sous forme de minéraux ayant résisté à l'altération (feldspaths, micas, ou illite par exemple). Il est également un élément majeur de certains dépôts évaporitiques très solubles comme la potasse KCl.

Concentration dans les eaux souterraines

Malgré son abondance, le potassium est généralement peu concentré dans les eaux naturelles. Dans les minéraux argileux, cette particularité s'explique par la difficulté de mobilisation de l'ion K^+.

D'après Hem (1985), la concentration en potassium pourrait être influencée par des facteurs biologiques comme les végétaux qui constituent une source non négligeable de potassium.

Dans les eaux souterraines, la concentration en potassium ne dépasse généralement pas 10 mg/L. De plus fortes teneurs peuvent cependant être observées dans des eaux ayant traversé des formations évaporitiques comme la potasse.

1.1.5. Bicarbonate

Les bicarbonates ont pour origine la dissolution des minéraux carbonatés et l'action combinée du CO_2 des eaux météoriques et du sol.

C'est donc dans les aquifères carbonatés (calcaires et craies) riches en gaz carbonique que l'ion HCO_3^- prédominera. Les teneurs les plus souvent observées dans ce type de lithologie sont de quelques centaines de mg/L.

Pour plus de détails sur les équilibres calco-carboniques, on pourra se reporter à l'annexe 7 du volume 1.

1.1.6. Chlorure

Les sources de chlorure

Les teneurs en chlorure dans les roches sont nettement inférieures aux teneurs observées pour les éléments précédents (Tableau 1).

Dans les roches ignées, la présence de chlore est principalement liée à la sodalite $Na_8[Cl_2(AlSiO_4)_6]$ et à la phospho-apatite. Mais généralement, le chlore ne constitue pas, dans les roches ignées, un élément essentiel des minéraux. Il est plus souvent présent en tant qu'impureté, si bien que les roches ignées ne représentent pas une source importante de chlore pour les eaux qui les traversent.

Dans les roches sédimentaires, et plus particulièrement dans les évaporites, le chlore peut en revanche constituer un élément fondamental de certains minéraux (halite NaCl ou potasse KCl par exemple). Ces formations très solubles sont alors une source importante de chlorures pour les eaux souterraines.

Mais bien souvent la source principale de chlorure est l'apport atmosphérique. Les pluies sont en effet riches en chlorure, surtout à proximité des côtes où les teneurs dépassent 10 mg/L (Figure 1).

Concentration dans les eaux souterraines

L'ion Cl^- prédomine dans les eaux naturelles. Contrairement aux éléments précédemment cités, le chlore participe rarement à des réactions chimiques, si bien que, quelque soit la lithologie, les teneurs en chlorures sont généralement faibles dans les eaux souterraines. En dehors des roches évaporitiques, les chlorures sont considérés comme des éléments mobiles qui ne rentrent que très rarement dans les interactions eau – roche.

Dans les aquifères libres, la concentration en chlorure est directement liée à la teneur en chlorure des précipitations. Les concentrations généralement mesurées dans ces systèmes sont donc de quelques mg/L, et dépendent finalement plus de la distance à la côte que de la lithologie. Dans les nappes captives, de fortes teneurs en chlorure sont à prévoir lorsque la présence de formations évaporitiques riches en chlore comme la halite (quelques centaines de mg/L à quelques g/L) est observée. Les aquifères côtiers sont également susceptibles de contenir de telles quantités de chlorure. Ces concentrations sont alors liées à une invasion marine engendrant un biseau salé (cf. volume 4).

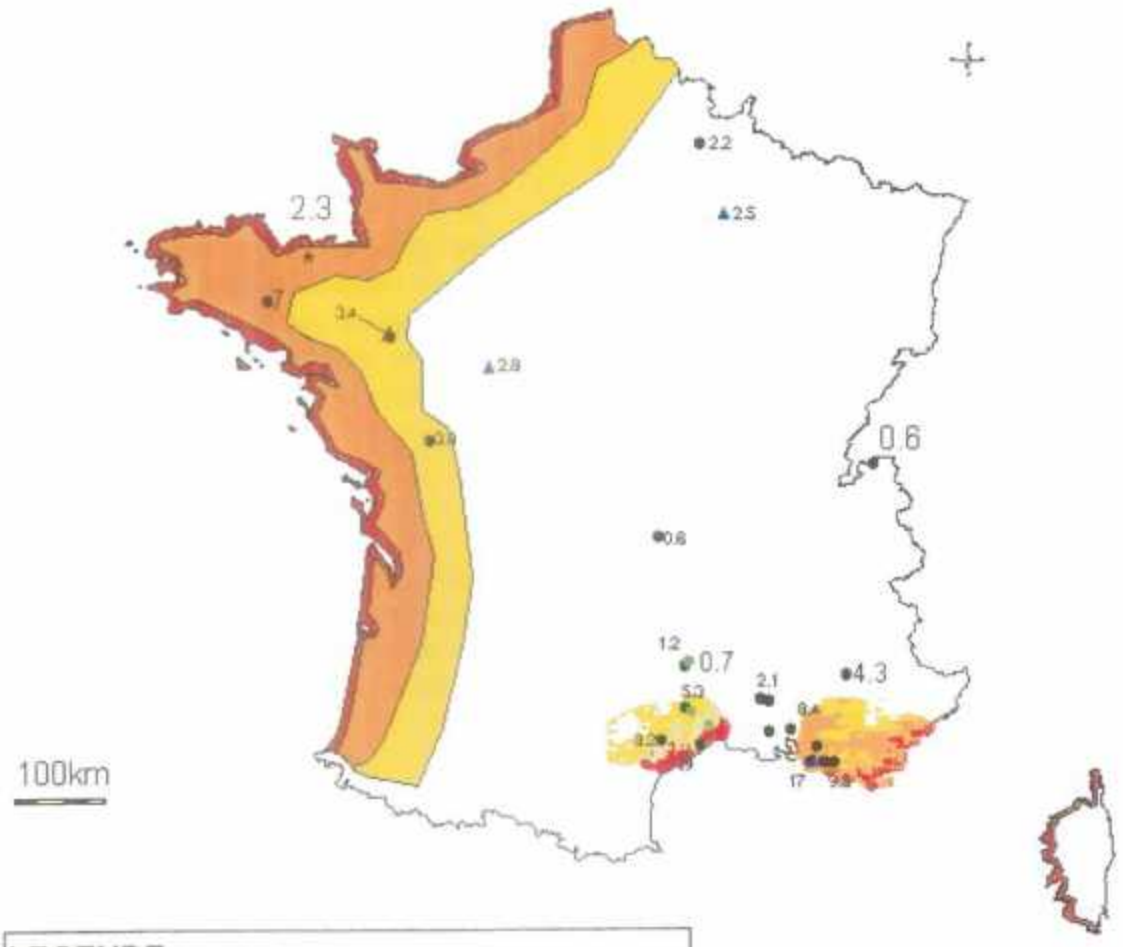


Figure 1 : carte schématique des teneurs en chlorure dans les précipitations sur les côtes atlantique et méditerranéenne.

1.1.7. Sulfate

Les sources de sulfate

Comme le montre le Tableau 1, le soufre est plus abondant dans les roches sédimentaires que dans les roches ignées. Dans les deux types de roches, il est incorporé sous forme réduite à différentes espèces minérales dont la pyrite FeS_2 représente le principal minéral. Il apparaît également sous sa forme oxydée dans certains dépôts évaporitiques comme le gypse ($CaSO_4$, $2H_2O$) ou dans d'autres espèces minérales comme la barytine $BaSO_4$.

Concentration dans les eaux souterraines

L'ion sulfate SO_4^{2-} est la forme oxydante du soufre. Elle prédomine dans les eaux naturelles, et doit sa présence à l'oxydation des minéraux riches en soufre comme la pyrite. Lorsque le milieu est réducteur (nappe captive), le soufre est également représenté par sa forme réduite H_2S. La teneur en sulfates est donc intimement liée aux propriétés redox du milieu.

La présence de sulfate dans l'eau est liée :
- soit à l'oxydation de minéraux riches en soufre, principalement des sulfures primaires ou secondaires (comme la pyrite par exemple). Ces minéraux sont présents dans tous les types de lithologie (calcaires, sables, socle). Les concentrations généralement observées dans ce contexte sont de l'ordre de quelques mg/L à quelques dizaines de mg/L.
- soit au lessivage de formations évaporitiques telles le gypse. Dans ce cas les teneurs en sulfate sont très fortes (quelques centaines de mg/L à quelques g/L).

1.1.8. Silice

Les sources de silice

Le silicium est, après l'oxygène, l'élément le plus abondant de la croûte terrestre (Tableau 1). Il constitue un élément essentiel de nombreux minéraux en particulier dans les roches ignées, les grès, et les argiles (silicates, alumino-silicates). Il est en revanche quasi-inexistant dans les roches carbonatées.

Concentration dans les eaux souterraines

Les minéraux silicatés sont souvent peu altérables si bien que les teneurs mesurées sont relativement faibles (quelques mg/L à 10-20 mg/L). Dans les aquifères carbonatés, les teneurs n'excèdent généralement pas quelques mg/L.

L'ubiquité de la silice n'en fait pas un élément caractéristique d'une lithologie particulière. Son absence des roches carbonatées permet cependant de distinguer les eaux de ces aquifères des eaux issues des autres types lithologiques.

1.1.9. Nitrate

Les sources de nitrate

L'ion nitrate NO_3^- est la forme la plus oxydée de l'azote. Les sources naturelles de nitrate sont principalement les pluies et les interactions avec le sol et la végétation.

Les sources anthropiques de nitrates sont nombreuses et sont essentiellement liées au lessivage des engrais, et aux rejets domestiques et industriels.

Concentration dans les eaux souterraines

Les teneurs en nitrate dans les eaux naturelles dépendent des nombreux processus biogéochimiques qui constituent le cycle de l'azote (Figure 2). A l'état naturel, les concentrations en nitrate dans les eaux souterraines sont faibles (quelques mg/L au maximum). On admet généralement qu'une teneur supérieure à 10 mg/L traduit un apport anthropique.

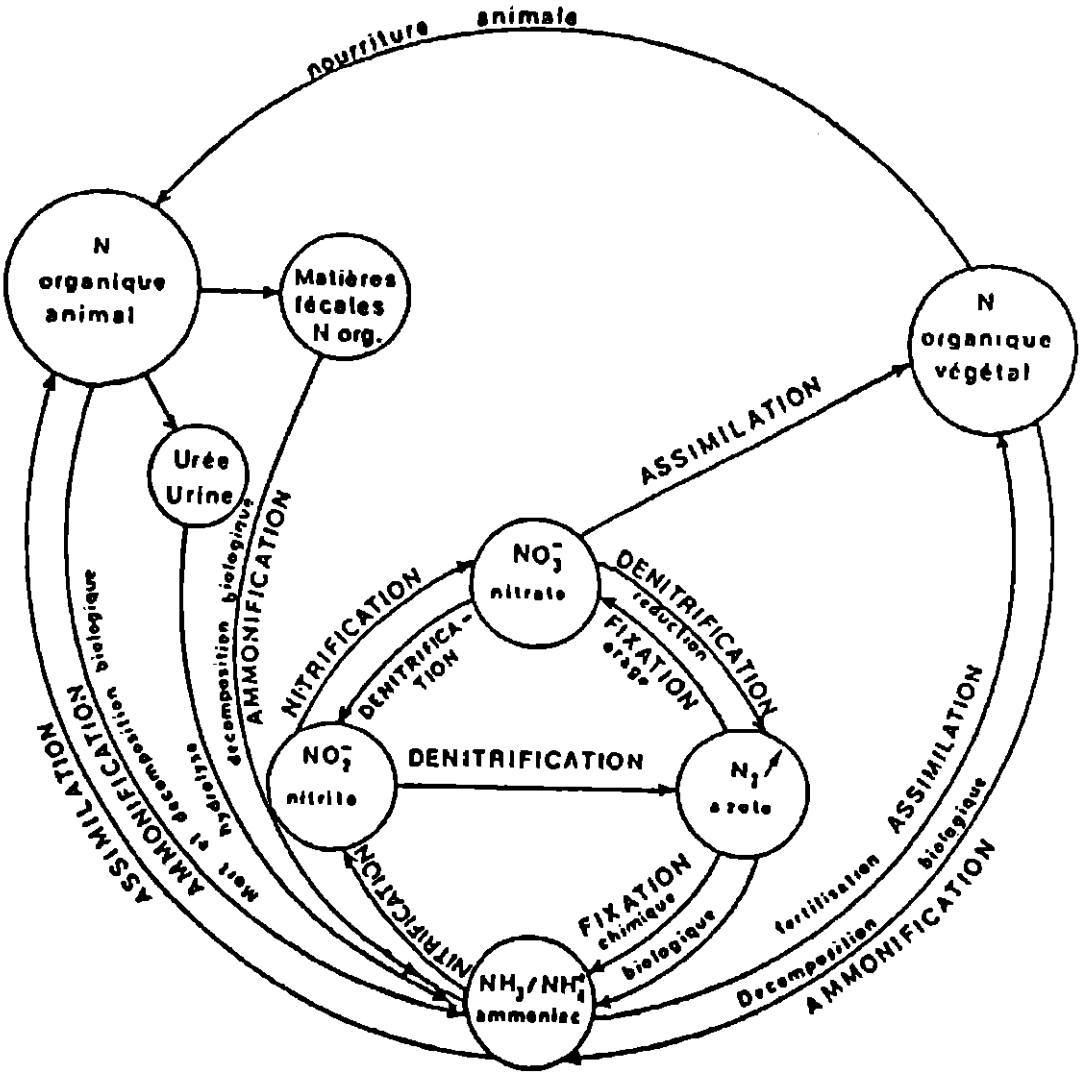


Figure 2 : le cycle de l'azote.

1.2. EXEMPLES DE CONCENTRATIONS PAR TYPE LITHOLOGIQUE

A l'aide d'exemples bibliographiques, le paragraphe suivant donne une illustration des gammes de concentrations en éléments majeurs rencontrées dans les eaux souterraines en fonction de la nature lithologique de l'aquifère.

1.2.1. Les aquifères calcaires

Les aquifères libres

Pour des aquifères libres constitués de craie ou de calcaire, les eaux contenant moins de 10 mg/L de nitrates présentent les caractères suivants (exemple du Bassin Artois-Picardie) :

- pH neutre compris entre 6,9 et 7,7
- rapport HCO_3/Ca (valeurs en mg/L) de l'ordre de 3 (Figure 3).

Ce dernier point n'est pas totalement exact : pour des valeurs en calcium supérieures à 150 mg/L (et, HCO3 > 380 mg/L), les eaux correspondantes sont sulfatées (70 à 240 mg/L), davantage chlorurées (29 à 100 mg/L) que les autres, et plus riches en potassium (4 à 8 mg/L).

Dans les autres cas, c'est-à-dire pour les eaux qui montrent des teneurs en calcium proches de 100 mg/L , les compositions sont assez homogènes, surtout en ce qui concerne le magnésium : les valeurs sont faibles, de l'ordre de 7 à 15 mg/L, ce qui correspond bien à des aquifères calcaires, et non dolomitiques.

Les aquifères karstiques peuvent être assimilés à des aquifères calcaires en milieu libre, dans une première approche. De nombreux travaux ont été réalisés, notamment par Bakalowicz (1970, 1974, 1979), Plagne (1997).

Les aquifères captifs

La base de données de l'Agence Rhin-Meuse contient un exemple relatif à l'aquifère du Dogger sous couverture. Les caractéristiques sont bien celle d'un aquifère captif, donc protégé des eaux d'infiltration oxygénées : traces de fer (0,6 mg/L), absence de nitrates (< 0,1 mg/L), présence d'ammonium NH_4 (0,38 mg/L). Ces caractères se retrouvent dans les eaux de l'Albien captif (cf. plus loin).

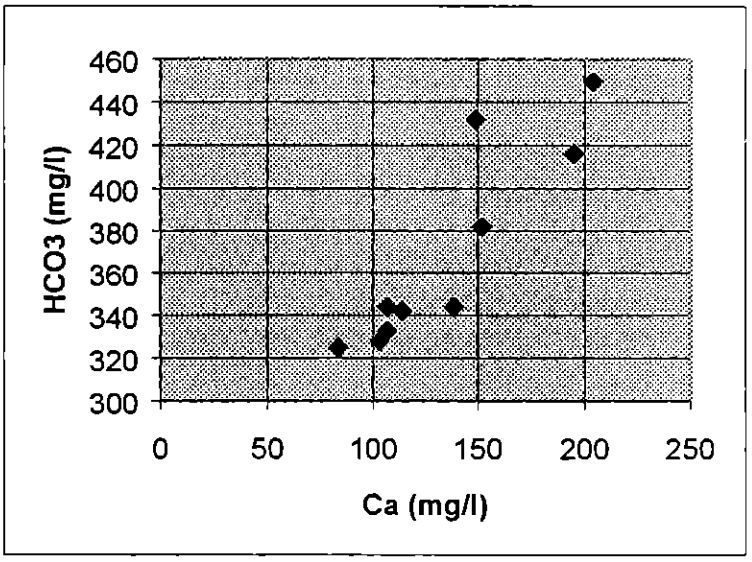


Figure 3 : Relation calcium – bicarbonate dans les eaux des aquifères libres (données du réseau qualité de l'agence Artois-Picardie).

Ces caractéristiques (en particulier, faibles concentrations en nitrate) ont déjà été signalées dans l'étude de Lemoine (1975), pour les nappes du Jurassique moyen et supérieur, mais sans que leur caractère captif ou libre ait été spécifié.

Une étude (Berger *et al.*, 1978) a été dédiée à l'étude du fonds géochimique d'aquifères captifs, censés être non modifiés par les influences anthropiques. Les nappes du calcaire de Beauce et du calcaire de Champigny ont été étudiées, là où elles sont captives (forêt d'Orléans et bordure du Gâtinais dans le premier cas, région de Nemours dans le second) ; seuls les anions ont été analysés. Or, bien que captive, la nappe de Beauce présente des concentrations en nitrate considérées comme élevées : jusqu'à 15 – 25 mg/L. Les dosages des isotopes de l'azote indiquent des valeurs du rapport $^{15}N/^{14}N$ très enrichies, indiquant une origine différente des engrais chimiques. Les eaux sont par ailleurs dépourvues de tritium (en 1982, moins de 1UT). L'un des captages de la nappe du calcaire de Champigny (Desmonts) présente des caractères chimiques similaires à ceux de la nappe de Beauce.

La conclusion avancée par les auteurs est que l'eau originelle, en équilibre avec celle des aquifères, aurait été remplacée par une autre, riche en nitrate. Ce phénomène serait ancien, puisqu'antérieur à 1952, date des premiers essais thermonucléaires atmosphériques.

1.2.2. Les grands aquifères sableux ou gréseux

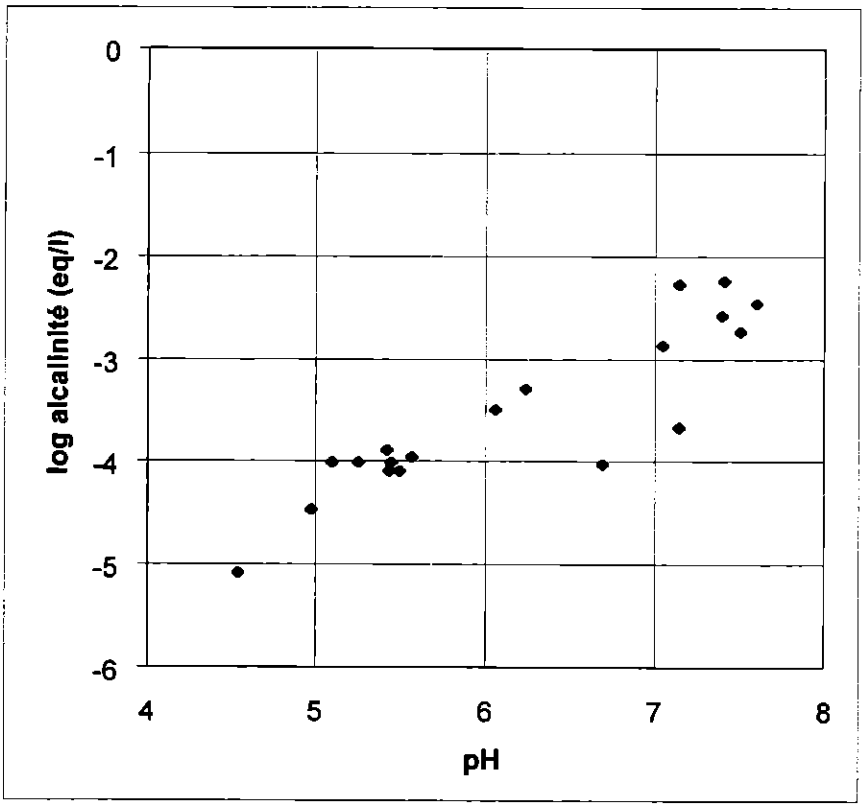
Nous appellerons « grands aquifères » ceux qui ont très souvent une géochimie d'eaux à faible dureté, par opposition aux niveaux sablo-gréseux du Tertiaire de l'Ile-de-France. Ces derniers sont souvent peu épais, les eaux ayant en général la géochimie de terrains calcaires. C'est le résultat de drainances, naturelles ou le plus souvent induites par l'exploitation des aquifères. Il est évident que toutes choses égales par ailleurs, un aquifère puissant risque, moins qu'un aquifère mince, d'avoir sa géochimie affectée par ces phénomènes.

Les aquifères libres

Un bon exemple est celui des grès du Trias inférieur de Lorraine (données de l'Agence Rhin-Meuse). Il est caractéristique d'un milieu « ouvert » : les points représentatifs des eaux, sur un diagramme log(alcalinité) – pH (ou log(HCO3) - pH) (Figure 4) se situent approximativement sur une pente égale à 1. La dispersion observée (l'alignement n'est pas rigoureux) tient à ce que la pression partielle en CO_2 n'est pas rigoureusement constante. Quoiqu'il en soit, l'alcalinité ne tend pas vers une valeur asymptotique lorsque le pH augmente, alors que c'est le cas pour les parties captives des aquifères. On le verra plus loin pour l'Albien (Figure 5), et Soukatchoff-Merien (1985) avait déjà souligné que hors de la zone de recharge de cette nappe des grès du Trias inférieur, la concentration en bicarbonates « ne varie plus beaucoup ».

Le même auteur a remarqué que :

- au niveau de la zone de recharge, le pH des eaux semble lié à celui des eaux de pluie , c'est-à-dire est acide (moins de 5) : c'est bien le cas pour certaines des eaux de la figure 16,
- loin de cette zone les concentrations en magnésium (ainsi qu'en sodium et calcium) croissent lentement au fur et à mesure que l'on s'éloigne de la zone d'alimentation de la nappe.



A la différence d'un aquifère captif, il n'y a pas tendance de l'alcalinité vers une asymptote : les points s'alignent plus ou moins selon une droite, ce qui signifie que la pression partielle en CO_2 est (en première approximation), constante.

Figure 4 : Diagramme alcalinité – pH pour les grès du Trias inférieur de Lorraine (partie libre) (données de l'Agence Rhin-Meuse).

Les aquifères captifs

a) Les sables et grès de l'Albien du Bassin Parisien

La géochimie de l'Albien est connue, entre autres, par deux sources de données différentes, l'une issue du travail de Raoult (1999), l'autre par les données du réseau qualité de l'Agence de l'Eau Seine –Normandie.

Origine des eaux

L'eau de l'Albien semble avoir une origine multiple :

- en région parisienne, elle proviendrait du Néocomien sous-jacent, par drainance ascendante,
- au sud-sud-est de Paris, dans une zone allant de Chartres à Auxerre, elle proviendrait d'une recharge à partir des affleurements de ce secteur ; l'eau est peu alcaline, et sous-saturée par rapport à la calcite,

- à l'est du bassin de Paris, l'eau est à dureté élevée, saturée par rapport à la calcite.

Il est clair en conséquence, que la relation entre la nature d'un aquifère et la chimie des eaux contenue, n'est pas univoque.

Caractéristiques générales

Les données sur le potentiel d'oxydo-réduction (Eh) des eaux ne sont pas connues. Ce potentiel est probablement assez bas, si l'on en juge par les concentrations en fer parfois élevées, par l'absence de nitrates, et la présence fréquente de NH_4 en traces sensibles (de 0,1 à 0,4 mg/L : données de l'Agence Seine-Normandie). Ces derniers points s'expliquent par la protection dont bénéficie l'aquifère, ce qui le met en majeure partie à l'abri des pollutions, mais aussi par la dénitrification en milieu réducteur.

Le pH est variable, proche de 6 près des aires de recharge, et de 7,5 environ pour la partie la plus profonde. Il est remarquable de constater (Figure 5) que la relation entre pH et alcalinité (bicarbonates), est très proche d'une évolution théorique en milieu fermé (clos) : lorsque le pH augmente, l'alcalinité tend vers une valeur limite, asymptotique. C'est probablement là une caractéristique des aquifères captifs, par opposition aux aquifères libres : le principe du calcul de cette évolution en milieu clos, est donné in fine en annexe 7 du rapport principal.

L'origine des éléments dissous

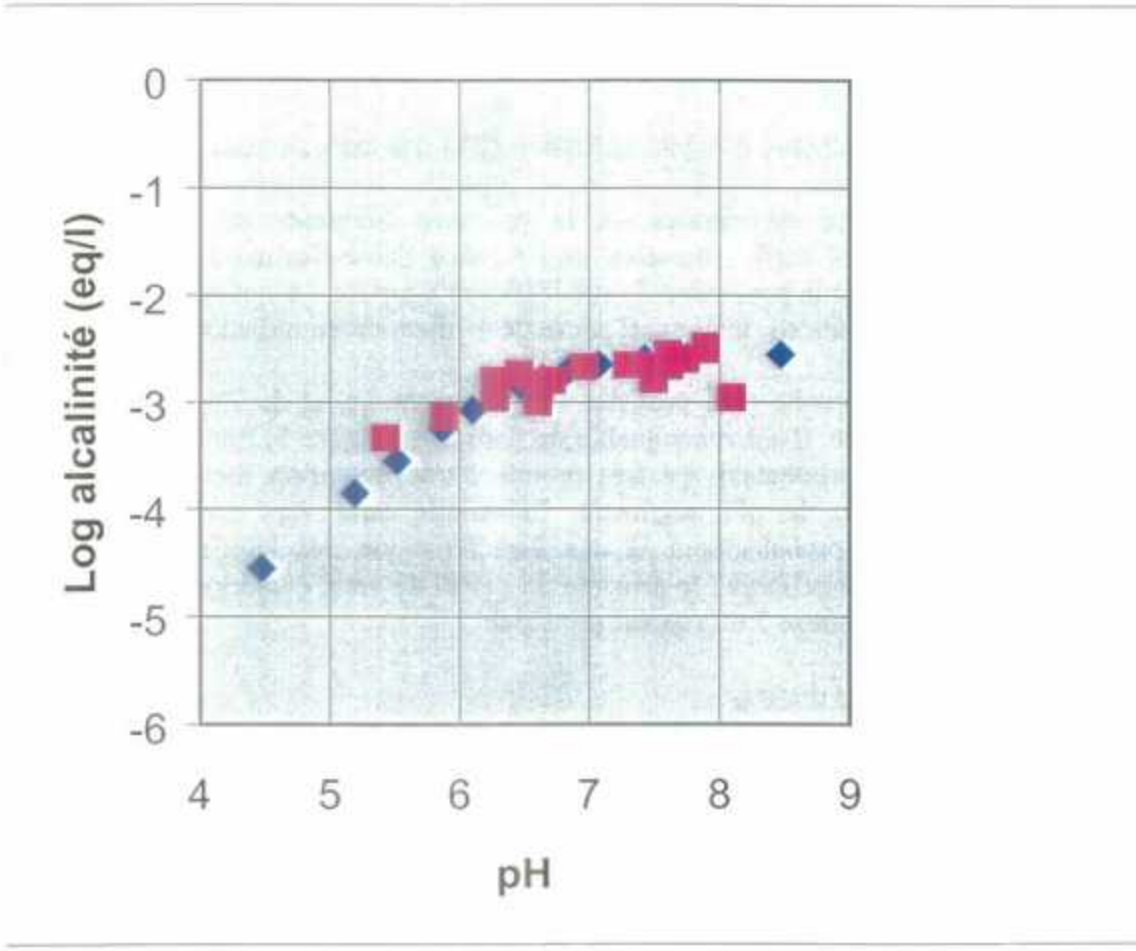
Dans sa partie méridionale, l'aquifère est constitué de sables non calcaires. Le point le plus important est l'évolution progressive de la composition des eaux, à partir des zones de recharge. L'altération des silicates induit une augmentation progressive des concentrations en K, Ca et Mg, ainsi que de celle de l'alcalinité. Par conséquent, même dans une portion de l'aquifère caractérisée par une certaine homogénéité du point de vue minéralogique (absence de carbonates) et du point de vue alimentation (pas de drainance), il n'y a pas une composition unique d'eau.

L'origine de la minéralisation est attribuée, sans plus de précision, à l'altération de silicates. L'examen des éléments mis en solution permet de proposer une hypothèse plus précise. En effet, les eaux de l'Albien contiennent des concentrations non négligeables en K, ainsi que Mg et Fe (sur 10 analyses, 8 donnent de 0,2 à 10 mg/L de fer). Or, l'aquifère est connu pour contenir de la glauconie, minéral potassique et ferrifère de la famille de l'illite, de formule générale

$$(K,Na)_2\ (Fe^{III},Fe^{II},Al,Mg)_4[Si_6](Si,Al)_2O_{20}(OH)_4.$$

La glauconie comme source de fer, avait déjà été proposée par Lemoine (1975) pour les aquifères du Crétacé inférieur et du Cénomanien inférieur. Il est donc très plausible que la lente altération de ce silicate libère plusieurs éléments comme Fe mais aussi K et Mg, ce qui expliquerait l'augmentation progressive des concentrations dans les eaux.

Toutefois, ce mécanisme n'explique pas l'augmentation parallèle des concentrations en Ca, à moins de postuler que la glauconie soit également calcique. Cet élément pourrait provenir de smectites, car l'existence d'interstratifiés illite-smectite est connue, et on pourrait fort bien avoir une association de smectites et de glauconie.



Carrés : *mesures,*
Losanges : points théoriques d'une évolution en milieu fermé, avec une quantité initiale de CO_2 de 2,8 mmol/l (Sillen, 1961 *in* Michard, 1987).

Figure 5 : Diagramme alcalinité – pH pour les eaux de l'Albien, dans sa partie sud-est non calcaire. D'après les données de Raoult (1999) et de l'AESN.

b) Les grès du Trias inférieur de Lorraine

La nappe des grès du Trias inférieur (parties libre et captive) est connue, entre autre, d'une part par les données de l'Agence de l'Eau Rhin-Meuse (18 points de mesure), d'autre part par des cartes de concentrations réalisées par Soukatchoff-Merrien (1985).

Par rapport à la nappe des sables de l'Albien, le pH se situe dans une gamme plus un peu plus élevée mais étroite, entre 7 et 8,1. Pourtant ces eaux sont manifestement d'origines diverses, comme l'indique l'étalement des concentrations en chlorures, de

2 mg/L à 450 mg/L. Dans l'ensemble, les eaux ont un faciès bicarbonaté - calcique, et sont en général saturées par rapport à la calcite et à la dolomite (à deux exceptions près). Compte tenu du niveau variable en Cl et Na, elles sont tantôt chlorurés sodiques, tantôt bicarbonatées calciques. Leur chimie rappellerait donc celle du Keuper, à tendance évaporitique (Trias supérieur) salifère, ou celle des dolomies du Trias moyen, plutôt que celle de grès à proprement parler.

Il pourrait s'agir d'une alimentation par drainance, qui a du reste été envisagée par Soukatchoff-Merrien (1985).

c) Le Cénomanien de Touraine

Cet aquifère a été décrit par Bosch (1982) dans son étude sur le fonds géochimique des aquifères captifs. Il s'agit de sables glauconieux, donc assez semblables à ceux de l'Albien, sur lesquels ils sont transgressifs (et dont ils sont la continuité) vers l'est et le *nord-est*.

Des caractéristiques majeures se dégagent :

- les eaux de l'aquifère sont de composition hétérogène, et se répartissent en deux groupes chimiquement et spatialement bien distincts,
- le premier groupe (au centre de l'aquifère) comprend des eaux à faible concentration en chlorure, sulfate, sodium, fluor ; le rapport isotopique des sulfates $\delta^{34}S$ est nettement négatif ; les eaux plus proches des aires de recharge contiennent de traces de tritium (4-8 UT en 1982), les autres en sont dépourvues (< 1 UT), ce qui corrobore bien le caractère captif de l'aquifère,
- le second groupe (périphérie de l'aquifère) comprend des eaux riches en chlorure, sulfate et sodium ; le rapport isotopique des sulfates $\delta^{34}S$ est fortement positif (+20 ‰ vs CDT),
- toutes les eaux contiennent pour la plupart de l'ammonium (> 0,3 mg/L) et du fer (> 0,15mg/L) ; enfin, elles contiennent beaucoup de potassium (> 9 mg/L). Tous ces caractères ont déjà été remarqués dans l'Albien,
- les valeurs en nitrate demeurent faibles : 2-3 mg/L pour le premier groupe, 6-8 mg/L pour le second.

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

	Aquifère du Cénomanien Médianes des concentrations (mg/L)										
	pH	HCO3	Cl	NO3	Ca	Mg	Na	K	δ34S (‰ vs CDT)	Fe	NH4	F
Périphérie de l'aquifère	7,7	302	206	7,8	48,4	21,8	208	11,1	21,3	0,30	0,6	1,3
Centre de l'aquifère	7,5	335	27	2,0	94,0	12,5	13	5,3	-8,0	0,55	0,20	0,2

Tableau 2 : médianes des concentrations dans l'aquifère du Cénomanien de Touraine. D'après Bosch, 1982.

Conclusion sur la géochimie des grands aquifères sableux ou gréseux

Les grands aquifères sableux ou gréseux contiennent des eaux de composition variée :

Certaines eaux ont manifestement traversé, antérieurement à leur arrivée dans ces aquifères, des terrains calcaires ou dolomitiques, et en gardent la signature chimique : c'est le cas du Trias inférieur de Lorraine, dans sa partie captive. C'est aussi le cas des minces aquifères sablo-gréseux de l'Eocène dans le bassin parisien (Barbier, 1997) d'une part, et des eaux de l'Albien (Raoult, 1999), du Cénomanien de Touraine (Bosch, 1982) d'autre part. Il s'agit donc d'alimentation par drainance.

D'autres eaux n'ont cheminé que dans l'aquifère sablo-gréseux lui-même, et présentent des caractéristiques d'eaux à dureté relativement faible ayant *évolué en milieu fermé* : c'est le cas de l'Albien du bassin de Paris, du moins pour sa partie sud-est.

Par ailleurs, un éventuel caractère captif se traduit (par opposition aux aquifères libres) par un pH élevé (en raison du non-renouvellement du CO_2 initialement présent dans les eaux), par la présence de fer (liée à un potentiel redox faible, l'aquifère étant alors à l'abri des eaux oxygénées) et à moindre titre de manganèse, celle d'ammonium, et par l'absence presque totale de nitrates (concentrations fréquemment inférieures à 0,1 mg/L).

1.2.3. Les terrains cristallins à porosité de fissures

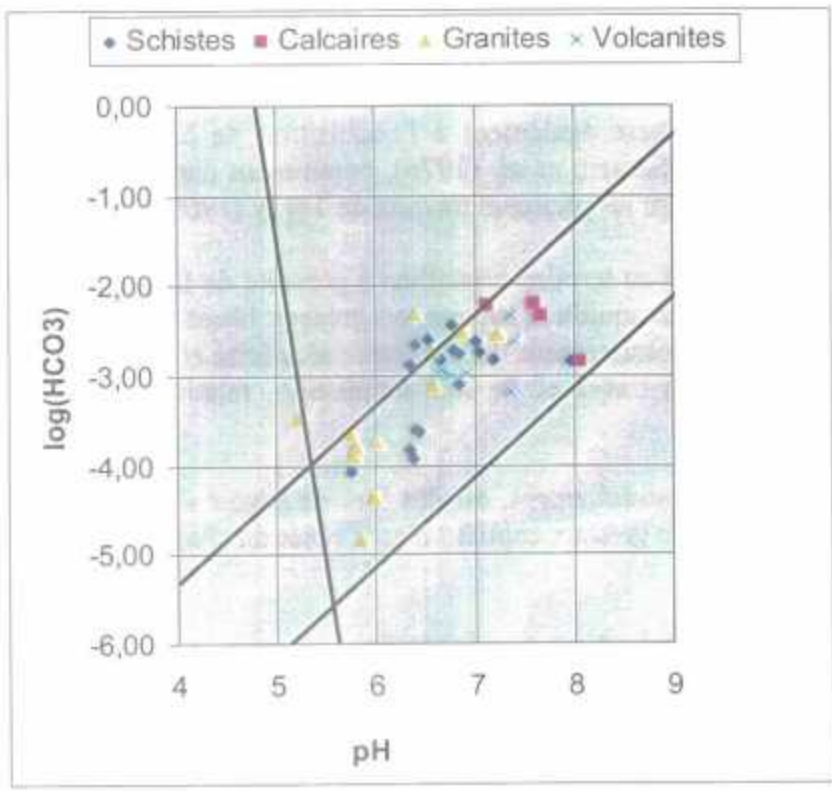
Sur la base de la composition chimique des eaux, deux types d'aquifères sont à distinguer :

- les aquifères superficiels (nappes d'arènes, etc.), alimentant la plupart des sources,
- des aquifères profonds (quelques dizaines de mètres), mis en production par forages.

Nappes d'arènes et aquifères peu profonds (sources captées)

Les eaux présentent en général des caractéristiques voisines : concentration en sels dissous peu élevées, pH et alcalinité faible.

Dans le détail, on relève que les eaux de basaltes sont légèrement plus riches en Ca et Mg, ce qui est normal compte tenu de la géochimie de ces roches. En effet la comparaison des pH de captages situés en milieu basaltique d'une part, en milieu de gneiss, micaschistes ou granites d'autre part, montre une différence sensible entre les deux groupes : on distingue nettement l'individualité chimique des eaux de basaltes (Ca > 10 mg/L, Mg > 5 mg/L), tandis que le pH y est plus élevé (en général > 6,6). Ce dernier point apparaît bien sur le diagramme de la Figure 6.



La ligne en bas à droite représente les points à pression partielle en CO_2 égale à celle de l'atmosphère. Remarquer la différence entre granites et basaltes. Données de Barbier et Chery (1997)

Figure 6 : Positionnement des eaux dans les lithologies granites (ou gneiss), schistes, et basaltes, dans un diagramme alcalinité – pH (en comparaison avec quelques points représentatifs de calcaires).

De même un essai de corrélation entre la minéralisation des eaux en milieu volcanique (Grunberger *et al.*, 1988) et la géochimie des roches a montré que l'on pouvait associer à un type de minéralisation des eaux, un type de contexte lithologique. Deux marqueurs

facilitent cette corrélation, le magnésium et la silice. Ce sont des traceurs de la différenciation magmatique des laves et ce sont les constituants essentiels des olivines des océanites. Leurs teneurs respectives, dans les eaux du massif du Piton des Neiges à La Réunion reflètent la circulation des eaux à travers la série différenciée dont les termes extrêmes sont des pyroclastites et des laves trachytiques, et la série des océanites (faciès basaltiques océanitiques). Au sein de la série différenciée, les eaux subissent un enrichissement en silice dissoute sans enrichissement en magnésium, qui lui reflète la différenciation magmatique de la lave. Au contact avec les océanites, les eaux se chargent en silice et magnésium du fait de la présence des olivines magnésiennes altérées.

Une étude intéressante a contribué à définir l'acquisition de la composition chimique des eaux en climat tempéré, celle de G. Bourrié (1978). L'application se fait sur les granites de la Margeride et des Vosges. Elle définit principalement les mécanismes d'altération des silicates, et l'acquisition des paramètres majeurs et de quelques éléments traces.

Une autre référence s'intéresse également à l'acquisition de la chimie des eaux en milieu granitique, celle de Sarazin *et al.* (1976), notamment dans le massif central et dans les Pyrénées. Elle rejoint les premiers travaux de Tardy (1969, 1971).

En conclusion, les aquifères en terrains cristallins à porosité de fissures, présentent des caractères communs avec les aquifères sableux ou gréseux libres : pH à tendance acide (en général < 7), relation grossièrement linéaire entre alcalinité et pH. La question de la géochimie des éléments en traces et de son acquisition, relativement complexe, est traitée dans le volume 3.

Une question qui se pose naturellement, est dès lors de savoir s'il existe une analogie avec les aquifères sableux ou gréseux captifs : c'est l'objet du chapitre suivant.

Aquifères profonds (production par forages)

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

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

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

exceptionnels, et semblent au contraire systématiques pour des eaux prélevées dans des *milieux profonds*.

Conclusion sur la géochimie des eaux en milieu cristallin

Il est clair que les caractères relevés pour les eaux appartenant aux parties profondes des massifs cristallins, ressemblent à celles des aquifères captifs sablo-gréseux : minéralisation plus forte, Eh plus bas, pH plus élevé, présence fréquente de fer ou de manganèse.

Ces traits s'expliquent par un confinement qui isole ces milieux, aquifères sédimentaires captifs ou parties profondes de massifs fissurés, de l'apport en oxygène et en CO_2 effectué par les eaux d'infiltration. Le non- renouvellement de l'oxygène amène une baisse du potentiel rédox, une mise en solution du fer et du manganèse ; celui du CO_2 provoque une élévation du pH, en raison de l'équilibre carbonique de l'eau (cf. annexe 7 du volume 1).

NB : dans ce rapport non exhaustif, on ne traitera pas de l'existence d'eaux très salées dans de nombreux massifs cristallins en France mais aussi en Europe et dans le Monde. De nombreux travaux, notamment ceux de l'ANDRA sur des sites de recherche pour la possibilité de stockage dans les granites en profondeur existent. On peut citer entre autre une synthèse réalisée dans le département de la Vienne sur les eaux profondes des granites dans le secteur de Chassoux – Civray (Matray *et al.*, 1998). L'existence de ces eaux salées chlorurées sodiques est à mettre en relation avec d'anciennes invasions marines.

1.3. LES DONNEES ISSUES DES EAUX SUPERFICIELLES EN TETE DE BASSIN HYDROGRAPHIQUE

Une étude très complète a été réalisée par Meybeck (1984) avec pour objectif principal d'examiner les liens entre la composition chimique des eaux courantes et la nature lithologique de leur bassin versant.

Le but était de déterminer l'origine et la variabilité des éléments considérés dans l'étude (Si, Ca, Mg, Na, K, Cl, S, C, Sr, F, B, N, P) et de tenter d'attribuer une composition chimique typique à chaque type de roches les pus couramment répandues : granite, gneiss, micaschistes, basalte, trachyandésite, rhyolite, grès , arkose, schiste marne, calcaire, dolomie, évaporites.

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

- estimer pour chaque eau analysée la part des apports atmosphériques,
- corriger l'influence anthropique éventuelle,
- être sous conditions climatiques semblables (aux variantes françaises près c'est à dire océanique, méditerranéenne, montagnarde).

L'étude s'est faite sur de petits bassins versants (10 km^2) exempts de pollution anthropique, c'est à dire loin des zones urbanisées et industrielles, sans habitation, sous couvert de forêt, loin du littoral.

Les sites retenus sont des petits cours d'eau échantillonnés en tête de bassin situés dans des forêts (85 % des bassins) ou sur des prairies alpines (15 %).

Les principaux résultats sont présentés ci-après. Dans le document, l'origine de chaque paramètre est décrite pour différents types lithologiques, sur des petits bassins français, mais également avec des exemples dans des bassins étrangers.

1.3.1. Relation entre conductivité et type de roche du bassin versant

Les conductivités électriques mesurées à 25°C sur des eaux non polluées varient de 20 à 2500 µS/cm. Les eaux les moins minéralisées sont celles qui drainent des grès quartzeux, des granites et des gneiss alcalins, les plus minéralisées drainent des évaporites riches en halite ou en gypse (Tableau 3). L'effet océanique double les valeurs de conductivité sur les côtes bretonnes et landaises par rapport aux autres eaux pour un même type de roches. De plus si l'on reporte les conductivités mesurées dans ces eaux en fonction de la somme des cations, on note des relations propres à chaque type d'eau, du type :

Conductivité = constante * (ε cations), avec conductivité en µS/cm à 25°C et somme des cations en µeq/L,

Avec constante = 0.09 pour des eaux bicarbonatées calciques
= 0.08 pour les eaux sulfatées calciques
= 0.115 pour les eaux chlorurées calciques
= 0.105 pour les eaux bicarbonatées magnésiennes
= 0.14 pour les eaux bicarbonatées sodiques

Type de roche du bassin versant	Nombre de mesures	Médiane des conductivités en µS/cm à 25°C
Bassins éloignés de la côte (>200 km)		
Evaporites	13	**1700**
Calcaires	24	**450**
Roches détritiques carbonatées	34	**270**
Roches détritiques non carbonatées	34	**60**
Roches volcaniques	45	**50**
Roches plutoniques et métamorphiques	40	**35**
Bassins soumis à l'influence océanique		
Landes (sables)	28	**100**
Bretagne (grés, schistes, granites)	21	**80**

Tableau 3 : Relation conductivité - type de roche du bassin versant pour des eaux superficielles (Meybeck, 1984).

1.3.2. Relation entre pH et type de roche du bassin versant

Le pH n'a été mesuré qu'au laboratoire. Malgré ce problème important, des groupements sont visibles pour chaque type de roche (Tableau 4). Les eaux les plus minéralisées (notamment bassins évaporitiques) ont en général un pH plus élevé, ainsi que les eaux des bassins carbonatés avec des pH supérieurs à 8. A l'opposé, les eaux drainant des grés, des granites ou des gneiss ont les pH les plus faibles (6.6 à 6.8).

La variabilité des pH pour un type de roche donné est très différente : les eaux drainant des évaporites et des calcaires sont plus tamponnées (pH stable) que celles drainant des grés ou granites.

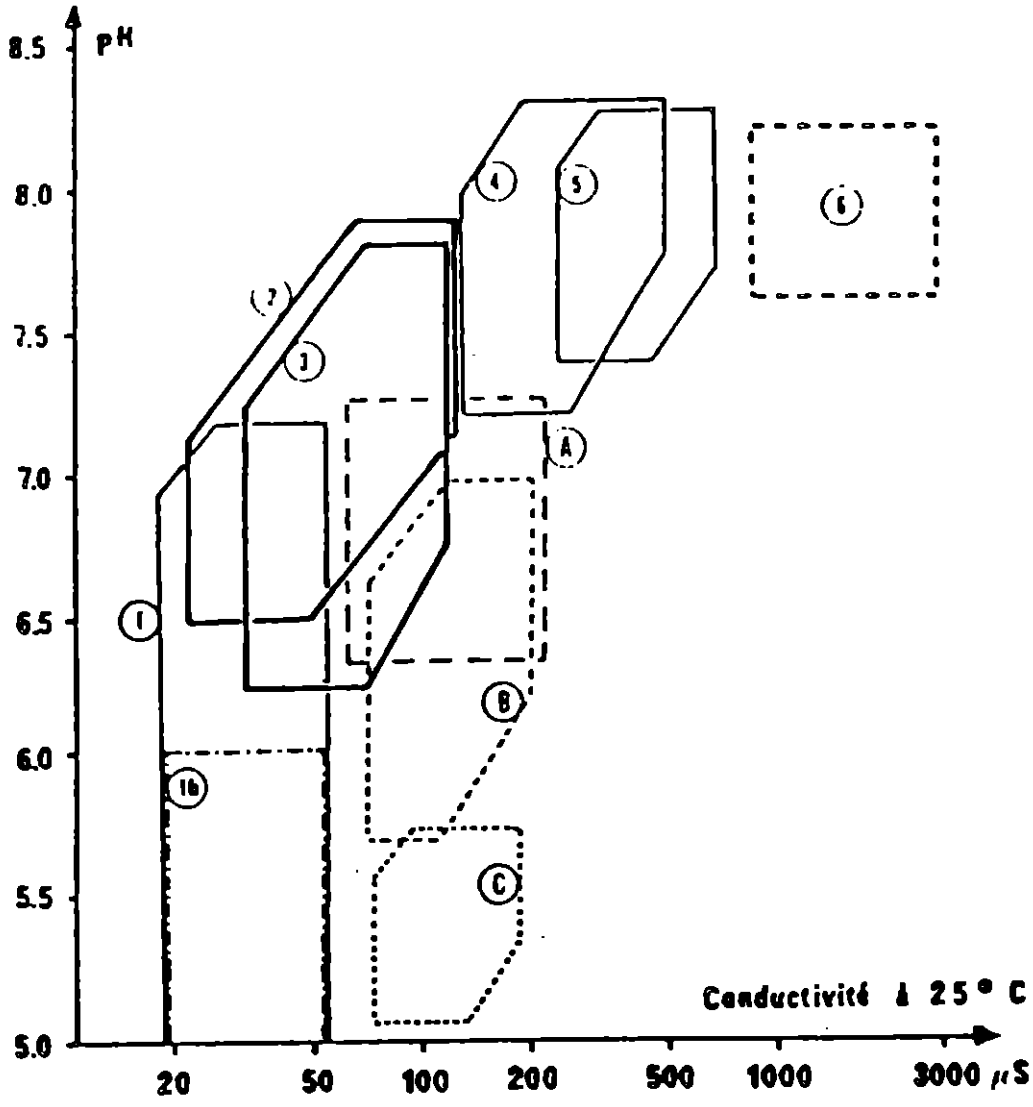
Les apports chlorurés océaniques n'affectent que peu le pH. En revanche, dans des eaux faiblement tamponnées et peu minéralisées comme celles des granites, l'effet de la végétation (et donc de la pCO_2) est très visible sur l'acidité de l'eau.

Pour les eaux où le bicarbonate constitue l'anion dominant, c'est à dire une partie des eaux des bassins plutoniques et métamorphiques, toutes les eaux en région volcanique et en région carbonatée, le pH est lié à la conductivité (Figure 7). On retrouve la relation pH-alcalinité. Les eaux qui s'éloignent de cette relation sont plus acides (oxydation de pyrite, pollution atmosphérique).

Dans les régions calcaires, les fluctuations du pH sont inverses de celles des bicarbonates.

	pH			
Type de roche du bassin versant	**Décile inférieur**	**Médiane**	**Décile supérieur**	**Nombre d'observations**
Bassins éloignés de la côte				
Evaporites	7.6	**8.0**	8.2	15
Calcaires	7.6	**7.9**	8.15	33
Roches détritiques carbonatées	7.3	**7.8**	8.3	22
Schistes houillers permiens	6.7	**7.6**	7.8	14
Grés, arkoses, sables, grauwackes	5.8	**6.8**	7.3	28
Roches volcaniques	6.7	**7.2**	7.7	44
Roches métamorphiques basiques	-	**7.8**	-	6
Granites, gneiss, micaschistes	5.2	**6.6**	7.4	46
Bassins influencés par les apports atmosphériques				
Bretagne (grés, schistes)	6.2	**7.1**	7.4	18
Landes (sables)	5.6	**6.3**	6.7	26
Fontainebleau (sables)	-	**5.7**	-	7

Tableau 4 : Relation pH - type de roche du bassin versant pour des eaux superficielles (Meybeck, 1984).



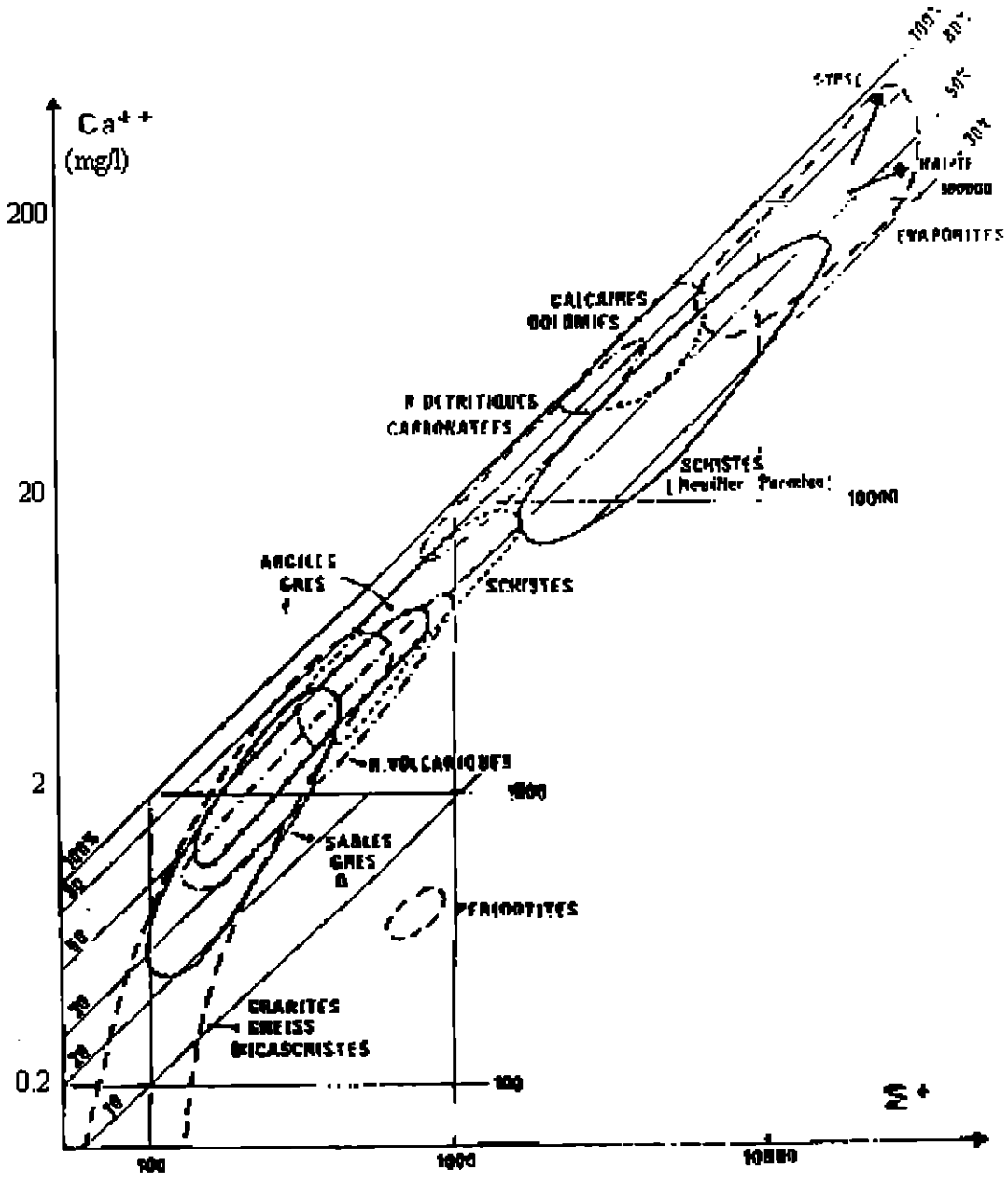
1-roches plutoniques et métamorphiques ; 2- roches volcaniques ; 3-roches détritiques non carbonatées ; 4-roches détritiques carbonatées ; 5-calcaires et dolomies ; 6- évaporites ; 1b – eaux riches en sulfates Eaux influencées par les précipitations atmosphériques A- schistes et grés armoricains ; B - sables des Landes ; C - sables de Fontainebleau.

Figure 7 : Variations du pH et de la conductivité dans les eaux de drainage de différents types de roches (conductivité en µS/cm à 25°C)

1.3.3. Relation entre calcium et type de roche du bassin versant

Le calcium libéré par l'altération peut avoir plusieurs origines : les alumino-silicates (anorthite, hornblende), les silicates, les carbonates (calcite, calcite magnésienne), les sulfates. Les solubilités élevées de la calcite et du gypse et leur abondance dans les roches sédimentaires sont à l'origine d'une grande amplitude de variation des teneurs en calcium dans les eaux, et le calcium est le cation majeur dans la majorité des eaux de surface. Il n'est inférieur à 20 % de la somme des cations que dans les eaux drainant certains granites et gneiss, pour les péridotites et pour les halites pures. Ainsi, du fait que le calcium est le cation majoritaire, la relation calcium - somme des cations montre bien la grande diversité de la gamme de concentrations et permet de discriminer différents types de lithologie, depuis les granites jusqu'aux évaporites (Figure 8).

Un exemple est montré sur le bassin de l'Hérault (Petelet, 1999) (Figure 9 et 10).



Les diagonales représentent les proportions en % de Ca par rapport à la somme des actions.

Figure 8 : Evolution du calcium en fonction de la somme des cations libérés par l'altération, dans les eaux superficielles (Meybeck, 1984).

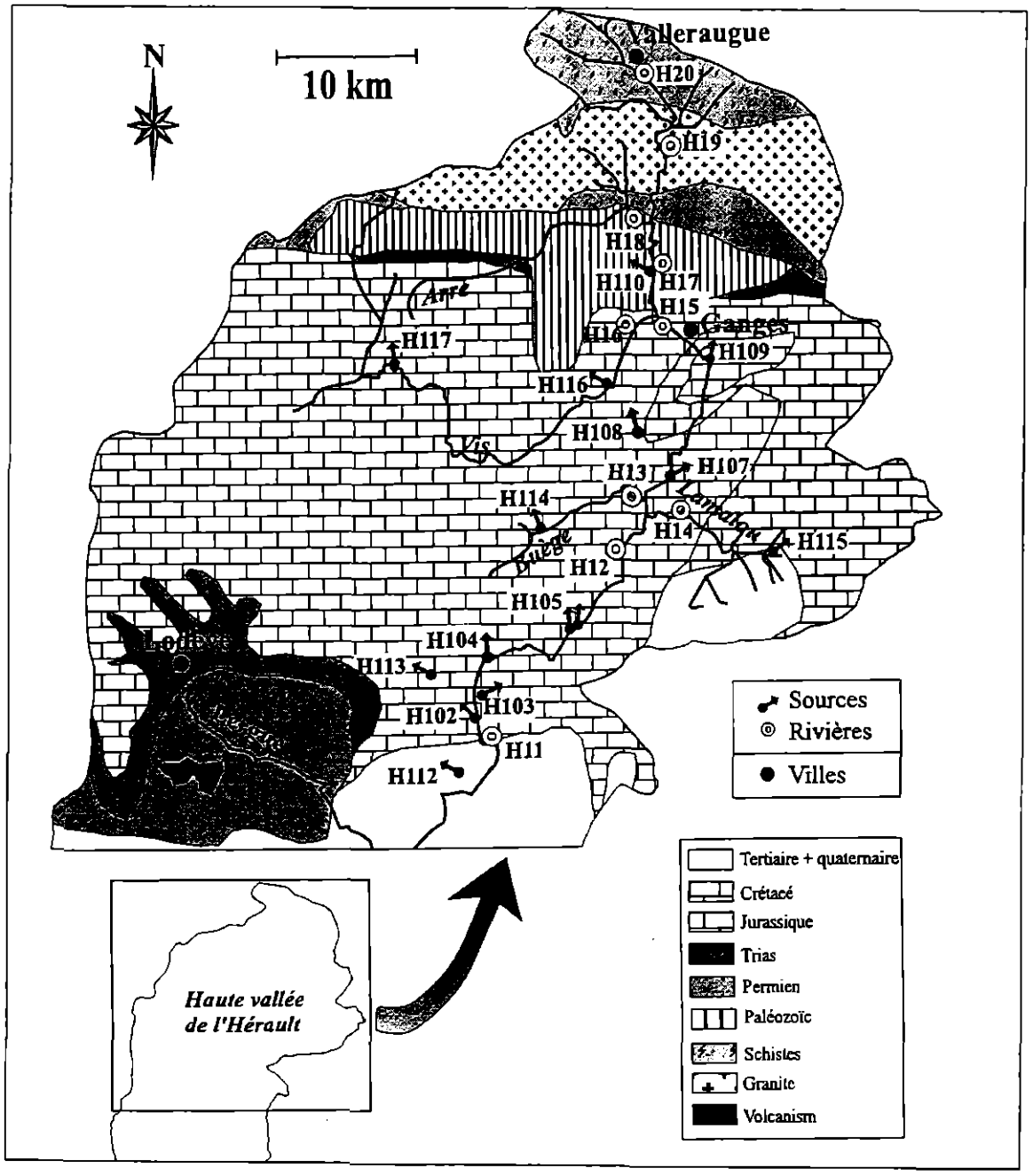


Figure 9 : Carte géologique simplifiée du bassin de l'Hérault (Petelet, 1998)

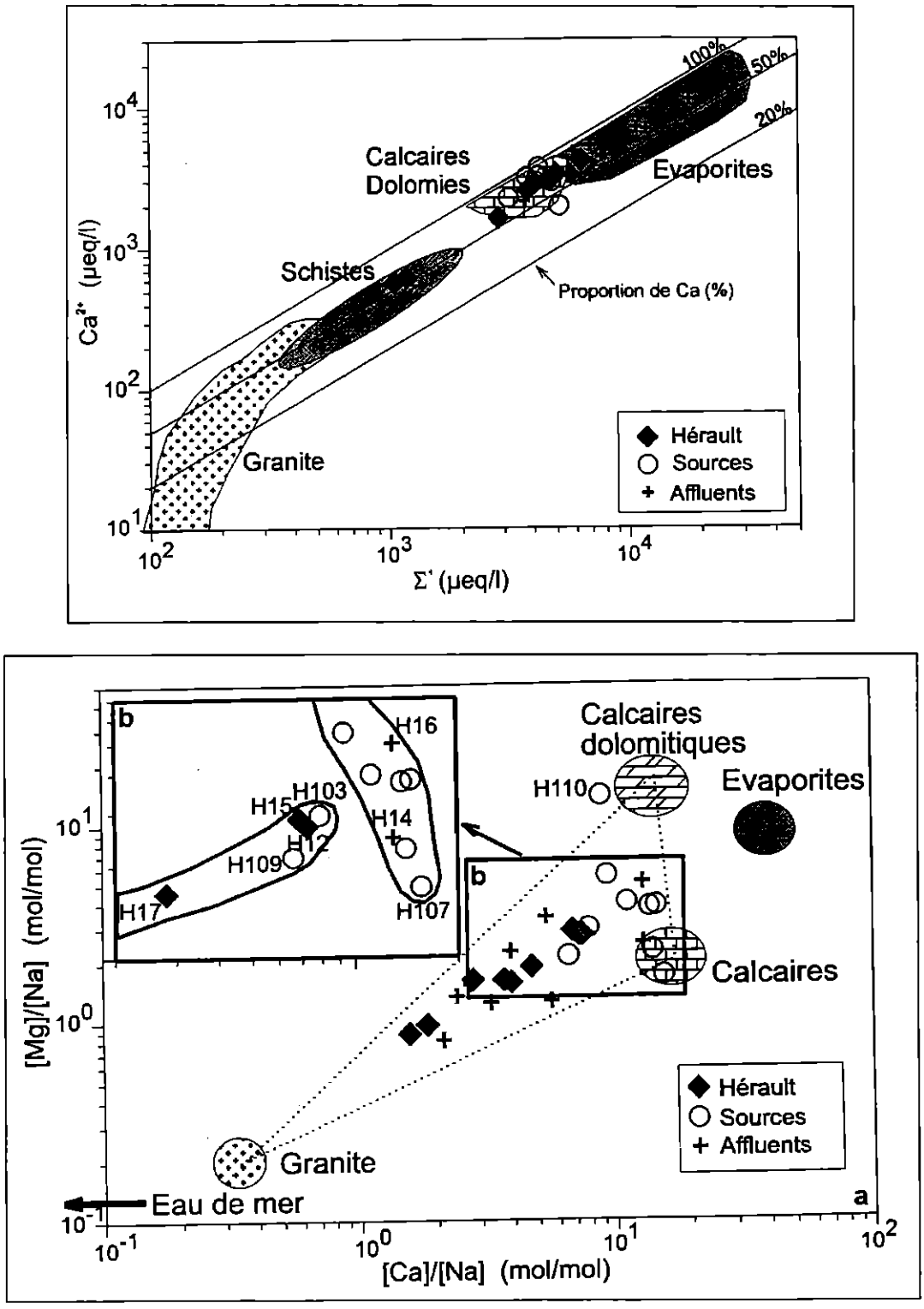


Figure 10 : Evolution du calcium en fonction de la somme des cations libérés par l'altération, et rapports Mg/Na et Ca/Na dans les eaux superficielles du bassin de l'Hérault (Petelet, 1998).

1.3.4. Caractéristiques des eaux de surface drainant différents types de roches

Très succinctement, le Tableau 5 propose une composition chimique moyenne d'eaux de surface drainant les principaux types de roches. Les données ont été obtenues d'une part à partir de références à l'étranger, mais aussi à partir de l'étude de petits bassins français.

1.3.5. Conclusions

Cette étude sur les eaux de surface montre bien qu'il existe une relation entre lithologie et composition chimique des eaux drainant les différents types de roches. Nous verrons dans la suite du rapport que ces résultats peuvent difficilement être appliqués directement aux eaux souterraines. Dans les eaux souterraines, les pressions de CO_2 étant différentes de celles des eaux de surface, les pH évolueront différemment (pH plus élevés dans les eaux souterraines que dans les eaux de surface), l'alcalinité par conséquent sera plus faible, et les teneurs en calcium également du fait du contrôle par l'équilibre avec la calcite, notamment. Dans l'annexe 8, une comparaison sera faite entre les résultats obtenus par Meybeck et les résultats obtenus avec les analyses d'eaux souterraines utilisées dans l'étude statistique.

Type de roches	Nb données	SiO2	Σ+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na^{+}	K^{+}	Cl^{-}	SO_4^{2-}	HCO_3^{-}	Ca^{2+}/Mg^{2+}	Ca^{2+}/Na^{+}	SiO_2/Σ^{+}
		mg/l	meq/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	eq/eq	eq/eq	mole/eq
A. Echantillons d'analyses de tous pays													
roches plutoniques	11	8	0.14	1.6	0.18	0.87	0.27				5.2	2.1	0.9
roches volcaniques	24	21.7	0.7	6.5	2.16	4.8	1.33				1.8	1.5	0.5
roches métamorphiques	18	9.9	0.27	2.8	0.72	1.15	0.86				2.3	2.7	0.65
roches détritiques non carbonatées	16	7	0.20	2.2	0.58	0.85	0.27				2.3	3	0.5
roches détritiques carbonatées et calcaires	17	5.1	2.5	39.5	5.4	1.31	0.7				4.4	34	0.03
évaporites	13	7	18	61.2	17.3	310.5	3.5	479	112.3	131.8	2.1	0.2	0.006
B . Petits bassins français													
roches plutoniques et métamorphiques	30	9	0.185	0.96	0.53	1.91	0.36		1.8	9	1.1	0.6	0.75
roches volcaniques	54	12.8	0.435	3.14	1.98	2.3	0.54		0.42	26	0.95	1.5	0.45
roches détritiques non carbonatées	47	9.6	0.5	4.8	1.8	2.1	0.82		5.3	2.3	1.6	2.8	0.30
roches détritiques carbonatées et calcaires	60	6.4	3.55	64.6	3.2	0.82	0.41		4.26	213.3	12	90	0.03
Evaporites (C.)	6	8	20	248	84	13.8	1.56	21.3	720	268	1.8	20	0.006

A Valeurs médianes des concentrations **après déduction des apports** atmosphériques pour chaque élément

B Moyennes géométriques des concentrations observées en France, **après déduction des apports atmosphériques**, pour chaque élément

C pour les évaporites, médiane des valeurs des eaux de 6 bassins évaporitiques de Lorraine – Franche-Comté, Alpes et Provence (valeurs hors crues)

Tableau 5 : Composition chimique moyenne des eaux de surface drainant les principales catégories de roches (Meybeck, 1984).

2. Les compléments de l'étude statistique

En complément des données bibliographiques, une étude statistique sur la corrélation entre la composition chimique des eaux et le type lithologique des aquifères a été réalisée (Barbier *et al.*, 2001). A l'issue de cette étude des gammes de concentration ont été identifiées pour chaque type de lithologie (calcaires, grès...). **Mais étant donné le petit nombre d'échantillons (environ 1000) et la mauvaise répartition spatiale des données considérées, les typologies d'eau ainsi déterminées ne prétendent pas être représentatives de l'état de référence de la qualité des eaux souterraines en France.**

Elles ont toutefois l'avantage de fournir un ordre de grandeur des teneurs en éléments majeurs présentes dans chaque type de lithologie, et constituent à ce titre une source d'information intéressante. Grâce à l'acquisition de données plus récentes et mieux réparties sur le territoire national, une nouvelle étude statistique, plus fiable, devrait être réalisée prochainement. En effet, l'ensemble des données des réseaux de surveillance ou de gestion existants en France seront intégrées dans la banque de données nationale sur les eaux souterraines : ADES (Accès aux Données sur les Eaux Souterraines) et l'accès aux données sera ainsi facilité.

Après une présentation des données prises en compte (origine, organisation, représentativité, etc...), le lecteur trouvera dans les pages suivantes les principaux résultats de l'analyse statistique.

2.1. LES DONNEES PRISES EN COMPTE

2.1.1. Généralités

L'objectif de l'étude est d'identifier la géochimie naturelle d'un aquifère, en dehors de tout apport anthropique. Or, les nombreuses études de géochimie des eaux réalisées sur le territoire national ont eu comme objectif de surveiller l'évolution de la qualité des eaux, plutôt que de déterminer les niveaux naturels de concentration. Aussi les données correspondantes, entre autres celles des réseaux de suivi patrimoniaux, présentent beaucoup d'analyses qui portent sur des points d'eaux où l'aquifère capté est susceptible d'être affecté par des apports anthropiques.

Des critères simples sont nécessaires ; il est évident que les nitrates, à concentrations élevées, traduisent une contamination. Mais à partir de quel seuil ?

On observe souvent des relations entre chlorures et nitrates, que ce soit pour un ouvrage donné (relations chronologiques) ou pour un aquifère entier (relations spatiales). La Figure 11 montre ainsi les rapports entre les concentrations de ces deux paramètres, sur une série chronologique relative à un point d'eau donné. Il est évident qu'on est en présence d'une droite de mélange de deux eaux à géochimie différente. De tels mélanges peuvent être intentionnels, mais aussi se produire dans le puits de production lui-même, en cas de captage de deux horizons producteurs de qualité d'eau différente.

Quelle est la signification du pôle riche en chlorures et nitrates ? Des valeurs élevées en nitrates ont été signalées sous forêt, en France comme au Pays-Bas (humus important qui favorise la minéralisation de l'azote dans le sol sous forme de nitrates). Mais les chlorures sont réputés souvent « conservatifs » dans beaucoup d'aquifères, c'est-à-dire sans interaction sensible avec la matrice ou les sols, et beaucoup plus en en liaison avec les influences marines.

Dans l'incertitude et par précaution, pour l'évaluation de la géochimie naturelle des eaux, nous avons préféré ne retenir que les eaux présentant les concentrations en chlorures et nitrates, les plus faibles possibles.

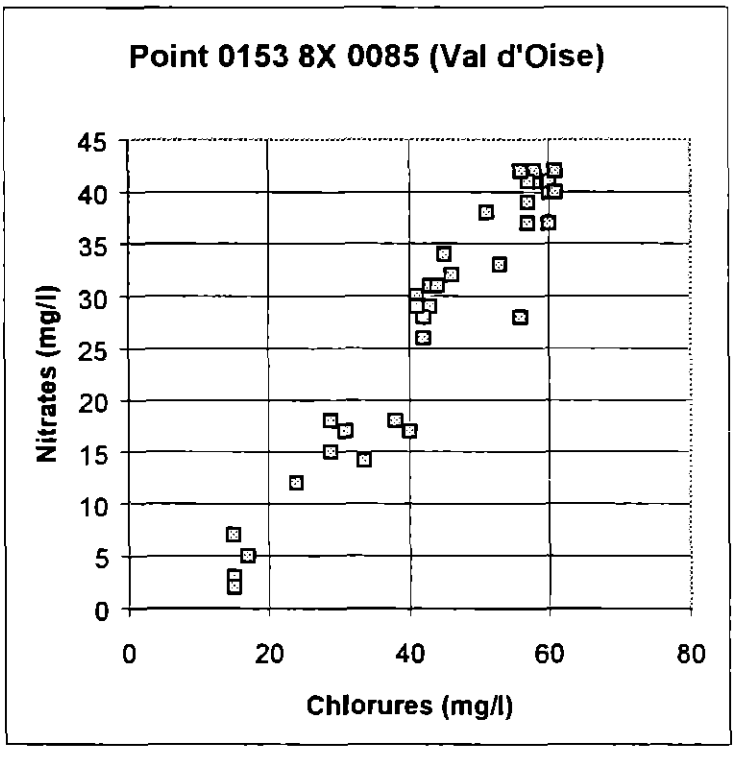


Figure 11 : exemple de corrélation nitrate – chlorure

Cette illustration d'une corrélation entre nitrate et chlorure sur un même point d'eau sur plusieurs analyses montre le mélange probable entre une eau sans apports anthropiques (nitrates et chlorures en faibles concentrations) et une eau où ces derniers sont envisageables (nitrates et chlorures élevés).

Dans le cas de valeurs tirées de bases de données, une sélection sur les chlorures aurait été longue à faire, car il aurait fallu au cas par cas prendre en compte la distance à la mer ou à l'océan. Il était plus simple, bien qu'arbitraire, de ne retenir que les points à concentrations en nitrates inférieures à un certain seuil. Ce seuil a été fixé à 10 mg/L.

Les concentrations en chlorure correspondantes sont alors de l'ordre de 20 mg/L si l'on se réfère à l'exemple de la Figure 6. Il n'est pas indifférent de constater que cette valeur, tout comme celle de 10 mg/L en nitrate, est la limite anciennement choisie dans l'étude

de B. Lemoine (1975) pour les eaux d'excellente qualité (« toutes utilisations possibles »). Une valeur voisine a été prise en compte par Bernard *et al.* (1996) pour la nappe de la craie en Artois-Picardie : «Les points...à teneurs en nitrates supérieures à 15 mg/L, sont le reflet du degré de pollution plus ou moins marqué des eaux souterraines».

Pour essayer de définir le « fonds géochimique naturel » d'un aquifère, la sélection des analyses répond aux critères suivants :

- nitrate, $NO_3 < 10$ mg/L, absence de nitrite,
- phosphate (exprimé en orthophosphate), $PO_4 < 0,1$ mg/L,
- ammoniaque, $NH_4 < 0,1$ mg/L.

Il s'agit, de mesures de précaution ; si des eaux ne répondant pas aux critères ci-dessus peuvent être éventuellement indemnes de contamination, rien n'indique a contrario que leur non-prise en compte, biaise sérieusement l'estimation des fonds géochimiques « naturels », notamment pour les métaux lourds.

2.1.2. Hiérarchisation des aquifères et de leurs caractères chimiques

Il est possible d'envisager une classification dichotomique, en fonction des caractères suivants :

- Nature calcaire ou non,
- Aquifère libre, ou captif,
- Porosité de matrice (domaine sédimentaire), ou porosité de fractures (terrains cristallins).

Une telle approche a l'inconvénient de ne pas mettre en évidence certaines convergences dans la géochimie des eaux, comme par exemple entre nappes captives et milieu fissuré profond. Par ailleurs, les jeux de données disponibles sont très inégaux : certains types d'aquifères ont été bien étudiés, d'autres moins.

De plus, il existe des phénomènes de drainance, si bien que l'eau d'un aquifère peut avoir la chimie de l'aquifère adjacent : c'est par exemple le cas des sables du Cuisien dans la région de Paris, dont les eaux ont une géochimie de calcaires et non de sables.

Aussi le découpage adopté suivra-t-il celui des principales unités hydrogéologiques :

- aquifères calcaires (exemple de l'Eocène, du Crétacé et du Jurassique du Bassin parisien),
- grands aquifères sableux ou gréseux (exemples de l'Albien, du Trias inférieur des Vosges et de Lorraine),
- terrains cristallins.

A l'intérieur de chacune de ces catégories, nous distinguerons les aquifères libres et les aquifères captifs, ce dernier type correspondant en terrains cristallins, au milieu « fissuré

profond ». D'une certaine manière, les aquifères captifs sont plus faciles à étudier d'un point de vue géochimique : ceux qui sont libres sont en effet fréquemment affectés par des apports anthropiques, et leur géochimie originelle peut être délicate à évaluer, faute de points d'observation valables.

Pour l'analyse statistique cette classification a été affinée pour essayer d'identifier les différentes lithologies rencontrées sur le territoire national.

2.1.3. L'origine des données

Cette étude repose sur les données facilement accessibles sur le territoire national. Les sources de données ont été les suivantes à l'époque de la réalisation de cette étude (avril-septembre 2000) :

- celles fournies par 4 des agences de l'eau, issues des réseaux de suivi de la qualité des eaux souterraines sur le territoire national mis en place à la suite du protocole de juillet 1999 entre le ministère de l'aménagement du territoire et de l'environnement et les agences de l'eau,
- celles extraites de la base de données de l'ONQES (Observatoire national de la qualité des eaux souterraines),
- celles issues de la BSS (Base de données du Sous-Sol),
- quelques données bibliographiques, déjà présentes sous forme de base de données locales facilement récupérables.

toutes ces données limitées à une période d'observation comprise entre 1985 et 2000.

Plusieurs analyses pouvaient exister pour un même point d'observation (exemple pour les réseaux qualité notamment, chaque point peut être suivi 4 fois chaque année, et sur plusieurs années de suivi). Une sélection a donc été nécessaire afin de n'affecter qu'une seule valeur par point d'eau (éviter les doublons statistiques) avec les critères suivants :

- la plus représentative en terme d'analyse,
- l'analyse la plus récente, par exemple dans le cas de l'ONQES, avec donc des résultats meilleurs liés à l'amélioration des techniques analytiques, et aux démarches qualité introduites dans les laboratoires d'analyse,
- l'analyse présentant le moins de signes d'un apport anthropique lorsque le point est suivi sur plusieurs années,
- l'analyse avec le maximum de paramètres mesurés,
- une sélection par les balances ioniques.

La répartition des enregistrements, après extraction des doublons entre sources de données différentes (une seule analyse pour un point) est la suivante :

Origine des données	Extension géographique	Nombre de points d'observation
Réseaux qualité Agences de l'eau	Bassin Artois-Picardie	148
	Bassin Rhin-Meuse	181
	Bassin Rhône-Méditerranée-Corse	72
	Bassin Seine-Normandie	159
Bases de données nationales		301
ONQES	Nationale	
BSS	Nationale	389
Autres		
Rapports BRGM, données littérature	Nationale	51
Total		**1301**

Tableau 6 : répartition des données utilisées pour l'étude statistique

La base de données servant de support analytique présente 1301 enregistrements, dont 1256 géoréférencés. Pour certains points, les coordonnées géographiques n'étaient pas connues ou été erronées. La Figure 12 présente la carte de répartition des points d'observation disponibles (uniquement les 1256 points géoréférencés).

Répartition des sites géoréférencés

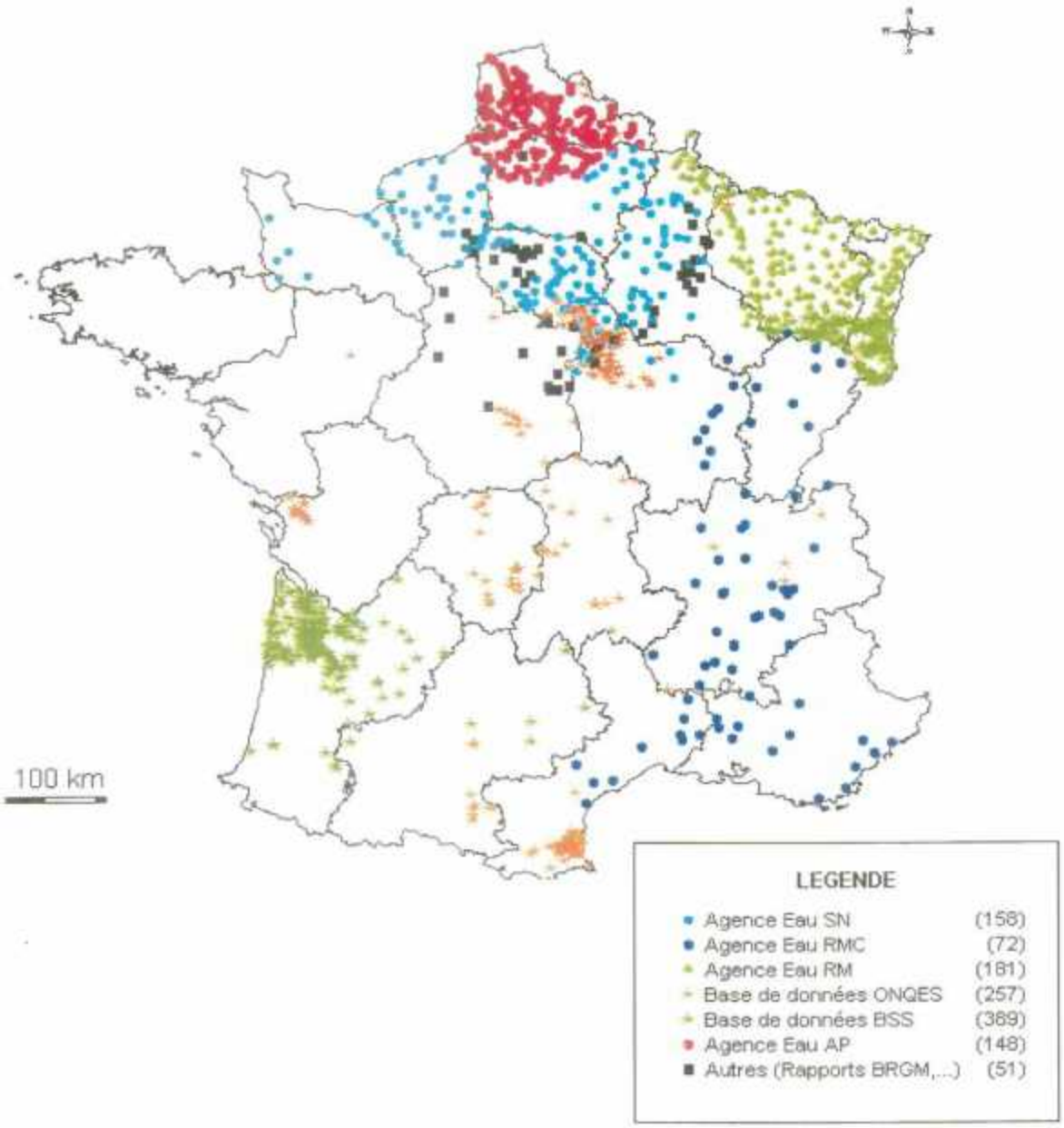


Figure 12 : Carte de répartition des points d'observation initiaux disponibles pour l'analyse statistique

2.1.4. La mise en forme et la sélection des données

Sélection des analyses

Pour mettre en évidence le fonds géochimique naturel, une sélection était nécessaire d'une part :

- en essayant d'avoir pour une analyse le maximum de paramètres présents : paramètres physico-chimiques mesurés in situ, analyse des ions majeurs et analyse des éléments traces,
- en sélectionnant les analyses présentant l'indice minimum d'un apport anthropique.

Dans un premier temps, la sélection a été faite avec les critères suivants :

- analyse avec balance ionique < 10 %
- analyse avec teneur en nitrates <10 mg/L
- analyse avec le maximum de paramètres (pH, conductivité, alcalinité, Eh, oxygène dissous, ions majeurs, silice et certains éléments traces pouvant permettre de mieux mettre en évidence les processus d'acquisition de la chimie par rapport à la lithologie ou au contexte hydrogéologique (libre ou captif) tels que Fe, Mn, Sr, As, Se.

Cette sélection éliminait trop de données (très peu de données disponibles sur les éléments traces, peu d'analyses avec une teneur en nitrates < 10 mg/L, et quasiment jamais la présence de la totalité des paramètres physico - chimiques mesurés in situ) et empêchait la réalisation d'une étude statistique représentative. Les critères de sélection ont donc été assouplis et la sélection finale s'est faite sur :

- des analyses dont la teneur en nitrate n'excède pas 30 mg/L,
- des analyses dont la balance est inférieure à 20%,
- des analyses comportant au minimum les paramètres suivants : pH, Ca, Mg, Na, K, HCO_3, Cl, SO_4, SiO_2.

Les données sélectionnées se répartissent ainsi :

Origine des données	Extension géographique	Nombre de points d'observation initiaux	Nombre de points d'observation sélectionnés
Réseaux qualité Agences de l'Eau	Bassin Artois-Picardie	148	89
	Bassin Rhin-Meuse	181	102
	Bassin Rhône-Méditerranée-Corse	72	0
	Bassin Seine-Normandie	159	40
Bases de données nationales		301	
ONQES	Nationale		79
BSS	Nationale	389	352
Autres			
Rapports BRGM, données littérature	Nationale	51	48
Total		**1301**	**710**

Tableau 7 : répartition des données sélectionnées pour l'analyse statistique

Définition des lithologies et du contexte hydrogéologique

Le descriptif des lithologies dans le modèle du SANDRE était trop complexe et trop détaillé pour être appliqué à chaque point d'observation. Les types de lithologies ont été choisis au sein du comité de pilotage, et donc à chaque point d'observation a été associé un type de lithologie parmi la liste suivante :

Liste des types lithologiques à associer à chaque point d'eau :

1 - évaporites
2 - roches carbonatées détritiques (type craie, molasse)
3 - roches carbonatées
4 - schistes
5 - grés
6 - roches volcaniques
7 - sables
8 - granites
9 - gneiss
10 - micaschistes
11 - alluvions issues de bassins versants en contexte sédimentaire
12 - alluvions issues de bassins versants en contexte métamorphique-éruptif

A ces lithologies, a été rajouté le caractère captif et/ou semi-captif ou non de l'aquifère, ce contexte pouvant fortement influencer l'acquisition du chimisme des eaux.

Les alluvions ne correspondant pas eux-mêmes à une lithologie propre, mais plutôt à la dérive d'une lithologie initiale, les enregistrements associés ont été supprimés après une première analyse statistique, par manque d'information concernant leurs origines réelles (volcanique, sédimentaire, mélange entre différentes lithologies...). Cette première analyse statistique effectuée avec les enregistrements associés aux alluvions montraient une hétérogénéité maximale qui venait masquer les corrélations avec les autres types lithologiques.

Enfin, la chimie des précipitations atmosphériques pouvant avoir une influence sur les caractéristiques des eaux souterraines (cf. annexe 6), une dernière information a été rajoutée à chaque point d'observation, celle de l'éloignement par rapport à la côte océanique (< ou > 100 km).

Le fichier de données final

Les formats étant très différents aussi bien en terme de présentation des données qu'en terme de système unitaire pour les différents paramètres analysés (mg/L et µg/L, °f et meq/L pour l'alcalinité par exemple) il convenait d'homogénéiser les données issues des différentes sources de données. Un nouveau système unitaire pour chaque paramètre a été établi (Tableau 8).

Physico-chimie

Variable	Unité
Température	°C
Conductivité	µS/cm
Ph	
Eh	mV

Majeurs

Variable	Unité
Ca	mg/l
Mg	mg/l
Na	mg/l
K	mg/l
HCO3	mg/l
CO3	mg/l
Cl	mg/l
SO4	mg/l
NO3	mg/l
NO2	mg/l
NH4	mg/l
COD	mg/l
PO4	mg/l
Ptotal	mg/l
SiO2	mg/l

Traces

Variable	Unité
Al	µg/l
As	µg/l
B	µg/l
Ba	µg/l
Cd	µg/l
Cr	µg/l
Cu	µg/l
Hg	µg/l
Ni	µg/l
Pb	µg/l
Se	µg/l
Zn	µg/l
Fe total	mg/l
Mn	µg/l
F	mg/l
Sr	mg/l

Tableau 8 : Unités choisies pour les différentes variables.

La matrice finale présente en profil ligne, les enregistrements c'est à dire les points d'observation, et en colonne :

- les coordonnées géographiques (quand elles existent) pour permettre des reports cartographiques,
- les paramètres chimiques sélectionnés,
- le type lithologique,
- la proximité par rapport à la côte (<100 km, >100 km)

Un codage des enregistrements sur les 710 données restantes a été réalisé afin de faciliter l'analyse statistique. Cette codification repose sur trois indices :

- lithologie, variant de 1 à 16.
- proximité de la côte atlantique, variant de 1 à 2
- caractère libre ou captif, variant de 1 à 3.

Ces codages sont définis ainsi :

indice	n° du code	correspondance
lithologie	1	alluvion
	2	basalte
	3	calcaire
	4	craie
	5	dolomie
	6	gneiss
	7	granite
	8	grès
	9	leptynites
	10	micaschiste
	11	migmatite
	12	molasse
	13	sable
	14	schiste
	15	socle
	16	volcanique
proximité de l'océan	1	> 100 km de la côte
	2	< 100 km de la côte
Aquifère	1	libre
	2	libre et captif
	3	captif ou semi-captif

Tableau 9 : codage des données utilisées pour l'analyse statistique

2.2. PRINCIPAUX RESULTATS DES APPLICATIONS STATISTIQUES

Dans ce paragraphe, seuls les résultats de statistique globale sont présentés. Pour plus de détails (résultats du traitement statistique en multivariables notamment), on se reportera à l'annexe de ce volume et au rapport BRGM/RP-50403-FR.

2.2.1. Statistiques descriptives

Une partie de l'information nécessaire à la caractérisation des profils chimiques des eaux souterraines de chacune des lithologies provient de l'interprétation de quelques statistiques de base, à savoir, les moyennes, médianes, écart-types, nombre d'observations, histogrammes et matrices de corrélation.

Les tableaux suivants présentent ces informations par lithologies codées pour les différentes fonctions calculées. Il en ressort une grande variabilité des teneurs « extra-lithologie » et « intra-lithologie », témoignant donc de l'importance de la constitution originelle de la roche, avec ses minéraux plus ou moins abondants et plus ou moins altérables (au temps de séjour près).

			nb obs	Moyenne	Médiane	Minimum	Maximum	Ecart-Type
Micaschistes milieu libre	pH		7	6.2	6.0	5.6	7.3	0.6
	Ca	mg/L	7	3.6	2.4	1.2	12.4	3.9
	Mg	mg/L	7	1.3	1.0	0.4	4.0	1.3
	Na	mg/L	7	3.8	2.8	2.0	7.2	2.1
	K	mg/L	7	1.1	1.0	0.6	1.9	0.5
	HCO3	mg/L	7	15.7	7.9	5.2	60.7	20.1
	Cl	mg/L	7	3.4	3.0	2.5	5.9	1.2
	SO4	mg/L	7	1.9	0.8	0.4	5.3	1.9
	SiO2	mg/L	7	15.1	12.8	7.7	29.6	7.9

			nb obs	Moyenne	Médiane	Minimum	Maximum	Ecart-Type
Gneiss Milieu libre	pH		7	6.0	6.0	5.5	6.5	0.3
	Ca	mg/L	7	5.7	4.5	0.6	19.2	6.7
	Mg	mg/L	7	1.9	1.1	0.3	5.4	1.9
	Na	mg/L	7	6.0	4.8	1.2	13.4	4.7
	K	mg/L	7	0.8	0.7	0.5	1.4	0.3
	HCO3	mg/L	7	23.2	12.9	0.9	80.4	28.8
	Cl	mg/L	7	5.7	5.6	1.8	10.6	3.6
	SO4	mg/L	7	3.6	2.0	0.1	8.9	3.5
	SiO2	mg/L	7	20.8	19.2	6.7	43.4	14.1

			nb obs	Moyenne	Médiane	Minimum	Maximum	Ecart-Type
Granite Milieu Libre	pH		26	6.8	6.8	5.0	8.2	0.7
	Ca	mg/L	26	9.9	6.7	0.8	47.0	9.6
	Mg	mg/L	26	2.4	1.6	0.2	14.6	2.8
	Na	mg/L	26	3.7	2.8	0.0	13.8	3.2
	K	mg/L	26	0.9	0.7	0.1	3.0	0.7
	HCO_3	mg/L	26	35.0	22.1	2.9	167.9	34.3
	Cl	mg/L	26	3.2	2.1	0.5	15.0	3.5
	SO_4	mg/L	26	6.8	4.7	0.6	32.7	7.1
	SiO_2	mg/L	26	10.0	9.0	0.2	32.4	6.5

			nb obs	Moyenne	Médiane	Minimum	Maximum	Ecart-Type
migmatite	pH		4	6.5	6.5	6.0	6.8	0.3
	Ca	mg/L	4	6.0	5.3	2.5	10.8	3.6
	Mg	mg/L	4	1.7	1.5	1.0	2.7	0.8
	Na	mg/L	4	4.8	4.6	2.2	7.9	2.7
	K	mg/L	4	1.6	1.6	0.6	2.5	0.9
	HCO_3	mg/L	4	18.8	19.9	8.3	27.2	9.0
	Cl	mg/L	4	4.1	3.6	1.9	7.2	2.3
	SO_4	mg/L	4	3.4	2.7	0.7	7.5	2.9
	SiO_2	mg/L	4	17.5	16.7	10.7	25.7	7.4

			nb obs	Moyenne	Médiane	Minimum	Maximum	Ecart-Type
Schiste Milieu Libre	pH		3	6.5	6.7	6.1	6.8	0.4
	Ca	mg/L	3	4.3	4.4	3.6	4.9	0.7
	Mg	mg/L	3	2.2	2.2	1.9	2.4	0.3
	Na	mg/L	3	2.8	3.0	2.0	3.5	0.8
	K	mg/L	3	0.8	0.9	0.4	1.1	0.4
	HCO_3	mg/L	3	22.5	15.9	15.0	36.6	12.2
	Cl	mg/L	3	3.5	4.0	1.8	4.7	1.5
	SO_4	mg/L	3	2.6	3.0	0.9	3.8	1.5
	SiO_2	mg/L	3	8.1	9.7	3.2	11.3	4.3

nb obs : nombre d'observations utilisées pour le calcul des fonctions statistiques

			nb obs	Moyenne	Médiane	Minimum	Maximum	Ecart-Type
Schiste Milieu Libre <100 km des côtes	pH		3	6.5	6.6	5.6	7.3	0.9
	Ca	mg/L	3	27.4	9.0	1.4	71.8	38.6
	Mg	mg/L	3	6.5	6.5	1.4	11.5	5.0
	Na	mg/L	3	14.6	9.7	5.8	28.4	12.1
	K	mg/L	3	1.4	1.1	0.5	2.7	1.1
	HCO_3	mg/L	3	110.5	40.3	9.8	281.4	148.8
	Cl	mg/L	3	19.7	15.0	10.0	34.0	12.7
	SO_4	mg/L	3	15.3	19.0	7.0	20.0	7.2
	SiO_2	mg/L	3	15.9	16.0	11.7	20.0	4.2

			nb obs	Moyenne	Médiane	Minimum	Maximum	Ecart-Type
socle	pH		10	6.9	7.1	5.0	8.1	1.0
	Ca	mg/L	10	16.0	9.5	1.7	76.5	22.2
	Mg	mg/L	10	4.5	1.9	0.4	13.5	4.9
	Na	mg/L	10	2.5	1.4	0.0	10.1	3.0
	K	mg/L	10	1.0	0.9	0.1	3.3	0.9
	HCO_3	mg/L	10	57.0	27.0	2.9	242.0	73.3
	Cl	mg/L	10	4.3	2.9	0.5	20.0	5.8
	SO_4	mg/L	10	8.1	4.0	1.4	26.2	8.6
	SiO_2	mg/L	10	9.9	10.0	6.1	14.3	2.6

			nb obs	Moyenne	Médiane	Minimum	Maximum	Ecart-Type
volcanique	pH		8	6.5	6.4	6.4	6.6	0.1
	Ca	mg/L	8	4.2	4.0	3.2	6.2	1.1
	Mg	mg/L	8	1.3	1.4	0.5	2.6	0.8
	Na	mg/L	8	3.4	4.0	1.7	4.5	1.0
	K	mg/L	8	1.5	1.6	0.9	2.0	0.4
	HCO_3	mg/L	8	15.6	16.0	12.2	20.0	2.6
	Cl	mg/L	8	2.0	2.0	1.5	2.2	0.3
	SO_4	mg/L	8	4.4	4.5	2.0	8.0	2.0
	SiO_2	mg/L	8	11.0	11.0	9.0	13.0	1.5

			nb obs	Moyenne	Médiane	Minimum	Maximum	Ecart-Type
Grès Milieu Captif > 100 km des côtes	pH		54	7.1	7.2	5.1	8.2	0.6
	Ca	mg/L	54	37.9	24.9	1.4	140.0	39.0
	Mg	mg/L	54	10.0	5.8	0.3	39.4	10.1
	Na	mg/L	54	22.5	4.3	0.0	208.0	44.6
	K	mg/L	54	3.6	2.3	0.6	11.8	2.9
	HCO_3	mg/L	54	134.5	121.6	3.0	470.0	120.5
	Cl	mg/L	54	24.6	5.7	0.5	292.3	57.0
	SO_4	mg/L	54	39.5	9.5	0.5	512.0	84.2
	SiO_2	mg/L	54	9.7	7.0	2.8	75.0	12.1

			nb obs	Moyenne	Médiane	Minimum	Maximum	Ecart-Type
Grès Milieu Libre > 100 km des côtes	pH		28	6.5	6.9	4.5	8.4	1.0
	Ca	mg/L	28	34.8	8.1	2.0	127.0	43.5
	Mg	mg/L	28	7.2	2.6	0.4	30.9	8.4
	Na	mg/L	28	17.1	2.3	1.0	316.8	59.9
	K	mg/L	28	2.2	2.2	0.1	6.1	1.3
	HCO_3	mg/L	28	121.4	24.9	1.0	431.0	144.9
	Cl	mg/L	28	9.8	4.5	1.3	74.1	14.7
	SO_4	mg/L	28	34.4	15.0	0.8	290.4	60.4
	SiO_2	mg/L	28	7.6	7.9	1.4	15.4	3.6

nb obs : nombre d'observations utilisées pour le calcul des fonctions statistiques

			nb obs	Moyenne	Médiane	Minimum	Maximum	Ecart-Type
Grès Milieu Captif < 100 km des côtes	pH		5	7.7	7.7	7.4	7.8	0.2
	Ca	mg/L	5	44.2	45.3	30.2	62.5	13.2
	Mg	mg/L	5	8.2	7.6	2.7	12.4	3.8
	Na	mg/L	5	26.7	28.4	13.1	35.5	9.7
	K	mg/L	5	3.5	2.1	1.5	5.9	2.2
	HCO_3	mg/L	5	190.9	189.1	166.4	222.7	20.5
	Cl	mg/L	5	24.5	22.6	10.1	40.9	14.6
	SO_4	mg/L	5	15.1	5.2	0.9	35.0	16.8
	SiO_2	mg/L	5	12.7	11.8	9.4	16.7	3.2

			nb obs	Moyenne	Médiane	Minimum	Maximum	Ecart-Type
Sable milieu Captif > 100 km des côtes	pH		106	7.3	7.4	5.4	8.4	0.4
	Ca	mg/L	106	52.8	47.2	12.1	150.5	26.7
	Mg	mg/L	106	11.5	10.4	1.0	37.0	7.4
	Na	mg/L	106	26.4	21.5	1.9	133.7	23.3
	K	mg/L	106	4.7	1.9	0.6	19.0	4.6
	HCO_3	mg/L	106	184.2	173.7	28.1	418.5	74.2
	Cl	mg/L	106	24.9	15.1	2.4	272.0	32.6
	SO_4	mg/L	106	37.4	21.4	2.6	226.7	40.7
	SiO_2	mg/L	106	15.2	13.5	4.6	47.2	9.1

			nb obs	Moyenne	Médiane	Minimum	Maximum	Ecart-Type
sable Milieu Libre > 100 km des côtes	pH		62	7.3	7.4	5.8	8.3	0.6
	Ca	mg/L	62	61.0	67.0	3.8	135.2	34.4
	Mg	mg/L	62	10.3	9.0	1.0	48.0	8.2
	Na	mg/L	62	20.5	13.8	3.5	87.0	18.4
	K	mg/L	62	3.1	2.0	0.4	17.0	3.7
	HCO_3	mg/L	62	196.2	218.5	7.0	414.0	107.6
	Cl	mg/L	62	33.9	21.0	1.6	174.0	35.3
	SO_4	mg/L	62	28.4	26.8	1.0	200.0	27.1
	SiO_2	mg/L	62	10.6	9.8	0.1	37.9	6.8

			nb obs	Moyenne	Médiane	Minimum	Maximum	Ecart-Type
sable Milieu Captif < 100 km des côtes	pH		44	7.5	7.7	6.3	8.1	0.5
	Ca	mg/L	44	43.3	39.9	19.7	96.0	17.9
	Mg	mg/L	44	11.7	11.1	2.7	33.6	6.4
	Na	mg/L	44	29.6	22.0	9.6	108.4	22.3
	K	mg/L	44	4.5	3.7	1.2	12.0	2.4
	HCO_3	mg/L	44	180.8	191.6	70.7	294.7	52.4
	Cl	mg/L	44	29.0	20.4	7.9	118.9	23.8
	SO_4	mg/L	44	36.3	18.3	4.8	263.2	53.2
	SiO_2	mg/L	44	14.3	12.9	9.1	24.8	4.3

			nb obs	Moyenne	Médiane	Minimum	Maximum	Ecart-Type
sable Milieu Libre < 100 km des côtes	pH		15	7.5	7.6	6.5	8.2	0.4
	Ca	mg/L	15	46.4	43.4	14.7	94.3	23.3
	Mg	mg/L	15	16.1	16.4	5.1	34.7	9.5
	Na	mg/L	15	52.6	42.0	14.0	118.5	34.8
	K	mg/L	15	6.6	5.0	1.7	12.5	3.5
	HCO_3	mg/L	15	199.6	201.3	119.0	289.2	53.6
	Cl	mg/L	15	45.5	36.4	10.6	110.6	30.8
	SO_4	mg/L	15	76.6	33.2	0.5	279.9	93.2
	SiO_2	mg/L	15	13.6	12.7	8.8	24.8	3.9

nb obs : nombre d'observations utilisées pour le calcul des fonctions statistiques

			nb obs	Moyenne	Médiane	Minimum	Maximum	Ecart-Type
Calcaire Milieu captif > 100 km des côtes	pH		11	7.4	7.4	7.0	8.3	0.4
	Ca	mg/L	11	69.8	79.0	13.5	105.0	30.9
	Mg	mg/L	11	13.8	10.4	2.1	46.7	12.5
	Na	mg/L	11	28.5	7.3	4.7	106.6	32.1
	K	mg/L	11	2.1	0.9	0.7	6.4	1.9
	HCO_3	mg/L	11	291.4	301.3	194.0	364.0	55.2
	Cl	mg/L	11	18.3	15.9	6.3	48.9	11.6
	SO_4	mg/L	11	26.5	10.5	4.8	89.8	30.8
	SiO_2	mg/L	11	11.0	10.6	6.5	17.8	3.2

			nb obs	Moyenne	Médiane	Minimum	Maximum	Ecart-Type
calcaire Milieu Libre > 100 km des côtes	pH		64	7.3	7.3	6.9	8.0	0.2
	Ca	mg/L	64	97.0	98.4	40.1	194.5	22.5
	Mg	mg/L	64	13.2	11.1	0.7	44.2	9.7
	Na	mg/L	64	3.3	1.7	1.0	15.8	3.6
	K	mg/L	64	1.0	0.6	0.1	3.9	1.0
	HCO_3	mg/L	64	297.5	300.5	167.8	429.4	54.7
	Cl	mg/L	64	10.2	8.8	1.0	38.0	7.2
	SO_4	mg/L	64	28.1	18.4	1.8	390.3	49.0
	SiO_2	mg/L	64	7.1	6.6	3.4	17.4	2.9

			nb obs	Moyenne	Médiane	Minimum	Maximum	Ecart-Type
Calcaire Milieu Captif < 100 km des côtes	pH		108	7.7	7.7	6.5	8.5	0.4
	Ca	mg/L	108	51.0	42.3	18.0	146.7	26.7
	Mg	mg/L	108	9.4	7.2	2.7	34.3	6.0
	Na	mg/L	108	29.3	22.4	8.4	124.1	19.9
	K	mg/L	108	3.7	2.8	1.4	12.8	2.3
	HCO_3	mg/L	108	195.4	193.0	66.5	419.0	63.2
	Cl	mg/L	108	35.7	29.8	8.8	117.4	23.6
	SO_4	mg/L	108	23.7	9.3	0.2	277.6	46.0
	SiO_2	mg/L	108	12.7	12.4	8.6	23.5	2.3

			nb obs	Moyenne	Médiane	Minimum	Maximum	Ecart-Type
craie Milieu Libre > 100 km des côtes	pH		32	7.3	7.2	6.9	7.9	0.2
	Ca	mg/L	32	116.9	113.0	58.8	195.0	23.0
	Mg	mg/L	32	10.7	9.6	0.9	31.9	8.8
	Na	mg/L	32	11.1	9.8	3.1	56.7	9.4
	K	mg/L	32	2.5	2.3	0.5	8.2	1.9
	HCO_3	mg/L	32	338.8	335.0	139.0	470.0	57.9
	Cl	mg/L	32	21.3	20.5	5.6	67.0	11.2
	SO_4	mg/L	32	32.9	15.6	3.6	205.0	42.0
	SiO_2	mg/L	32	13.4	11.6	3.0	26.0	5.9

			nb obs	Moyenne	Médiane	Minimum	Maximum	Ecart-Type
craie Milieu Libre < 100 km des côtes	pH		87	7.2	7.3	6.6	7.9	0.2
	Ca	mg/L	87	112.0	111.0	56.0	204.0	17.3
	Mg	mg/L	87	5.7	4.0	2.2	37.5	5.9
	Na	mg/L	87	12.9	9.5	5.9	91.1	11.6
	K	mg/L	87	2.3	1.7	0.5	17.2	2.3
	HCO_3	mg/L	87	323.6	323.0	179.0	492.0	44.6
	Cl	mg/L	87	21.3	19.0	10.4	109.0	12.9
	SO_4	mg/L	87	19.8	10.0	1.7	244.0	34.9
	SiO_2	mg/L	87	11.8	10.0	3.8	30.5	4.8

nb obs : nombre d'observations utilisées pour le calcul des fonctions statistiques

Tableau 10 : statistiques élémentaires pour les éléments majeurs par type de lithologie et de contexte associé. Teneurs en mg/L.

2.2.2. Présentation par histogrammes

Les histogrammes des médianes des éléments permettent de visualiser directement les modalités de teneurs de chacune des lithologies.

Par paramètre, sont présentées succinctement les proportions spécifiques à chaque type de lithologie et les principaux traits qui se dégagent.

- La répartition du pH

Rappelons tout d'abord que l'hétérogénéité des méthodes de mesure, mesures in situ ou mesures au laboratoire, peut ici poser un problème quant à la comparaison des analyses. Deux groupes lithologiques se mettent en avant. Le premier représenté par le groupe des roches carbonatées avec un pH médian de l'ordre de 7.5 (Figure 13) et le second plutôt affilié aux roches cristallines avec un pH médian d'environ 6.5. Quelques traits se distinguent, comme par exemple la tendance à avoir au sein d'une même lithologie des pH plus importants en milieu captif.

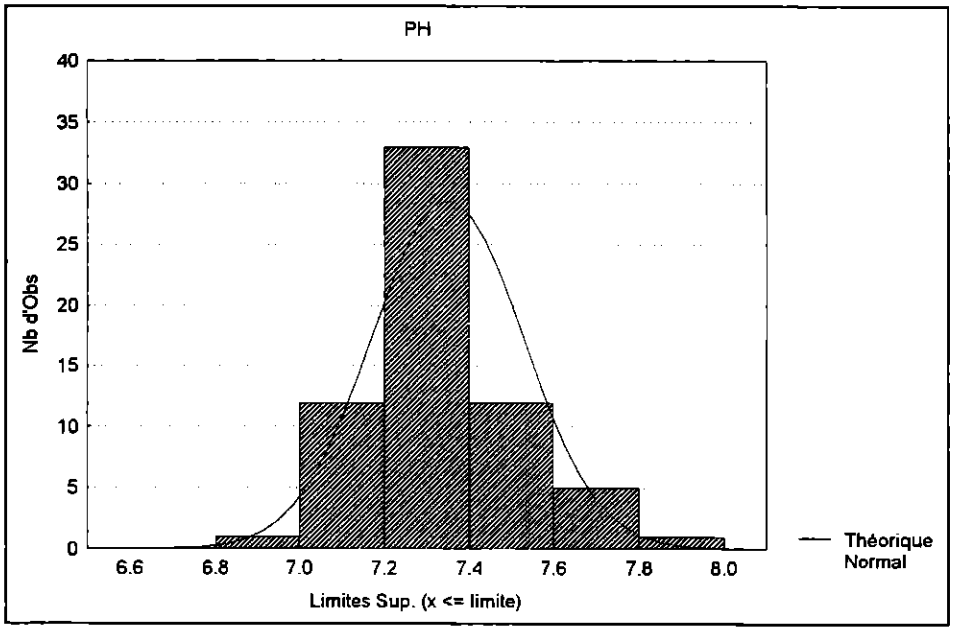


Figure 13 : Exemple de répartition du pH dans les eaux associées à la lithologie calcaire, en milieu captif et à plus de 100 km de la côte. Loi de répartition normale.

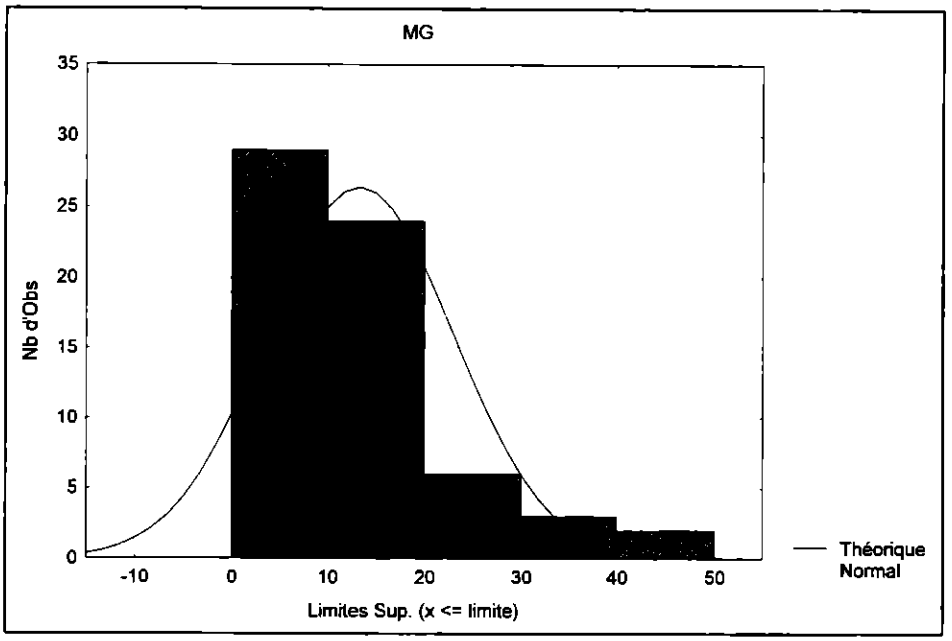


Figure 14 : Exemple de répartition du Mg dans les eaux associées à la lithologie calcaire, en milieu captif et à plus de 100 km de la côte. Loi de répartition log-normale.

2.3. CONCLUSIONS DE L'ETUDE STATISTIQUE

2.3.1. Synthèse sur les niveaux de référence géochimique des aquifères

Le Tableau 11 résume les teneurs moyennes obtenues grâce à l'analyse statistique pour chaque type lithologique.

Lithologie Générale	SiO_2	nb obs	Ca	Mg	Na	K	Cl	SO4	HCO_3	Ca/Mg	Ca/Na	SiO2/ Σc+
	meq/l		meq/l	meq/l	meq/l	meq/l	meq/l	meq/l	meq/l			
Calcaires	0.1	201	5.3	0.7	0.1	0.0	0.3	0.4	5.0	7.5	42.5	0.02
craie	0.2	123	5.6	0.3	0.3	0.0	0.5	0.3	5.1	21.3	17.7	0.03
Gneiss	0.3	7	0.1	0.1	0.2	0.0	0.1	0.1	0.2	1.1	0.8	0.64
Granite	0.2	26	0.5	0.2	0.2	0.0	0.1	0.1	0.3	2.1	2.2	0.20
grés	0.1	87	1.8	0.9	0.1	0.1	0.2	0.4	3.0	2.0	12.4	0.03
Micaschiste	0.2	7	0.1	0.1	0.1	0.0	0.1	0.0	0.1	1.5	1.0	0.57
Migmatite	0.3	4	0.3	0.1	0.2	0.0	0.1	0.1	0.3	2.2	1.3	0.58
Sable	0.4	227	3.0	0.9	1.1	0.0	0.8	0.7	2.9	3.5	2.7	0.06
Schiste	0.3	6	0.4	0.4	0.5	0.0	0.4	0.4	0.5	1.1	0.8	0.20
Lithologie générale	SiO2	nb obs	Ca	Mg	Na	K	Cl	SO4	HCO3	Ca/Mg	Ca/Na	
	mg/l		mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l			
Calcaires	6.8	201	105.4	8.5	2.8	1.0	11.7	17.8	305.0	7.5	42.5	
craie	11.6	123	112.4	3.2	7.3	1.5	18.8	13.0	311.0	21.3	17.7	
gneiss	19.3	7	2.8	1.5	4.0	1.0	4.2	3.0	9.6	1.1	0.8	
granite	13.5	26	9.2	2.7	4.7	1.4	5.1	4.8	20.1	2.1	2.2	
grés	7.2	87	36.2	11.2	3.3	2.4	6.4	19.6	182.9	2.0	12.4	
micaschiste	12.8	7	2.4	1.0	2.8	1.0	3.0	0.8	7.9	1.5	1.0	
migmatite	16.7	4	5.3	1.5	4.5	1.6	3.6	2.7	19.9	2.2	1.3	
Sable	21.1	227	59.6	10.4	25.8	1.3	27.7	31.4	175.1	3.5	2.7	
schiste	16.0	6	8.3	4.6	11.6	1.6	14.5	19.0	29.9	1.1	0.8	

nb obs = nombre d'observations utilisées pour le calcul
Σc+ = somme des cations exprimée en meq/l

Tableau 11 : Composition chimique moyenne des eaux souterraines utilisées pour l'étude statistique pour les principales lithologies d'aquifères associées.

2.3.2. Les données

Les limites de cette étude statistique reposent essentiellement sur la qualité des données. Malgré les enregistrements de l'ONQES et de la BSS apportés en complément des données des réseaux des agences, il n'a pas été possible d'obtenir un fichier global recensant de manière homogène les différents types lithologiques sur le territoire national. La répartition spatiale de ces données n'est pas homogène, il n'existe, par exemple, aucun enregistrement dans la région Bretagne, ce qui réduit d'autant le nombre d'observations associées à une lithologie de type roches cristallines, et dans la région Adour-Garonne le nombre de données récupérées apparaît faible pour une région dotée de grands aquifères en milieu sédimentaire.

Le nombre important de valeurs manquantes dans la base de données initiale a nécessité une élimination d'un nombre important d'enregistrements et d'autre part a contraint à

limiter le nombre de variables utilisées, afin de conserver une quantité minimale d'observations pour l'étude statistique.

Les points d'observation rattachés à la lithologie « alluvions » n'ayant pas été renseignés sur l'origine initiale géologique des éléments (sédimentaire, volcanique,...) n'ont pu être pris en compte dans l'étude.

Une part importante des données utilisées attestent d'un apport anthropique qui se surimpose à la minéralisation et qui masque les caractéristiques du fond géochimique naturel.

2.3.3. Les résultats

La cohérence des résultats est satisfaisante puisque les diverses méthodes multivariables appliquées restituent des résultats convergents. Cependant la différenciation des types de lithologies par les diverses méthodes n'est que peu probante. Ceci résulte du faible nombre de variables utilisables pour leur discrimination.

Les quatre traitements de données multivariables appliqués mettent cependant en évidence certaines caractéristiques associées à des types lithologiques particuliers, comme par exemple, les modalités des éléments propres à chacune.

Une base de données complète, reflétant les populations lithologiques aurait probablement donné de meilleurs résultats au niveau des statistiques par analyse multivariable.

L'intérêt des méthodes destinées à mettre en évidence une signature propre à une lithologie n'a pas forcement été concluant en raison de la variabilité des teneurs, de la présence de points d'observation affectés par un apport anthropique, et des effets possibles de communication ou de drainance entre aquifères.

Cette étude pourra être refaite et améliorée lorsque l'ensemble des données des réseaux patrimoniaux de bassin seront disponibles par le biais notamment de la base de données ADES.

ANNEXE

Résultats complémentaires de l'analyse statistique

Les planches citées dans le texte suivant sont disponibles dans le rapport BRGM-RP-50403 (Barbier et al., 2001).

I. MATRICE DE CORRELATION

Pour chacun des groupes lithologiques dont le nombre d'enregistrements est au minimum de 10, les coefficients de corrélations entre les 9 variables retenues ont été calculés ; de tels coefficients permettent de quantifier l'intensité de liaison linéaire entre des variables prises 2 à 2 (pouvant donc vérifier l'équation affine : variable1= cste (a)*variable2 + cste(b)). Les matrices de corrélations, par lithologies, obtenues sont présentées sur les planches 4-a à 4-e.

L'examen de ces matrices montre des liaisons positives entre par exemple le calcium et les bicarbonates pour les lithologies craies et calcaires, et négatives entre le calcium et le sodium pour les eaux issues de calcaires en milieu captif situées à plus de 100 km de la côte atlantique.

Dans la partie suivante, qui concerne le traitement des données multivariables, cette matrice de corrélation peut être généralisée à l'ensemble des lithologies. Ainsi, se dégage une tendance générale qui est en fait plus interprétable que ces diverses matrices « spécifiques ».

II. TRAITEMENT STATISTIQUE EN MULTIVARIABLES

La masse importante de données à gérer ne permet pas de réaliser une bonne interprétation des résultats. Un traitement spécifique par analyse multivariables a donc été réalisé.

a) La matrice de corrélation

La matrice de corrélation (Tableau 12) basée sur l'ensemble des types lithologiques fait ressortir quelques liaisons (en gras dans le tableau) :

	pH	Ca	Mg	Na	K	HCO_3	Cl	SO_4	SiO_2
pH	1								
Ca	0.22	1							
Mg	0.32	0.28	1						
Na	0.31	0.00	0.40	1					
K	0.23	-0.02	0.40	0.55	1				
HCO_3	0.38	**0.88**	0.44	0.11	0.10	1			
Cl	0.26	0.17	0.37	**0.73**	0.39	0.10	1		
SO_4	0.12	0.32	0.56	0.64	0.46	0.20	0.44	1	
SiO_2	0.03	-0.03	0.00	0.11	-0.04	-0.05	0.10	0.05	1

Tableau 12 : Matrice de corrélation généralisée

Ces deux relations sont mises en évidences dans la planche 5. Elles montrent le zonage des lithologies pour la relation linéaire Ca - HCO_3.

b) L'Analyse en Composante Principale (ACP)

Cette technique est utilisée afin de dégager des similitudes entre les points d'observation et les variables étudiées. C'est une méthode factorielle et linéaire qui traite de caractères numériques jouant tous le même rôle.

- **Cercle des variables (cercle des corrélations)**

La liaison entre les variables et les composantes principales affiche de relativement bons résultats (Figure 15). Ces relations sont résumées au travers du Tableau 13, qui affiche les corrélations entre facteurs et variables. A partir des premiers facteurs F1-F2, 58 % de la variance est exprimée. Le nuage est relativement mal structuré.

Variables	facteur 1	facteur 2	facteur 3	facteur 4	facteur 5
pH	0.50	0.19	0.14	**0.79**	-0.05
Ca	0.48	**0.79**	0.08	-0.24	0.20
Mg	**0.74**	0.09	-0.12	-0.06	-0.42
Na	**0.78**	-0.47	0.05	0.03	0.22
K	**0.63**	-0.38	-0.26	0.08	-0.30
HCO3	0.55	**0.79**	0.03	0.01	0.00
Cl	**0.71**	-0.33	0.13	0.02	0.51
SO4	**0.76**	-0.17	-0.08	-0.43	-0.10
SiO2	0.06	-0.16	**0.94**	-0.12	-0.24

Tableau 13 : ACP. Coefficients de corrélations « facteurs – variables »

L'axe F1 est défini par la minéralisation des eaux avec majoritairement les variables Mg, Na, Cl et SO4, l'axe F2 est associé aux variables bicarbonate et calcium, le troisième facteur est exprimé par la silice, le quatrième par le pH.

- **Cercle de projection des individus (c-à-d les points d'observation)**

Sur le plan de projection (F1- F2), un certain nombre de points se démarquent assez nettement du nuage centré sur l'origine de ces axes. Ainsi, une zonation des points d'observation est observée avec (planche 6) :

- les points associés au groupe des roches cristallines, anti-corrélé à l'axe 1, défini donc avec une faible minéralisation,
- les points associés à une lithologie sédimentaire- carbonates, corrélation positive sur l'axe F2, qui définit le caractère bicarbonaté calcique des eaux de ce groupe,
- les points associés aux autres roches sédimentaires sans véritable corrélation par rapport à l'un de ces deux facteurs et regroupés au niveau du nuage central.

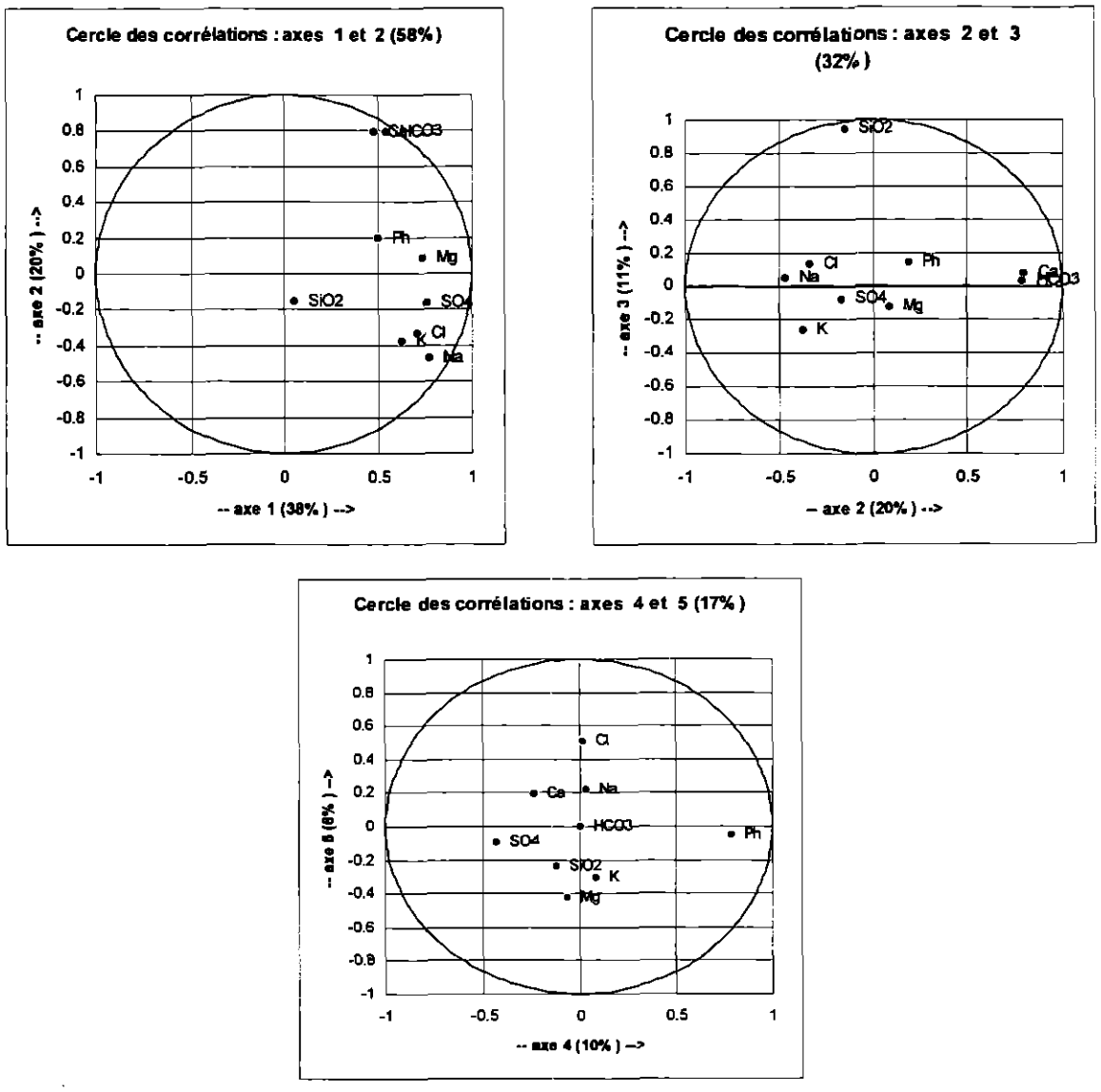


Figure 15 : ACP. Cercle des variables . Plans des axes F1-F2, F2-F3, F3-F4, F4-F5

Le report des unités statistiques sur le plan des facteurs F2-F3 (planche 7) quant à lui n'apporte pas de renseignements supplémentaires par rapport au report sur la projection précédente :

- une corrélation positive avec l'axe F2 pour les lithologies carbonatées,
- et une corrélation négative pour les lithologies cristallines.

Le troisième facteur ne permet pas de démontrer la mise en évidence d'une relation avec les lithologies sableuses, gréseuses et cristallines, notamment avec un enrichissement en silice (variable fortement corrélé à cet axe F3). Ce problème est probablement lié à un différentiel de minéralisation qui masque donc la représentativité de la variable silice.

Le report sur le plan des facteurs F3-F4 (planche 8) permet de mettre en avant le caractère captif des aquifères, ceci grâce à des corrélations significatives avec l'axe 4 (pH plus élevé dans les aquifères captifs).
Cette analyse en composantes principales ne permet pas d'apporter de résultats significatifs. Deux raisons principales peuvent être évoquées :

- l'absence de prise en compte des éléments traces, l'analyse ne se fait donc qu'avec les éléments majeurs, et ne permet pas d'aller plus loin dans l'analyse, notamment avec des variables spécifiques à un faciès lithologique particulier (exemple de granites enrichis en lithium, ou de l'augmentation du fer dans les aquifères captifs, etc...) qui pourraient apporter des éléments pour affiner les distinctions entre faciès,
- l'existence de points d'observation qui témoignent d'un apport anthropique qui perturbe le chimisme initial et donc le véritable fonds géochimique naturel.

Une schématisation de l'interpolation des trois projections est présentée en planche 9.

- **Répartition géographique des facteurs**

Une cartographie des nouvelles variables a été réalisée. Elle permet de voir dans quelle mesure ces dernières, résumant l'information initiale, se superposent avec les grandes entités hydrogéologiques (planches 10-a à 10-h).

Dans le Tableau 14, pour chacun des facteurs, le niveau de corrélation est reporté avec les annotations suivantes :

-	anti-corrélation par rapport à l'axe
+	corrélation positive par rapport à l'axe
0	absence de corrélation

Axes	Contexte hydrogéologique	niveau de corrélation	Lithologies associées
Axe F1	Libre	+, 0	*lithologies sédimentaires avec forte minéralisation*
	Libre	-	lithologie roches cristallines
	Captif	0	?
Axe F2	Libre	+	lithologie craie- calcaire
	Libre	-	lithologie roches cristallines
	Captif	+	lithologie craie- calcaire
Axe F3	Libre et captif	+	certaines lithologie sables et roches cristallines
Axe F4	Libre	-	lithologie roches cristallines
	Libre	0	lithologie roches sédimentaires
	Captif	+	zones captives en général sans distinction de lithologie

Tableau 14 : ACP. Interprétation cartographique des facteurs.

c) L'Analyse Factorielle des Correspondances (AFC)

Cette analyse est utilisée pour l'étude des tableaux de contingence, elle reste donc très subjective. En préalable au codage disjonctif complet (en 4 à 5 gammes), il convient de réaliser une petite étude descriptive de chacune des variables, afin de définir des partitions représentative. Cette méthode qui associe simultanément la projection des individus et des variables permet de rendre compte des gammes de chacune des variables pour chaque lithologie. Cette méthode est donc particulièrement utile et complémentaire à l'ACP.

Les résultats obtenus corroborent ceux de l'ACP comme le montrent les projections des points et des modalités (c'est à dire les gammes de valeurs obtenues pour chacune des variables) dans les plans des facteurs F1-F2, F2-F3 (planches 11-a et 11-b). Les zonages mis en évidence ne seront que brièvement commentés. Remarquons simplement que les groupes mis en évidence dans l'ACP émergent également dans ces projections. Le Tableau 15 présente pour chaque zonage identifié les modalités pour les variables exprimées.

Plan	lithologies corrélées	variable	Modalités (en mg/L excepté pour le pH)
(1,2)	roches cristallines	pH	5.5 - 6.5
		HCO_3	0 -100
		SiO_2	> 60
		Ca	0 - 40
	roches sédimentaires carbonatés	Ca	120 - 160
		Mg	> 40
		pH	6.5 - 7.5
(2,3)	calcaires (> 100 km) et craies	Ca	80 - 160
		Mg	> 40
		HCO_3	200 - 300
		pH	6.5 - 7.5
		SO_4	75 - 150
	calcaires (<100 km), sables captifs et grès captifs (<100 km).	pH	> 7.5
		K	12 - 16
		HCO_3	100 - 200
		Ca	40 - 80
		Mg	10 - 20
	gneiss, schistes, granites, roches volcaniques, socles (>100 km) et grès (> 100 km)	SO_4	150 - 300
		HCO_3	0 - 100
		SiO_2	> 30
		Ca	0 - 40
(3,4)	gneiss, schistes, micaschistes, migmatites, volcanique et socle (< 100 km)	SiO_2	> 60
		Mg	> 20
	sables libres (<100 km)	Cl	60 - 120
	sables libres (>100 km)	Ca	80 - 120
	Calcaires libres (<100 km)	SiO2	15 - 30

Tableau 15 : AFC. Interprétations modalités – lithologies

d) La Classification Ascendante Hiérarchique (CAH)

La CAH a été appliquée à l'ensemble des lithologies sur une demande de partition en 9 classes. Les propriétés de ces classes sont présentées planches 12 et 13. Certaines sont très réduites, en particulier les classes 2 et 5 (3 et 20 points respectivement), et leurs enregistrements se retrouvent aisément dans le plan factoriel (1,2) de l'ACP et de l'AFC en tant que points « marginaux » (individus excentrés des autres groupes).

Le dendogramme (planche14) permet grâce au niveau d'agrégation de préciser le degré de parenté des classes constituées. Le Tableau 16 résume les 4 groupes de classes et leur signification.

liens	classes	lithologies définies
classes apparentées	3 et 6	craies et calcaires
	1,4,7 et 8	calcaires (< 100km), sables et grès
classes différenciées	9	Roches cristallines
	2 et 5	points « marginaux »

Tableau 16 : CAH. Représentativité du niveau d'agrégation et parenté des classes

Les résultats de la CAH confirment ceux obtenus dans l'ACP par projection des individus dans les plans factoriels. L'intérêt de la CAH réside dans la constitution automatique de classes de points que seule une étude détaillée de plans factoriels différemment combinés et avec examen de contributions pourrait faire apparaître finement.

Le Tableau 17 résume les résultats globaux de la confrontation entre l'ACP et la CAH, en situant, lorsque cela est possible, les classes de la CAH dans les plans factoriels étudiés. Les annotations symbolisent par : (-) l'anti-corrélation, par (+) la corrélation positive et par (0) l'absence de corrélation).

CAH		ACP	
Classes	**lithologies représentées**	**Facteurs**	**Niveau de corrélation**
9	roches cristallines	F1	-
		F2	-
3 et 6	craies et calcaires	F1	0
		F2	+
1, 4, 7, 8	calcaires (<100km), sables et grès	F1	0
		F2	0

Tableau 17 : Localisation sur les facteurs de l'ACP des classes de la CAH.

La caractérisation chimique des 4 groupes de classes constituées a été mise en évidence au travers de paramètres statistiques de base (moyenne, médiane, écart-type, coefficient de variation). Les résultats obtenus sont récapitulés dans le Tableau 18.

La classe 9, regroupant les eaux de la lithologie roches cristallines, présente une plus faible minéralisation que les autres classes (teneurs en Ca, Mg, HCO_3, Cl et SiO_2 plus faibles) et un pH inférieur à 7.

Les classes 3 et 6, regroupant les eaux des lithologies type calcaires-craies, se différencient pas des teneurs plus importantes en Ca et HCO_3 tandis que les classes 1,4, 7 et 8, eaux associées aux autres types de roches sédimentaires sont elles relativement enrichies en Cl, SiO_2 et Na.

Eléments statistiques	Nb points d'obser-vation	classes	variables								
		Paramètre	pH	Ca	Mg	Na	K	HCO_3	Cl	SO_4	SiO_2
		unité		mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
moyenne	359	1, 4, 7 , 8	7.4	49.5	10.1	26.2	3.8	179.8	30.4	30	13.9
	241	3, 6	7.3	94.3	10.1	12.5	2.2	288.4	19.3	26.3	10.8
	87	9	6.7	20.2	4.7	14	2.2	70.9	10.7	25.5	7.3
	23	2, 5	7.3	55.4	11.6	35	5.1	170	37.9	67.2	11.9
médiane	359	1, 4, 7, 8	7.5	28.8	6.2	13.8	2.3	136.4	17.6	7.1	13.5
	241	3, 6	7.3	104	6.3	8.5	1.5	305	15	14.8	9.9
	87	9	6.7	6	1.6	3	1.5	21	3.7	5.4	7
	23	2, 5	7.5	45.6	8.7	21.1	3.1	166.3	18.6	19	11
écart-type	359	1, 4, 7, 8	0.7	33.1	7.6	29.7	2.5	101.1	45.2	28.7	10.6
	241	3, 6	0.4	33.1	6.6	12	2.3	90.8	13.8	34.8	4.8
	87	9	0.8	31	7.9	43.5	2.8	101.8	23.5	72.4	4.1
	23	2, 5	0.7	35.9	10.2	41.9	5	87.8	48.5	97.7	6.8
Coefficient de variation	359	1, 4, 7, 8	0.1	0.7	0.7	1.1	0.7	0.6	1.5	1	0.8
	241	3, 6	0.1	0.4	0.7	1	1.1	0.3	0.7	1.3	0.4
	87	9	0.1	1.5	1.7	3.1	1.2	1.4	2.2	2.8	0.6
	23	2, 5	0.1	0.6	0.9	1.2	1	0.5	1.3	1.5	0.6

Tableau 18 : Statistiques élémentaires sur les groupes de classes définis par la CAH.

L'interprétation cartographique (planche13) de ces classes se cale relativement bien avec la carte des aquifères libres. Les zones de socles et les zones sédimentaires sont identifiées par la projection de ces classes.

e) L'Analyse Factorielle Discriminante (AFD)

Les facteurs produits ici, au contraire de l'ACP, prennent des valeurs voisines pour les points appartenant à une même classe et des valeurs les plus différentes possibles pour des points appartenant à des classes distinctes.

- **Cercle des variables**

Les coefficients de corrélation entre les variables initiales et les facteurs discriminants sont reportés dans le Tableau 19.

	facteur 1	facteur 2	facteur 3	facteur 4	facteur 5
pH	-0.17	**0.83**	0.28	0.23	0.27
Ca	**-0.91**	0.15	-0.06	0.15	-0.29
Mg	-0.02	0.36	0.02	**0.79**	-0.22
Na	0.21	*0.56*	-0.23	0.08	-0.39
K	0.19	*0.55*	-0.44	0.23	-0.32
HCO3	**-0.85**	0.31	0.07	0.22	-0.08
Cl	0.07	*0.59*	-0.14	-0.02	-0.56
SO4	0.06	0.25	-0.26	0.41	**-0.65**
SiO2	0.10	0.26	-0.53	-0.25	0.35

Tableau 19 : AFD. Corrélation facteurs - variables

Ces valeurs correspondent aux coordonnées des « points variables » dans les cercles des corrélations (Figure 16). Le principal facteur discriminant est F1, représenté par les variables Ca et HCO3 avec une anti-corrélation, avec une valeur propre associée de 2.2. Le second facteur F2 est lié au pH et dans une moindre mesure au groupement Na-Cl-K, c'est-à-dire à la minéralisation de l'eau, avec une valeur propre de l'ordre de 0.7, donc nettement moins discriminante que la première.

Il est donc évident que dans la projection des points individus, seuls le caractère bicarbonaté calcique et le pH, seront des éléments qui permettront de discriminer essentiellement les groupes (valeurs propres et coefficients de corrélation).

- **« Points individus »**

La projection des points individus dans le plan formé par les deux axes 1 et 2 permet de mettre en évidence clairement 3 sous-ensembles déjà dégagés par l'ACP (planches 15 et 16).

Le Tableau 20 interprète globalement les relations avec les facteurs.

définition groupe	Facteurs	Niveau de corrélation
Calcaire- craie en milieu libre	F1	-
Lithologies en milieu captif	F2	+
Roches cristallines	F1	+
	F2	0

Tableau 20 : AFD. Situation des groupes discriminés

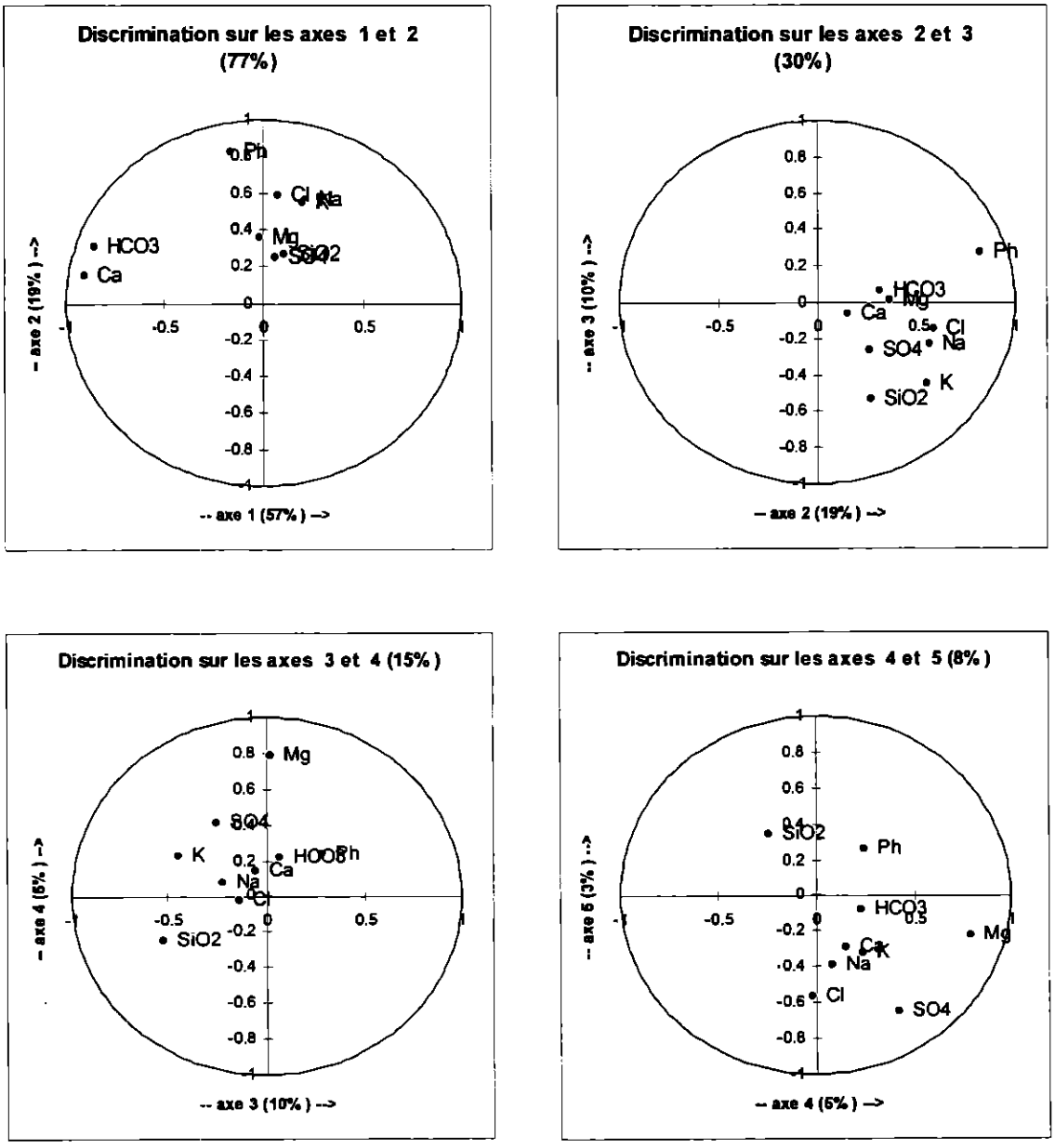


Figure 16 : AFD. Cercles des corrélations, axes 1-2, 2-3, 3-4, 4-5

- **Groupes d'affectation**

La méthode permet, outre les résultats précédents, de définir de nouveaux groupes d'affectation, par transferts de points d'une lithologie à laquelle ils apparaissaient peu liés vers une autre lithologie où les liaisons seraient plus fortes.

La planche 17 montre la redistribution des points d'après l'analyse factorielle. Seuls les groupes « sables captifs » et « calcaires libres à plus de 100 km de l'océan atlantique », ainsi que le groupe « craie libre à proximité de l'océan » semblent bien être reclassés. Leur signature chimique est donc bien différentiable des autres lithologies étudiées.

La difficulté de la méthode à reclasser dans la bonne lithologie les eaux semble résider dans la localisation de ces dernières (planches 18 et 19) qui leurs confèreraient donc une variabilité du signal chimique par rapport à leurs voisines respectives. Cela signifie donc que des eaux mal reclassées peuvent présenter des anomalies chimiques (pollution, drainance entre aquifères,...) ou que certains points d'une même lithologie annoncent des teneurs en éléments trop différentes de celles de leur groupe lithologique.

III. COMPARAISON AVEC LES RESULTATS ISSUS DE L'ETUDE SUR LES EAUX SUPERFICIELLES

Dans le cadre de la comparaison avec les travaux réalisés pour les eaux de surfaces par Meybeck (§ 1), diverses relations ont été testées afin de dégager des tendances sur le fond géochimique des eaux souterraines

a) le pH et la lithologie

Le Tableau 21 reprend les différentes lithologies associées aux points d'observation en y associant les divers quartiles du pH correspondants. Les roches sédimentaires, et en général les roches les plus minéralisées, présentent les pH les plus élevés (> 7), tandis que les roches cristallines, les moins minéralisées, ont des pH généralement inférieurs à 7.

Ces valeurs sont très différentes de celles obtenues sur les eaux superficielles par Meybeck (1984).

b) Relation pH - conductivité et lithologie

La mise en relation de ces deux variables (Figure 17) permet de réaliser un zonage sommaire des lithologies. Seule une opposition de 2 groupes est visible notamment, entre les roches cristallines (pH et minéralisation faibles) et les roches sédimentaires carbonatées (pH et minéralisation importantes). Il est impossible d'affiner plus précisément avec des lithologies plus précises.

	pH					
lithologie	Quartile 0	Quartile 1	Quartile 2	Quartile 3	Quartile 4	**nombre**
	minimum	**25 %**	**médiane**	**75 %**	**maximum**	**observations**
calcaire captif	7.3	7.3	7.4	7.4	7.4	119
calcaire libre	6.9	7.2	7.3	7.5	8.7	82
craie libre	6.0	7.1	7.3	7.4	8.2	123
Sable captif	6.0	7.3	7.4	7.5	7.9	150
Sable libre	6.6	7.2	7.2	7.5	7.6	77
grès captif	7.1	7.4	7.5	7.7	8.2	59
grès libre	4.5	5.5	7.1	7.4	8.4	28
schiste libre	5.6	5.9	6.3	6.8	7.3	6
gneiss	5.5	5.9	6.0	6.5	6.5	7
granite	5.0	5.8	6.4	6.8	7.7	26
micaschiste	5.6	5.8	6.0	6.3	7.3	7
migmatite	6.0	6.3	6.5	6.7	6.8	4
socle	5.0	6.4	7.3	7.5	8.1	11

Tableau 21 : Relation pH- type de lithologie associée aux points d'observation d'eau souterraines sélectionnés pour l'analyse statistique.

c) Relation calcium et lithologie

L'évolution du calcium avec la somme des cations (Figure 18) définit ici une classification nette des lithologies. Les différentes zones s'étalent depuis un pôle faiblement carbonaté (roche cristalline) vers un pôle fortement carbonaté (craies, calcaires). Dans la transition de ces deux pôles, se répartissent les lithologies sableuses et gréseuses. On retrouve les même schéma que pour les eaux superficielles (§ 1).

d) Composition chimique moyenne à partir des résultats des points d'observation

Le Tableau 11 présente pour différents paramètres la composition chimique moyenne des eaux souterraines issues de l'étude statistique et la Figure 19 présente sous forme de courbes les rapports Mg/Na et Ca/Na, pour permettre une comparaison avec les résultats obtenus sur les eaux de surface.

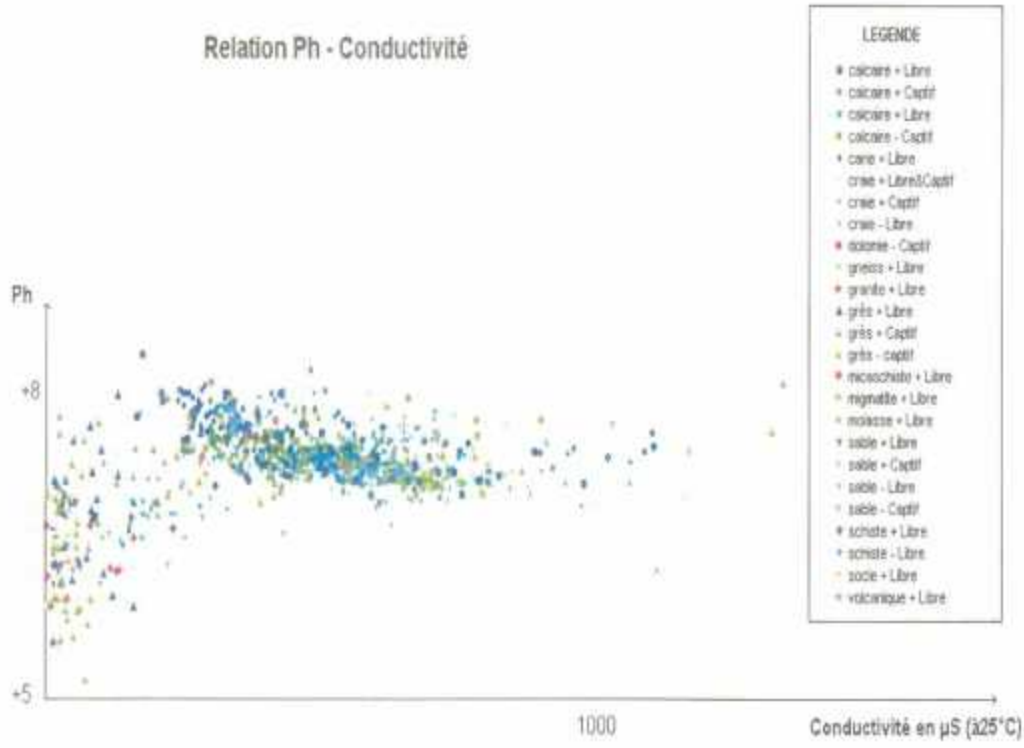


Figure 17 : relation pH – conductivité et lithologie pour les points d'observation des eaux souterraines sélectionnés pour l'analyse statistique.

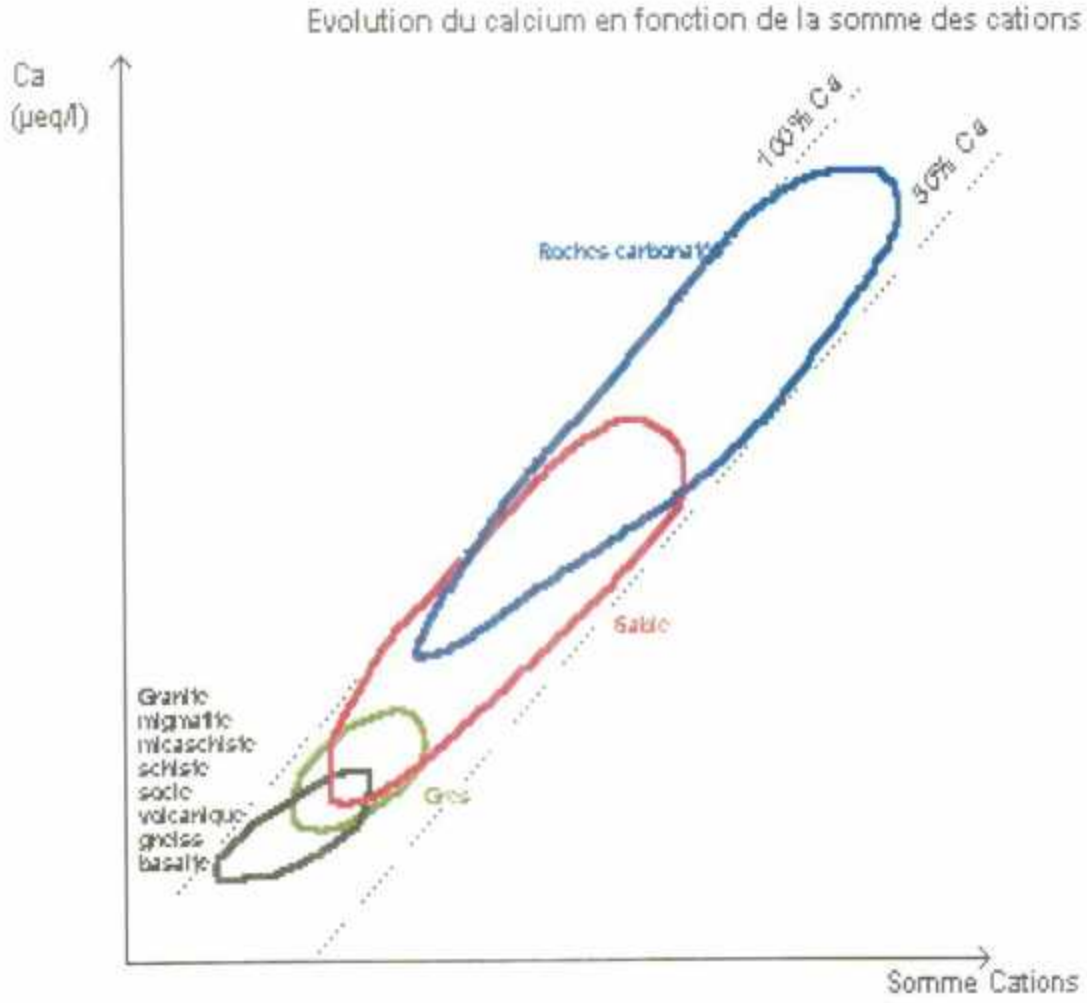


Figure 18 : Evolution du calcium avec la somme des cations dans les points d'observation d'eaux souterraines (données utilisées dans l'analyse statistique).

Lithologie Générale	SiO_2	Nobs	Ca	Mg	Na	K	Cl	SO4	HCO_3	Ca/Mg	Ca/Na	SiO2/ Σc+
	meq/l		meq/l	meq/l	meq/l	meq/l	meq/l	meq/l	meq/l			
Calcaires	0.1	201	5.3	0.7	0.1	0.0	0.3	0.4	5.0	7.5	42.5	0.02
craie	0.2	123	5.6	0.3	0.3	0.0	0.5	0.3	5.1	21.3	17.7	0.03
Gneiss	0.3	7	0.1	0.1	0.2	0.0	0.1	0.1	0.2	1.1	0.8	0.64
Granite	0.2	26	0.5	0.2	0.2	0.0	0.1	0.1	0.3	2.1	2.2	0.20
grés	0.1	87	1.8	0.9	0.1	0.1	0.2	0.4	3.0	2.0	12.4	0.03
Micaschiste	0.2	7	0.1	0.1	0.1	0.0	0.1	0.0	0.1	1.5	1.0	0.57
Migmatite	0.3	4	0.3	0.1	0.2	0.0	0.1	0.1	0.3	2.2	1.3	0.58
Sable	0.4	227	3.0	0.9	1.1	0.0	0.8	0.7	2.9	3.5	2.7	0.06
Schiste	0.3	6	0.4	0.4	0.5	0.0	0.4	0.4	0.5	1.1	0.8	0.20
Litho. gén.	SiO2	Nobs	Ca	Mg	Na	K	Cl	SO4	HCO3	Ca/Mg	Ca/Na	
	mg/l		mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l			
Calcaires	6.8	201	105.4	8.5	2.8	1.0	11.7	17.8	305.0	7.5	42.5	
craie	11.6	123	112.4	3.2	7.3	1.5	18.8	13.0	311.0	21.3	17.7	
gneiss	19.3	7	2.8	1.5	4.0	1.0	4.2	3.0	9.6	1.1	0.8	
granite	13.5	26	9.2	2.7	4.7	1.4	5.1	4.8	20.1	2.1	2.2	
grés	7.2	87	36.2	11.2	3.3	2.4	6.4	19.6	182.9	2.0	12.4	
micaschiste	12.8	7	2.4	1.0	2.8	1.0	3.0	0.8	7.9	1.5	1.0	
migmatite	16.7	4	5.3	1.5	4.5	1.6	3.6	2.7	19.9	2.2	1.3	
Sable	21.1	227	59.6	10.4	25.8	1.3	27.7	31.4	175.1	3.5	2.7	
schiste	16.0	6	8.3	4.6	11.6	1.6	14.5	19.0	29.9	1.1	0.8	

Nobs = nombre d'observations
Σc+ = somme des cations exprimée en meq/l

Tableau 22 : Composition chimique moyenne des eaux souterraines utilisées pour l'étude statistique pour les principales lithologies d'aquifères associées.

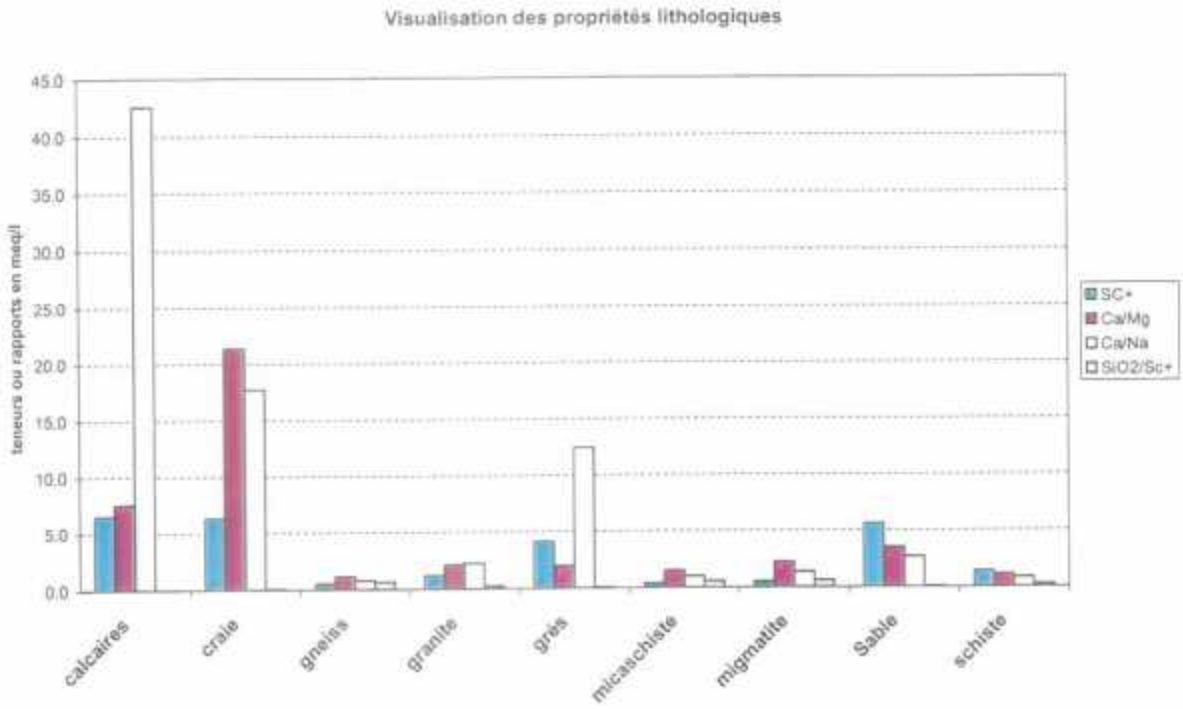


Figure 19 : Représentation graphique de la somme des cations et des rapports Ca/Mg, Ca/Na et SiO2/E cations par type lithologique pour les eaux souterraines utilisées dans l'étude statistique.

BRGM
SERVICE EAU
Unité Gestion de la Ressource et Impacts Environnementaux
BP 6009 – 45090 Orléans cedex 2 – France –Tél. : 33 (0)2 38 64 34 34

DOCUMENT PUBLIC

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

Volume 3 : Synthèse des connaissances sur les éléments mineurs

Etude réalisée dans le cadre des opérations de Service public du BRGM 00EAU318
Convention BRGM/MATE 013/01

A. Blum, L. Chery, J. Barbier, D. Baudry, E. Petelet-Giraud
avec la collaboration de
N. Ruppert, J-J. Seguin, P. Vigouroux

Août 2002
BRGM/RP-51549-FR

BRGM

Mots clés : fonds géochimique, qualité des eaux souterraines, géochimie, éléments traces, éléments majeurs, Aquifère du Jurassique, Lot-et-Garonne, Dordogne, Coirons.

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

Blum A., Chery L., Barbier J., Baudry D., Petelet-Giraud E. (2002) – Contribution à la caractérisation des états de référence géochimique des eaux souterraines. Outils et méthodologie. Rapport final, Rapport BRGM RP-51549-FR, 5 volumes.

© BRGM, 2002, ce document ne peut être reproduit en totalité ou en partie sans l'autorisation expresse du Ministère de l'Ecologie et du Développement Durable, Direction de l'Eau et du BRGM.

Sommaire

1. Rappel des normes relatives aux éléments indésirables et aux éléments toxiques 9
1.1. Les décrets français du 3 janvier 1989 et du 20 décembre 2001 9
1.2. La directive européenne 98/83/CE 10
2. Les éléments toxiques 13
2.1. Antimoine 13
2.2. Arsenic 16
2.3. Cadmium 19
2.4. Chrome 21
2.5. Mercure 24
2.6. Nickel 26
2.7. Plomb 29
2.8. Sélénium 31
3. Les éléments indésirables 37
3.1. Aluminium 37
3.2. Argent 44
3.3. Baryum 46
3.4. Bore 51
3.5. Cuivre 56
3.6. Fer 60
3.7. Manganèse 67
3.8. Fluor 72
3.9. Caractéristiques générales 72
3.10. Phosphore 75
3.11. Toxicité et normes 76
3.12. Zinc 79
3.13. Synthèse sur les occurrences naturelles en éléments toxiques et indésirables dans les eaux souterraines 82
4. Autres paramètres 87
4.1. Strontium 87
4.2. Ammonium 89
4.3. Turbidité et matières en suspension (MES) 90
4.4. Oxydabilité 91
4.5. Carbone organique total (COT) et carbone organique dissous (COD) 91
4.6. Conclusions 92

Table des illustrations

Figures

Figure 1 : Diagramme potentiel-pH de l'arsenic.. 16
Figure 2 : Relation entre la géochimie des sols et les concentrations dans les eaux pour l'arsenic en Auvergne et Limousin.. 18
Figure 3 : Champs de stabilité des formes solides et des principales formes dissoutes du cadmium dans le système $Cd+CO_2+S+H_2O$ à 25°C et 1 atmosphère..... 20
Figure 4 : Diagramme Eh-pH du chrome (Cr=5.2 µg/L)..... 22
Figure 5 : champs de stabilité du mercure en solution à 25°C et sous une atmosphère (Cl^-=36 mg/L ; SO_4^{2-}=96mg/L).. 25
Figure 6 : diagramme Eh-pH du nickel..... 27
Figure 7 : diagramme Eh-pH du sélénium 32
Figure 8 : concentrations en sélénium et en nitrates dans les aquifères du Dogger et de l'Oxfordien du Bassin Rhin-Meuse.. 35
Figure 9 : concentrations en sélénium et en chlore dans les aquifères du Dogger, de l'Oxfordien, et des Grès du Trias inférieur du Bassin Rhin-Meuse..... 35
Figure 10 : relation sélénium-cadmium dans l'aquifère des Grès du Trias inférieur.. 36
Figure 11 : solubilité de l'aluminium en fonction du pH. Les droites sont construites à partir des constantes thermodynamiques, les points ont été relevés dans différents lacs de montagne tessinois.. 37
Figure 12 : relation entre concentrations en aluminium et pH dans les ruisseaux des Vosges40
Figure 13 : relation entre concentration en aluminium et pH, dans les eaux souterraines du bassin Rhin-Meuse..... 41
Figure 14 : relation aluminium – pH dans l'aquifère crayeux du bassin Artois/Mélantois Sud.. 42
Figure 15 : relation aluminium – sulfates et chlore dans l'aquifère crayeux du bassin Artois/Mélantois Sud.. 42
Figure 16 : relation aluminium – pH dans l'aquifère carbonifère duNord.. 43
Figure 17 : relation aluminium – fer dans l'aquifère Carbonifère du Nord..... 43
Figure 18 : Domaines de stabilité de formes solides de l'argent et solubilité à l'équilibre de l'argent dans le système $Ag+H_2O+O_2$ (Cl=35 mg/L ; HCO_3^-=61 mg/L ; SO_4^{2-}=9.6 mg/L ; T=25°C ; P=1atm.)..... 45
Figure 19 : solubilité de l'argent en présence d'hydroxydes ferriques (Ag=11 µg/l)..... 45
Figure 20 : relation entre la géochimie des sols et les concentrations dans les eaux pour le baryum. Exemple du Trias de l'Ardèche 47
Figure 21 : corrélation entre les concentrations en sulfate et en baryum dans les eaux de captage situées dans un environnement riche en baryum. Trias de l'Ardèche. 47
Figure 22 : relation baryum – nitrate dans l'aquifère du Bathonien (Bassin Seine-Normandie).. 49
Figure 23 : relation baryum – sulfate dans l'aquifère Bathonien (Bassin Seine-Normandie).. 50
Figure 24 : relation baryum – chlorure dans l'aquifère Bathonien (Bassin Seine-Normandie).. 50
Figure 25 : distribution des formes chimiques du bore en fonction du pH..... 52
Figure 26 : teneur en bore dans les eaux de pluie de Floride en fonction de la distance aux côtes.. 54

Figure 27 : domaines de stabilité des formes solides du cuivre dans le système $Cu+H_2O+O_2+CO_2+SO_4$.. 57
Figure 28 : corrélations cuivre – nitrate et cuivre – sulfate dans les alluvions de la plaine d'Alsace.. 60
Figure 29 : champs de stabilité des formes dissoutes et solides du fer en fonction du pH et du Eh à 25°C et sous 1 atmosphère (SO_4^{2-}=96 mg/L ; HCO_3^-=61 mg/L ; fer dissous=56 µg/L).. 62
Figure 30 : relation fer – chlorure dans l'aquifère Carbonifère du Nord.. 65
Figure 31 : champs de stabilité des formes solides et dissoutes du manganèse à 25°C et 1 atmosphère (SO_4^{2-}=96 mg/L, HCO_3^-=61 mg/L).. 68
Figure 32 : concentration en manganèse dans la nappe de la plaine d'Alsace.. 71
Figure 33 : relation manganèse – chlorure, nitrate dans l'aquifère alluvionnaire Holocène – Pléistocène du bassin Seine – Normandie.. 72
Figure 34 : pourcentages des espèces de phosphate dissous en fonction du pH à 25°C et 1 atmosphère.. 76
Figure 35 : champs de stabilité des formes solides et dissoutes du zinc dans le système $Zn+CO_2+S+H_2O$ à 25 °C et 1 atmosphère.. 80
Figure 36 : relation entre la géochimie des sols et les concentrations dans les eaux pour le zinc. Exemple du Trias de l'Ardèche 81

Tableaux

Tableau 1 : concentrations maximales admissibles (en µg/L) en éléments toxiques et indésirables dans les eaux destinées à la consommation humaine..... 11
Tableau 2 : Abondances moyennes à l'échelle mondiale en éléments toxiques, indésirables, et majeurs dans les principaux types de roche (en ppm ou mg/Kg). 13
Tableau 3 : teneurs en antimoine dans les eaux et contexte géologique associé. Exemple de forages en Auvergne. 15
Tableau 4 : concentrations en sélénium (en µg/L) dans des séries secondaires du Bassin Rhin-Meuse.. 34
Tableau 5 : influence de la filtration (à 0,45 µ) sur les concentrations en Al dans des eaux acides de sources thermales de l'Ardèche..... 38
Tableau 6 : influence de la filtration (à 0,45 µ) sur les concentrations en Al et Fe dans des eaux neutres de points d'eau de l'Ardèche. 38
Tableau 7 : teneurs moyennes en fer, pH, et Eh dans l'aquifère des sables aptiens dans l'Aube en 1986..... 64
Tableau 8 : teneurs moyennes en manganèse, pH, et Eh dans l'aquifère des sables aptiens dans l'Aube en 1986.. 69
Tableau 9 : teneurs en orthophosphate et autres éléments (en mg/L) dans l'Eocène et l'Oligocène du Bassin Parisien. Exemples de points d'eau du département de l'Essonne.. 77
Tableau 10 : exemples de teneurs en orthophosphate et autres éléments (en mg/L) dans des aquifères tertiaires du Bassin Aquitain.. 78
Tableau 11 : concentrations maximales connues (en µg/L) en éléments toxiques et indésirables (d'origine naturelle uniquement). Les minima sont nuls ou du moins inférieurs à la limite de détection des analyses. 83
Tableau 12 : synthèse des occurrences en éléments toxiques et indésirables, susceptibles de dépasser les normes AEP, en fonction de la nature de l'aquifère. Les lettres entre parenthèses renvoient aux commentaires exposés ci-après. 84
Tableau 13 : teneurs moyennes en strontium dans les aquifères du Bassin de Paris..... 88
Tableau 14 : teneurs maximales et minimales en strontium dans certains aquifères du Bassin Seine-Normandie.. 89
Tableau 15 : concentrations en Sr^{2+} dans des aquifères riches en huntite d'Oman.. 89

Introduction

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

L'exposé est présenté sous forme d'un inventaire des éléments. Ceux-ci sont répertoriés en deux groupes, faisant référence à la réglementation relative aux eaux souterraines destinées à l'AEP : éléments toxiques et éléments indésirables (décrets français 89-3 et 2001-1220, Directive 98/83/CE). Pour chaque élément, après avoir rappelé ses principales caractéristiques, on trouvera des informations sur les concentrations dans les eaux souterraines et le contexte géologique favorable à sa présence. Enfin, des exemples, choisis de préférence en France, permettront d'illustrer ce propos.

1. Rappel des normes relatives aux éléments indésirables et aux éléments toxiques

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

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

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

Deux textes sont actuellement en vigueur pour définir les normes en éléments toxiques et indésirables dans les eaux destinées à la consommation humaine : le décret français 89-3, et la Directive européenne de 1998 (98/83/CE). A ces deux textes, vient s'ajouter le tout nouveau décret français n°2001-1220 du 20 décembre 2001. Il met en application la Directive européenne de 1998, et devrait remplacer, pour la plupart des éléments, les limites de qualité définies par le décret 89-3 à compter du 25 décembre 2003.

1.1. LES DECRETS FRANÇAIS DU 3 JANVIER 1989 ET DU 20 DECEMBRE 2001

1.1.1. Le décret français du 3 janvier 1989 (n°89-3)

Ce décret fixe des valeurs limites pour l'alimentation en eau potable sur les paramètres suivants :

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

Ce texte est depuis le 20 décembre 2001 remplacé par le nouveau décret n°2001-1220 qui transpose en droit français la directive 98/83/CE.

Les valeurs guides définies pour les éléments toxiques et indésirables sont reportées dans le Tableau 1. Elles sont applicables au point de mise en distribution de l'eau, qu'il y ait eu traitement ou non.

Le décret français du 20 décembre 2001 (n°2001-1220)

Ce décret correspond à la transposition en droit français de la Directive 98/83/CE. Il remplacera à compter du 25 décembre 2003 le décret 89-3. Les normes fixées par ce texte figurent dans le Tableau 1.

1.2. LA DIRECTIVE 98/83/CE

La récente directive européenne du 3 novembre 1998 (98/83/CE) fixe des concentrations maximales admissibles (CMA) plus strictes, notamment pour les éléments toxiques et indésirables (Tableau 1). Le décret 1220 du 20 décembre 2001 tient compte de ces décisions.

	Elément	*France, décret 2001-1220*	*Directive 98/83/CE*	*France, décret 89-3*	*Risque(s) associé(s)*
Indésirables	**Al**	200	200	200	Coloration, goût, maladie d'Alzheimer ? Encéphalopathies myocloniques
	Ag	-	-	10	Argyrie (dose totale>10g)
	Ba	700	-	100*	-
	B	1 000	1 000	-	Irritations gastro-intestinales Troubles de la reproduction ?
	Cu	2 000	2 000	1 000	Irritations intestinales Cirrhoses chez certaines personnes
	Fe	200	200	200	Coloration, goût
	Mn	50	50	50	Formation de dépôts noirs
	F	1 500	1 500	1 500 (T=8-12°C) 700 (T=25-30°C)	Fluorose dentaire et/ou squelettique
	P	-	-	5 000	(eutrophisation des cours d'eau)
	Zn	-	-	5 000	Goût, aspect
Toxiques	**Sb**	5	5	50	SbO3 : cancer, réduction de la durée de vie ?
	As	10	10	50	Poison Cancérigène (cutané)
	Cd	5	5	5	Accumulation dans les reins Cancérigène (en inhalation) Détérioration des os
	Cr	50	50	50	Cancer du poumon (Cr^{VI}) Génotoxicité (Cr^{VI})
	Hg	1	1	1	Organique : affection du système nerveux central Inorganique : reins
	Ni	20	20	50	Allergène Inhalation : asthme, cancérigène, mutagène
	Pb	10	10	50	Aigüe : système nerveux central, moëlle osseuse, appareil digestif Chronique : système nerveux central (saturnisme)
	Se	10	10	10	Aigües : atteintes cutanées, respiratoires Chronique : appareil digestif, troubles neurologiques, dentaires

**recommandation pour les eaux de surface destinées à l'AEP. L'OMS suggère une valeur guide de 0.7 mg/L.*

Tableau 1 : concentrations maximales admissibles (en µg/L) en éléments toxiques et indésirables dans les eaux destinées à la consommation humaine

2. Les éléments toxiques

2.1. ANTIMOINE

2.1.1. Caractéristiques générales

D'un point de vue chimique, l'antimoine est similaire à l'arsenic (cf. § 2.2). C'est un élément peu abondant dans les roches (Tableau 2) comme dans les eaux naturelles.

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

Tableau 2 : Abondances moyennes à l'échelle mondiale en éléments toxiques, indésirables, et majeurs dans les principaux types de roche (en ppm ou mg/Kg). D'après Horn et Adams (1966) dans Hem (1985)

2.1.2. Toxicité et normes

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

La norme française fixe une concentration maximale admissible en antimoine de 10 µg/L. La limite recommandée par la directive européenne du 03/11/98 est de 5 µg/L. Le nouveau décret français 2001-1220 du 20/12/01 suit cette limite qui devra être appliquée à compter du 25 décembre 2003.

2.1.3. Concentration dans les eaux souterraines

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

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

2.1.4. Contexte géologique favorable à la présence d'antimoine

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

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

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

2.1.5. Exemples d'eaux souterraines contenant de l'antimoine

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

Auvergne : une étude sur les relations entre fonds géochimique et concentration dans les eaux souterraines (Barbier et Chery, 1997) a fourni quelques teneurs en antimoine supérieures à 1µg/L (Tableau 3). La plupart de ces points sont voisins de petits cours d'eau dont les alluvions sont riches en antimoine (50 ppm, voire plus). Mais la proximité de mines d'antimoine pour les captages de La Fage 2, Troupenat, et Le Bech peut en grande partie expliquer ces anomalies, même s'il semble exister, sur cette zone, une relation entre le fonds géochimique et la concentration en antimoine dans les eaux souterraines. Mais étant donné le petit nombre de valeurs, il paraît hasardeux d'étendre ces conclusions à d'autres secteurs.

Lieu	*Département*	*n°BSS*	*X*	*Y*	*Nature*	*Contexte géologique*	*Sb (µg/L)*
Le Bech	Corrèze	07625X009	559 494	2 028 357	source	micaschistes	<1
La Grénerie	''	-	537 450	2 059 188	forage	gneiss, anatexites	3
La Fage 2	Haute-Loire	-	672 200	2 025 500	source	Gneiss	2
Frideyre	''	-	671 600	2 029 150	source	basaltes sur micaschistes	2
Troupenat	''	-	673 900	2 025 800	source	gneiss	
La Vialette	Haute Loire	-	683 739	2 024 000	Puits	Alluvions	7

Tableau 3 : teneurs en antimoine dans les eaux et contexte géologique associé. Exemple de forages en Auvergne (Barbier et Chery, 1997).

Bassin Seine-Normandie : en 2000, les données du réseau qualité de l'AESN fournissent des concentrations bien supérieures à la norme : 30 µg/L dans les calcaires du Jurassique, 70 µg/L dans des schistes et des granites. En réalité, la proximité de sites industriels est signalée dans le premier cas, si bien qu'une origine anthropique, et non géologique, est à envisager. Dans le deuxième cas, l'environnement du forage est agricole. Cependant, les activités agricoles ne constitueraient pas une source de pollution à l'antimoine (cf. annexe 4 du volume 1). L'origine de l'antimoine dans ce forage reste donc indéterminée.

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

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

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

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

2.2. ARSENIC

2.2.1. Caractéristiques générales

- Caractéristiques chimiques :
En solution, l'arsenic se présente essentiellement sous forme inorganique. Ses formes stables sont les ions arséniate As^{5+} et arsénite As^{3+}. La Figure 1 représente les formes d'arsenic dissous en fonction du pH et du Eh. La forme trivalente domine en milieu réducteur et si les conditions le permettent, il y a coprécipitation avec du soufre pour former des sulfures. En milieu oxydant, la forme pentavalente prédomine et tend à être adsorbée ou à coprécipiter avec des hydroxydes de fer. Les conditions d'oxydoréduction sont donc essentielles dans le contrôle de la mobilité de l'arsenic.

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

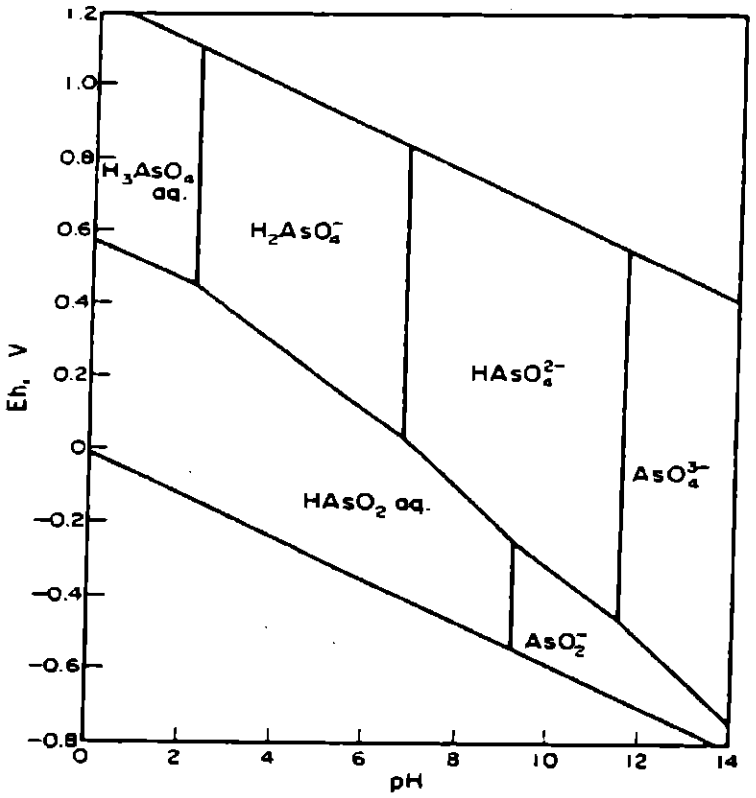


Figure 1 : Diagramme potentiel-pH de l'arsenic. D'après Hem, 1977.

- Les sources minérales de l'arsenic :
L'arsenic est relativement concentré dans les verres volcaniques, les minéraux silicatés et les roches ignées contenant du fer ferrique. Dans les roches métamorphiques, sa teneur est très variable car elle dépend de la composition de la roche d'origine. De fortes concentrations sont également possibles en milieu sédimentaire. L'arsenic peut être adsorbé sur les argiles, dans

les marnes, et être associé à de la matière organique ou à la pyrite. Dans les sables et les calcaires, les teneurs sont plutôt faibles (Tableau 2).

2.2.2. Toxicité et normes

Le décret français du 3 janvier 1989 relatif aux eaux destinées à la consommation humaine prévoit une concentration maximale en arsenic de 50 µg/L. Cette teneur a été abaissée à 10 µg/L par la Directive européenne de 1998 et par le décret français 2001-1220 du 20/12/01.

L'arsenic est un élément toxique. Il a été reconnu comme cancérogène par les spécialistes et est associé à divers symptômes comme des atteintes cutanées, des troubles cardio-vasculaires ou encore des atteintes pulmonaires. Notons que la forme trivalente de l'Arsenic (As^{III}) est plus toxique que la forme pentavalente (As^{V}), et que les formes organiques sont les moins nocives. Ainsi, pour apprécier la toxicité de cet élément dans un point d'eau, il est nécessaire de réaliser sur le terrain des séparations As^{III}/As^{V} afin de déterminer la spéciation de l'élément (Sanjuan *et al.*, 2001).

2.2.3. L'arsenic dans les eaux souterraines

Des concentrations dans les eaux souterraines de quelques µg/L à quelques dizaines de µg/L en arsenic sont assez fréquentes. Les normes de potabilité sont ainsi souvent dépassées.

La teneur en arsenic d'un aquifère dépend des facteurs chimiques évoqués ci-dessus. Il a été également démontré que de fortes teneurs dans les eaux peuvent être associées à des concentrations importantes en arsenic dans le sol (Figure 2). La profondeur semble jouer aussi un rôle important, les aquifères profonds étant plus concentrés. Plus généralement, les variations des conditions d'oxydoréduction du milieu influencent la teneur en arsenic.

D'autres paramètres chimiques agiraient également sur la concentration en arsenic des eaux souterraines. Charlet *et al.* (2001) montrent ainsi que les ions Ba^{2+} et Fe^{2+} limitent la solubilité de l'arsenic As^{V} (par précipitation des minéraux $Ba_3(AsO_4)_2$ et $Fe_3(AsO_4)_2$).

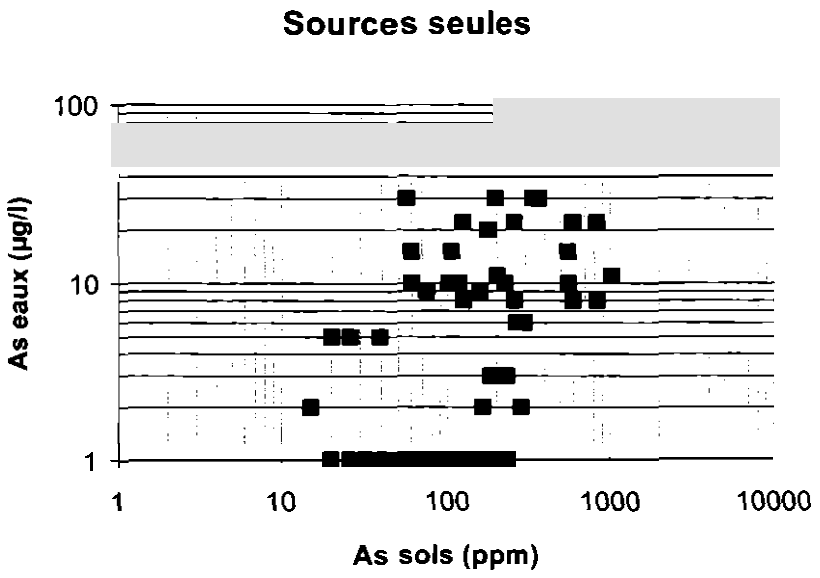


Figure 2 : Relation entre la géochimie des sols et les concentrations dans les eaux pour l'arsenic en Auvergne et Limousin. D'après Barbier et Chery, 1997.

2.2.4. Contexte géologique favorable à la présence d'arsenic

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

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

2.2.5. Exemples d'aquifères contaminés par l'arsenic

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

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

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

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

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

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

Dans une étude récente, Sanjuan *et al.* (2001) mettent en évidence des contaminations naturelles en arsenic dans des sources de la région d'Auzelles (Puy-de-Dôme) émergeant dans un contexte granitique. Les teneurs atteignent 140 µg/L et la forme pentavalente de l'arsenic prédomine.

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

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

2.3. CADMIUM

2.3.1. Caractéristiques générales

Les propriétés chimiques du cadmium sont proches de celles du zinc. Mais il est nettement moins abondant (Tableau 2). Le ratio Cd/Zn est de l'ordre de 1/1000. Il est généralement présent dans des minerais de zinc comme la sphalérite ZnS (ou blende). Ce minéral est

souvent associé à des filons hydrothermaux. On le trouve également dans les roches sédimentaires (carbonate de cadmium $CaCO_3$). Enfin, il est couramment associé à la pyrite et à la galène.

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

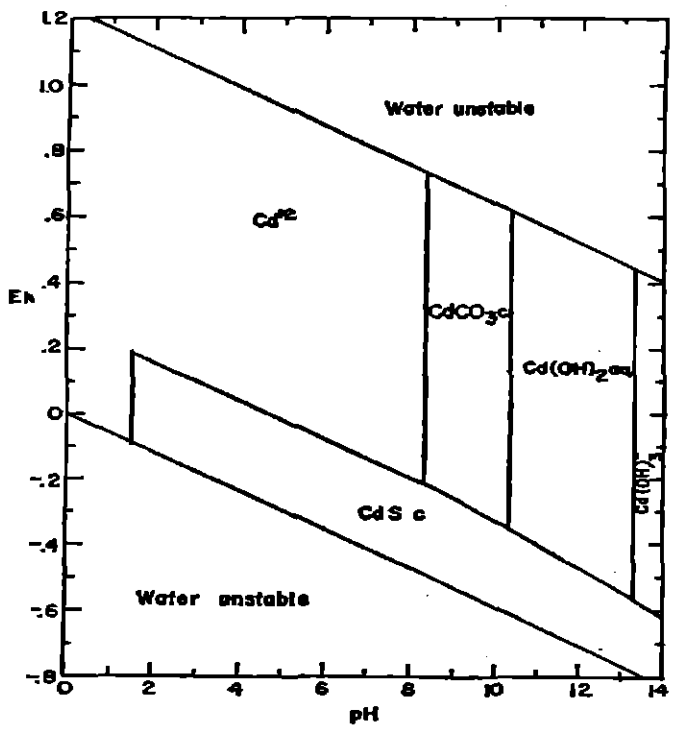


Figure 3 : Champs de stabilité des formes solides et des principales formes dissoutes du cadmium dans le système $Cd+CO_2+S+H_2O$ à 25°C et 1 atmosphère. D'après Hem, 1972.

2.3.2. Toxicité et normes

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

La directive européenne, tout comme les décrets français 89-3 et 2001-1220, fixe la concentration maximale admissible en cadmium à 5 µg/L.

2.3.3. Concentration dans les eaux

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

si basses que leur mesure nécessite l'utilisation de méthodes analytiques fines, telles l'ICP-MS.

Quant au contexte géologique favorable à la présence de cadmium, il nous est impossible de le définir face au manque de données. En admettant que les échanges eau – roche soient suffisants, on pourra toujours se référer à la répartition du cadmium dans les différents types de lithologie.

2.3.4. Exemples de concentrations en cadmium

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

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

- un apport anthropique lié aux activités de l'ancienne carrière.

Cette deuxième hypothèse est la plus probable.

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

D'après les prélèvements effectués en 1999 et 2000 par les Agences de l'Eau, certains points d'eau contiennent des concentrations en cadmium significatives. On trouve ainsi 9 µg/L dans les grès du Trias inférieur sous couverture du bassin Rhin-Meuse, et 10 µg/L dans un aquifère de Craie du bassin Seine-Normandie. Mais de telles concentrations ne sont pas en accord avec une origine naturelle du cadmium, et doivent être attribuées à un apport anthropique ou à l'état des captages (cf. annexe 4, matrices activités – polluants).

2.4. CHROME

2.4.1. Caractéristiques générales

La Figure 4 représente le diagramme Eh-pH du chrome. En solution , il existe six formes stables : quatre formes réduites (chrome trivalent), Cr^{3+}, $CrOH^{2+}$, $Cr(OH)_2^{+}$, $Cr(OH)_4^{-}$; et deux formes oxydées (chrome hexavalent), l'ion dichromate $Cr_2O_7^{2-}$ et l'ion chromate CrO_4^{2-}. A des pH courants, les formes $CrOH^{2+}$ et $Cr(OH)_2^{+}$ prédominent.

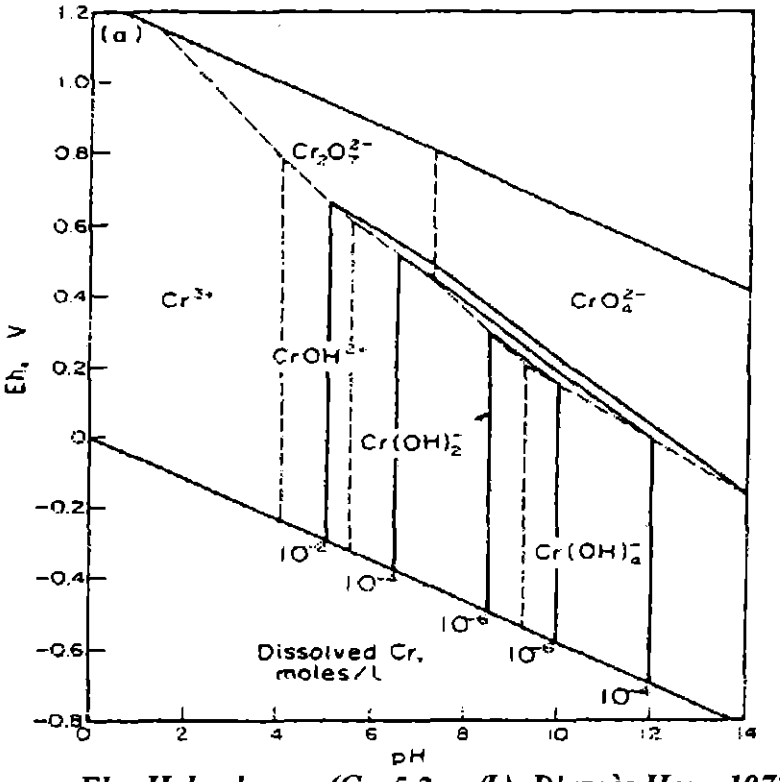


Figure 4 : Diagramme Eh-pH du chrome (Cr=5.2 µg/L). D'après Hem, 1977.

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

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

Les roches riches en chrome sont les roches ignées ultramafiques (Tableau 2). La chromite $FeCr_2O_4$ est particulièrement concentrée dans les latérites au dessus de roches ultramafiques.

2.4.2. Toxicité et normes

Les normes française (décrets 89-3 et 2001-1220) et européenne recommandent un seuil de 50 µg/L pour les concentrations en chrome.

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

2.4.3. Concentration dans les eaux souterraines

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

2.4.3. Concentration dans les eaux souterraines

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

2.4.4. Contexte géologique favorable à la présence de chrome

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

2.4.5. Exemples d'aquifères contenant du chrome

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

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

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

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

Bassin Rhône-Méditerranée-Corse : en 2001, un captage du réseau qualité de l'AERMC, traversant les calcaires urgoniens des Gardons, présente une teneur significative en chrome

(8 µg/L). Ce contexte lithologique n'est pas particulièrement favorable à la présence de chrome dans les eaux souterraines. D'autre part, il existe dans ce forage d'autres anomalies : [Cu]=42 µg/L, [Sb]=40 µg/L, [NO_3^-]=22.7 mg/L. Il est donc probable que l'occurrence de chrome soit ici le résultat d'une pollution. Seule une étude approfondie de l'environnement du captage (identification des activités anthropiques, de l'existence d'éventuels filons minéralisés,...) permettrait de confirmer cette hypothèse. Il serait également intéressant de suivre ces teneurs dans le temps.

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

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

2.5. MERCURE

2.5.1. Caractéristiques générales

Dans les eaux naturelles, la forme stable du mercure est la forme dissoute, non ionisée $Hg_{(aq)}$. Le mercure peut former différents complexes comme avec le chlore ou avec le radical methyl ($HgCH_3^+$). Ce complexe, methylmercure, se décompose très lentement.

La Figure 5 représente le diagramme Eh-pH du mercure.

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

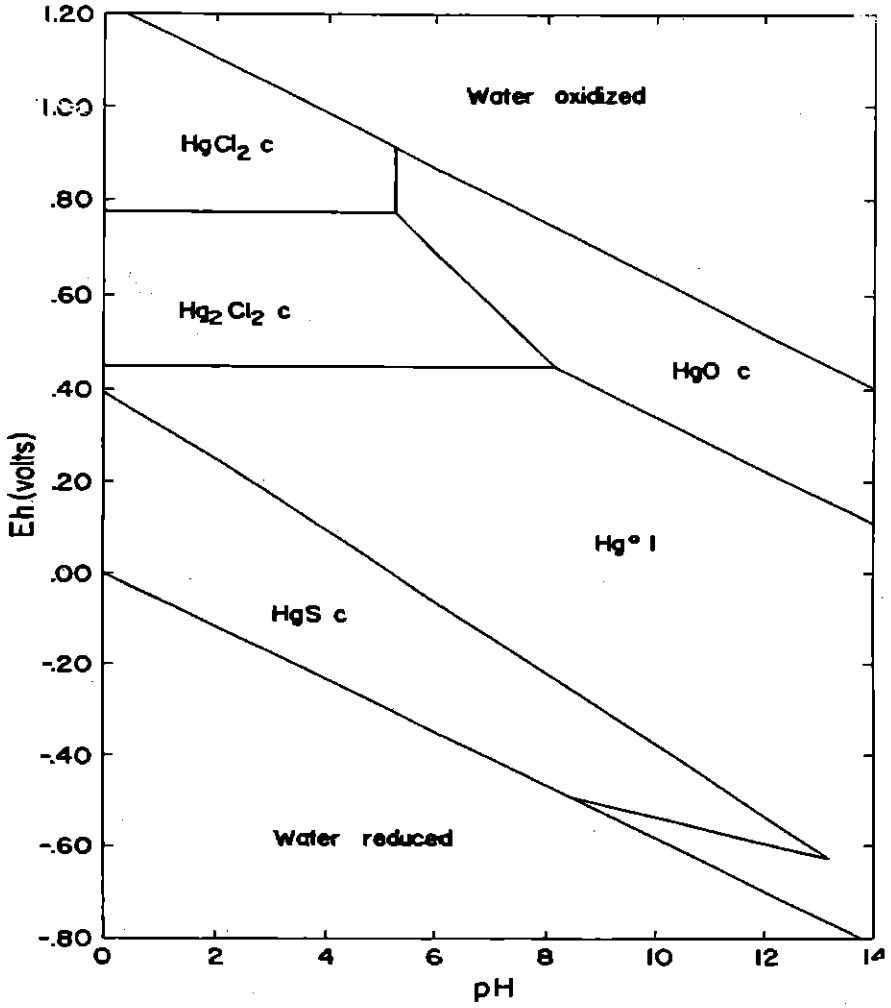


Figure 5 : champs de stabilité du mercure en solution à 25°C et sous une atmosphère (Cl⁻ =36 mg/L ; SO_4^{2-}=96mg/L). D'après Hem, 1970.

2.5.2. Toxicité et norme

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

Les normes européenne et française (décrets 89-3 et 2001-1220) fixent une valeur guide de 1 µg/L.

2.5.3. Concentration dans les eaux souterraines

La concentration en mercure dans les eaux souterraines ne dépasse généralement pas 1 µg/L. Les valeurs se situent le plus souvent autour de 0.1 µg/L.

2.5.4. Contexte géologique favorable à la présence de mercure

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

2.5.5. Exemples de concentrations en mercure

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

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

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

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

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

2.6. NICKEL

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

2.6.1. Caractéristiques générales

- le nickel en solution :
La forme la plus stable du nickel en solution est l'ion Ni^{2+}. A pH>7, les formes hydroxydes prédominent (Figure 6).

- les sources minérales du nickel :
La teneur en nickel dans les roches varie de 1 ppm dans les grès à 160 ppm dans les basaltes. Le nickel se substitue facilement au fer et au magnésium dans les roches ferromagnésiennes. Il est ainsi principalement présent dans les minéraux sulfurés comme la pyrite $(Fe,Ni)S_2$ ou la pentlandite $(Fe,Ni)_9S_8$, mais existe également sous forme d'oxydes comme la garniérite $(Ni,Mg)_6[(OH)_6Si_4O_{11}]H_2O$ et la limonite $(Ni,Fe)O(OH).nH_2O$. Il existe encore bien d'autres minerais de nickel que l'on ne citera pas ici.

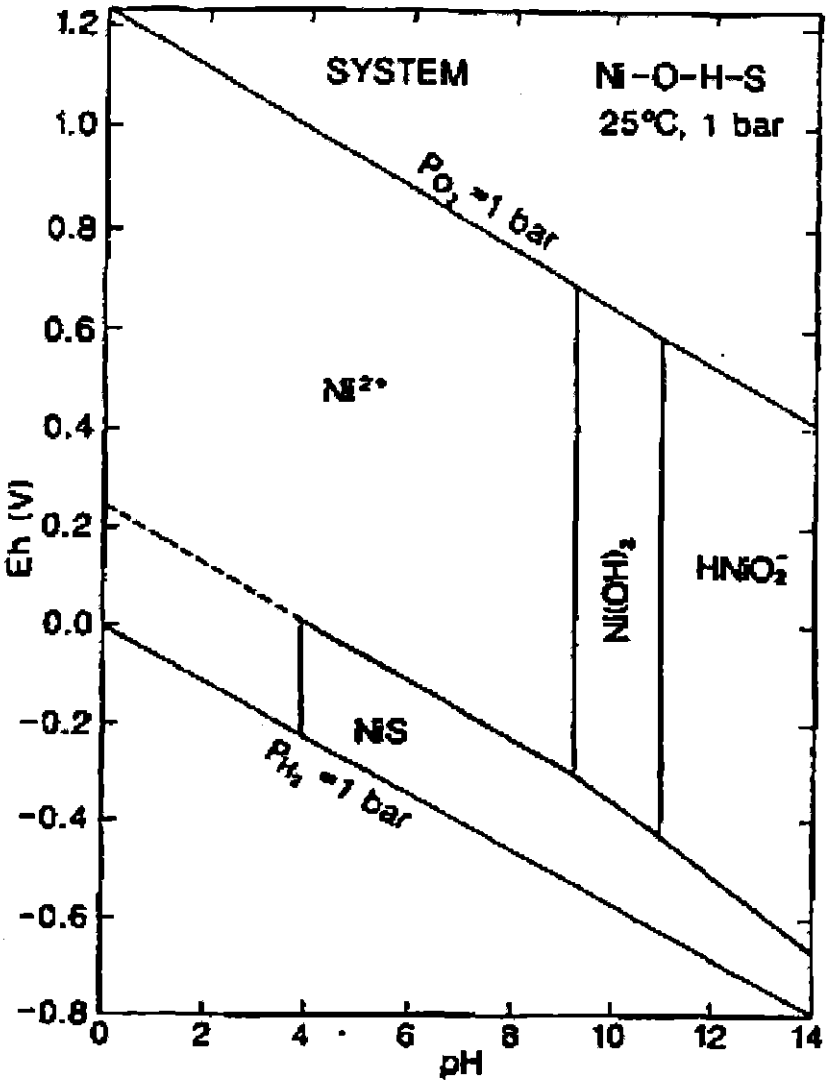


Figure 6 : diagramme Eh-pH du nickel. D'après Vallee, 1999.

2.6.2. Toxicité et normes

Le décret français du 03/01/89 relatif aux eaux destinées à la consommation humaine prévoit une concentration en nickel maximale de 50 µg/L. Cette valeur a été abaissée à 20 µg/L par la directive européenne de 1998 et par le nouveau français du 20/12/01 (n°2001-1220). Cette teneur limite est applicable à compter du 25 décembre 2003.

Le nickel est un allergène connu depuis longtemps. Il agit principalement par voie cutanée et par ingestion d'aliments et d'eau de boisson. Mais cette dernière ne représente que 10 % de l'exposition journalière et amène certains auteurs à considérer la nouvelle norme comme trop sévère. Un certain nombre d'eaux d'alimentation, naturellement riches en nickel, deviennent en effet hors norme.

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

2.6.3. Origine naturelle du nickel dans les eaux souterraines

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

2.6.4. Concentration dans les eaux souterraines

Les concentrations en nickel sont généralement inférieures à quelques µg/L, même pour des eaux issues de milieux potentiellement riches en nickel comme les basaltes à olivine.

Des concentrations de quelques centaines de µg/L sont tout de même possibles. L'oxydation de la pyrite est le plus souvent à l'origine de telles valeurs.

Les facteurs qui contrôlent la teneur en nickel sont :
- la présence de minéraux contenant du nickel (de minéraux sulfurés en particulier). Leur oxydation par les nitrates ou par une diminution du niveau piézométrique libère du nickel,
- le pH,
- le potentiel redox,
- la présence d'oxydes de fer et surtout de manganèse sur lesquels le nickel s'adsorbe facilement.

2.6.5. Contexte géologique favorable à la présence de nickel

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

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

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

2.6.6. Exemples d'aquifères contaminés par le nickel

L'aquifère de la craie du bassin Artois-Picardie présente des concentrations en nickel d'origine naturelle supérieures aux nouvelles normes européennes (Vallee, 1999; Denis *et al.*, 2000). Les teneurs maximales atteignent 100 µg/L. Le passage en captivité de la nappe explique ces anomalies. Dans la zone où l'aquifère est libre, le potentiel redox est important (> 400 mV) et le nickel, présent sous forme Ni^{2+}, est adsorbé sur les oxydes de fer et de manganèse. Dans la partie captive, le potentiel redox diminue (100 à 300 mV) si bien que les oxydes sont réduits et libèrent le nickel en solution. En outre, les réactions de dénitrification dans cette zone sont couplées à l'oxydation des pyrites ou marcassites, abondantes dans la Craie du Crétacé, et libèrent également du nickel. Une augmentation des teneurs en sulfates accompagnent cette réaction. Enfin, au plus fort de la captivité de la nappe, le potentiel redox est tel que le nickel précipite sous forme de sulfures. Il est alors éliminé de la nappe.

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

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

2.7. PLOMB

2.7.1. Caractéristiques générales

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

Le plomb est présent dans deux familles de minéraux :
- les orthophosphates, dont la famille des pyromorphites est la plus répandue $Pb_5(PO_4)_3(Cl,OH)$. Ces minéraux sont particulièrement répandus en milieu cristallin,
- les carbonates, avec la cérusite $PbCO_3$. Cette forme prédomine dans les terrains où l'eau est neutre à légèrement basique, et chargée en bicarbonates. Autrement dit, c'est la forme privilégiée des terrains carbonatés.

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

2.7.2. Toxicité et normes

Le décret français 89-3 du 03/01/89 prévoit une concentration maximale admissible pour le plomb de 50 µg/L. Cette norme a été revue à la baisse par la directive européenne qui la fixe à 10 µg/L. Le nouveau décret français 2001-1220 suit cette valeur limite qui devra être appliquée à compter du 25 décembre 2013.

On distingue deux types d'intoxication au plomb :

- les intoxications aiguës : elles se manifestent par des atteintes du système nerveux (encéphalopathies, neuropathies), de la moelle osseuse (anémie et carence en fer), et de l'appareil digestif (gastrite ou colique du plomb),

- les intoxications chroniques : il s'agit d'atteintes du système nerveux central (saturnisme) qui touchent particulièrement les enfants et les femmes enceintes.

2.7.3. Concentration dans les eaux souterraines

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

L'analyse des facteurs contrôlant la concentration en plomb permet de mieux comprendre sa quasi absence dans les eaux naturelles. Ces facteurs sont :
- la faible solubilité des complexes qu'il forme avec d'autres éléments (carbonatés et phosphatés notamment),
- un contrôle par les carbonates comme la cérusite ou par les phosphates,
- l'adsorption sur diverses surfaces,
- une coprécipitation possible avec des oxydes de manganèse.

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

2.7.4. Contexte géologique favorable à la présence de plomb

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

2.7.5. Exemples de teneurs anormales en plomb

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

Bassin Seine-Normandie : quelques analyses effectuées par l'AESN présentent des concentrations en plomb supérieures à la norme dans la craie (10 à 87 µg/L), les grès (20 µg/L) et dans le socle (10 à 20 µg/L). Toutes ces anomalies sont associées à des teneurs en nitrates comprises entre 40 et 50 mg/L. L'hypothèse d'un apport anthropique pour expliquer la présence de plomb dans ces niveaux est donc à envisager. Cependant, les mesures de la teneur en plomb sont ponctuelles et empêchent toute conclusion définitive.

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

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

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

2.7.6. Conclusions sur le plomb

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

- les données sur le plomb dans les eaux souterraines ne sont pas systématiques. Elles restent des cas isolés ne faisant pas l'objet d'une étude approfondie,

- la distinction entre une origine naturelle et anthropique est souvent malaisée. Le développement récent des isotopes du plomb constitue un outil intéressant pour répondre à ce problème.

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

2.8. SELENIUM

2.8.1. Caractéristiques chimiques

La figure 7 représente les formes du sélénium en fonction du pH et du potentiel d'oxydoréduction. L'élément Se est présent sous quatre degrés d'oxydations différents :
- Séléniate Se^{VI}, forme la plus oxydée
- Sélénite Se^{IV}
- Sélénium natif Se^{0}
- Séléniure Se^{-II}

Les propriétés chimiques du sélénium sont proches de celles du soufre. Il est souvent associé au fer ou à l'uranium. En présence de fer, il est susceptible de coprécipiter pour former de la ferrosélite $FeSe_2$. Les formes les plus oxydées peuvent être adsorbées sur des oxydes ferriques.

Les minéraux renfermant du sélénium sont variés mais restent rares (Tableau 2). La ferrosélite est l'espèce minérale la plus répandue. On pourra également citer à titre indicatif : la clausthalite PbSe, la naumannite Ag_2Se, et la berzelianite Cu_2Se.

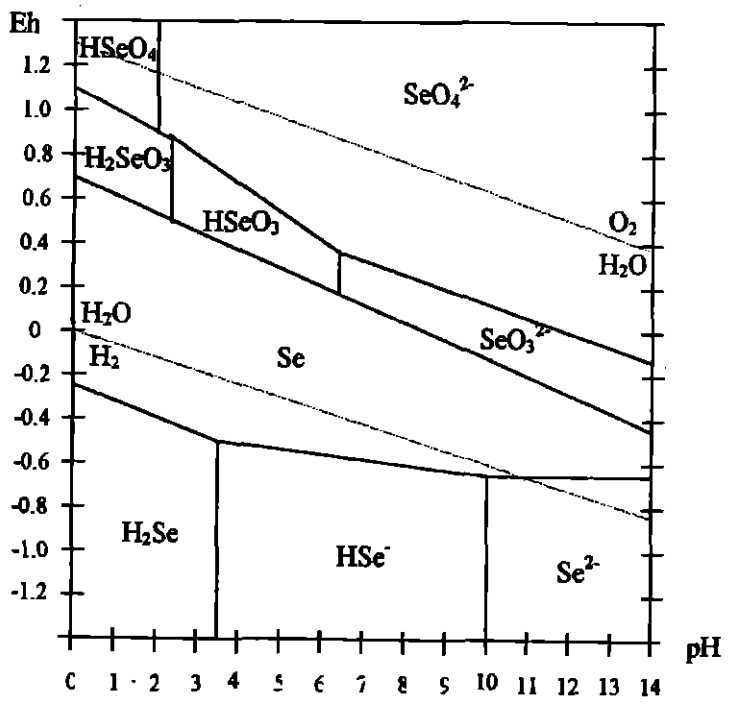


Figure 7 : diagramme Eh-pH du sélénium

2.8.2. Toxicité et normes

Le sélénium est un élément à la fois essentiel et toxique. C'est un oligo-élément entrant dans la composition de protéines indispensables. Dans certains cas, il est même utilisé comme traitement thérapeutique (traitement de maladies cutanées à la Roche-Posay par exemple). Mais le sélénium est aussi, à certaines doses, un élément nocif. Une intoxication au sélénium peut se manifester par des symptômes assez secondaires comme des atteintes cutanées ou respiratoires. D'un point de vue chronique, des troubles gastro-intestinaux, des atteintes dentaires ou encore des anomalies neurologiques ont pu être observés. Aucun effet cancérogène n'a été établi.

La directive européenne prévoit, tout comme les décrets français 89-3 et 2001-1220, une concentration maximale admissible en sélénium de 10 µg/L. Mais, jusqu'à présent aucune intoxication par une eau naturelle contenant un excès de sélénium n'a été démontrée. Le mode d'ingestion principal de cet élément est alimentaire.

2.8.3. Le sélénium dans les eaux souterraines

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

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

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

2.8.4. Contexte géologique favorable à la présence de sélénium

La présence de minéraux de sélénium est associée à des gisements d'uranium. Une telle association se rencontre dans des grès, sables ou conglomérats à restes de plantes correspondant à d'anciens dépôts fluviatiles. Le sélénium est généralement sous forme de ferrosélite $FeSe_2$ et de sélénium natif.

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

2.8.5. Exemples d'aquifères riches en sélénium

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

- Oligocène des petites Limagnes du Massif Central

- Eocène moyen et supérieur de la Brenne et d'Aquitaine. Ex. 17 µg/L et 10 µg/L dans l'Eocène de Gironde et de Dordogne (Mauroux *et al.*, 2000).

- Eocène et Oligocène du Bassin Parisien (Vernoux *et al.*, 1998). Des anomalies en sélénium ont été identifiées dans ces niveaux (jusqu'à 36 µg/L). Un faciès favorable au sélénium a été reconnu dans l'Eocène inférieur ou Yprésien. L'existence d'une drainance ascendante, depuis l'Yprésien vers les nappes supérieures, serait ainsi la source de la contamination. L'oxydation des sulfures à l'interface nappe - zone non saturée serait à l'origine de la mise en solution du sélénium.

- Jurassique moyen et supérieur, Cénomanien, Turonien et alluvions du département de la Vienne (Karnay, 1999). L'aquifère du Turonien alimentant les sources de la Roche-Posay est constitué de calcaires crayo-marneux et ne présente donc pas un faciès favorable à la présence de sélénium. Les fortes concentrations observées s'expliquent ici par une drainance depuis les niveaux continentaux sus-jacents de l'Yprésien inférieur.

- Bassin Rhin-Meuse : Certains aquifères du Jurassique et du Trias présentent des anomalies en sélénium comme le montre le Tableau 4.

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

Tableau 4 : concentrations en sélénium (en µg/L) dans des séries secondaires du Bassin Rhin-Meuse. D'après les données de l'AERM, 1999.

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

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

Mais on remarque que, pour tous les niveaux, il n'existe aucune corrélation entre les teneurs en sélénium et des composés marqueurs d'un apport anthropique, comme les nitrates ou le chlore (Figure 8 et Figure 9). Il est pourtant reconnu que les aquifères du Dogger et de l'Oxfordien sont soumis à des pressions anthropiques, et notamment à des pollutions par les nitrates. L'hypothèse 2 peut alors être écartée. Dans le cas des grès du Trias inférieur, l'hypothèse 1 est assez probable. En effet, la présence de débris végétaux y est signalée. On notera toutefois qu'une corrélation semble se dessiner avec l'élément cadmium (Figure 10). Pour le Dogger et l'Oxfordien, les faciès ne sont pas particulièrement favorables à la présence de sélénium. L'hypothèse d'une drainance depuis les niveaux inférieurs est donc la dernière explication possible.

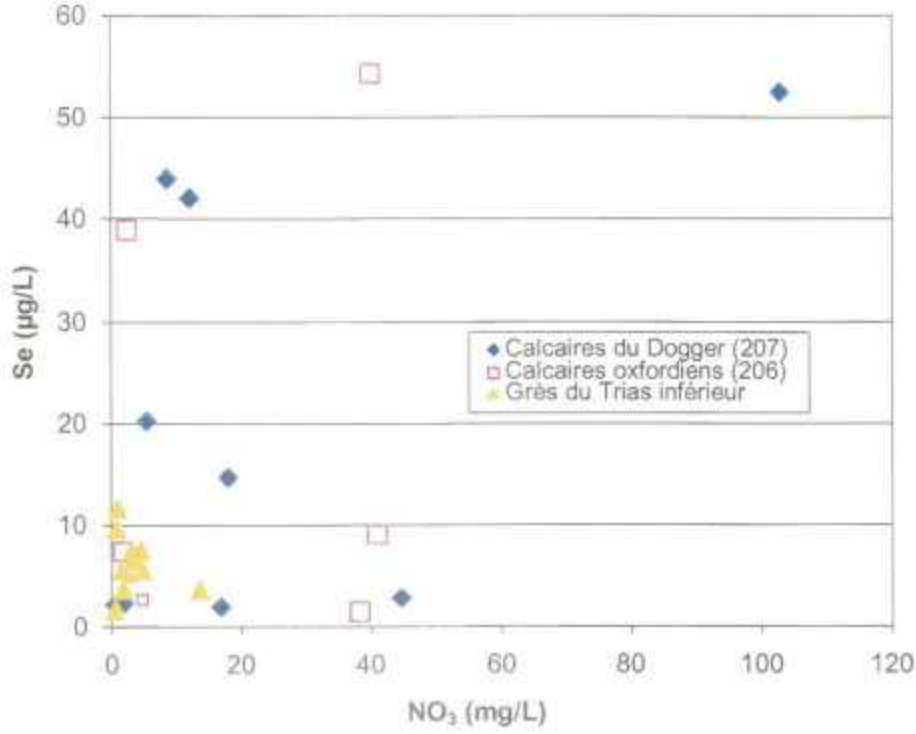


Figure 8 : concentrations en sélénium et en nitrates dans les aquifères du Dogger et de l'Oxfordien du Bassin Rhin-Meuse. D'après les données de l'AERM, 1999.

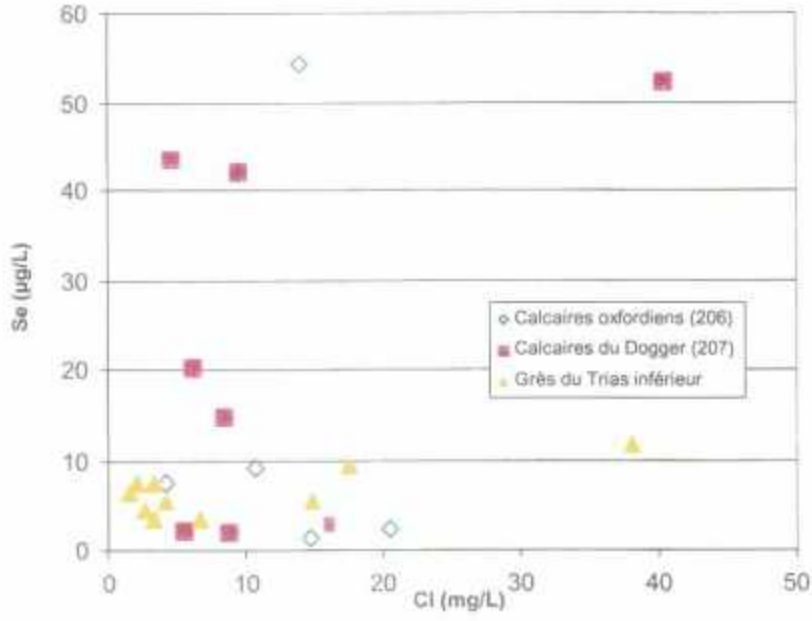


Figure 9 : concentrations en sélénium et en chlore dans les aquifères du Dogger, de l'Oxfordien, et des Grès du Trias inférieur du Bassin Rhin-Meuse. D'après les données de l'AERM, 1999.

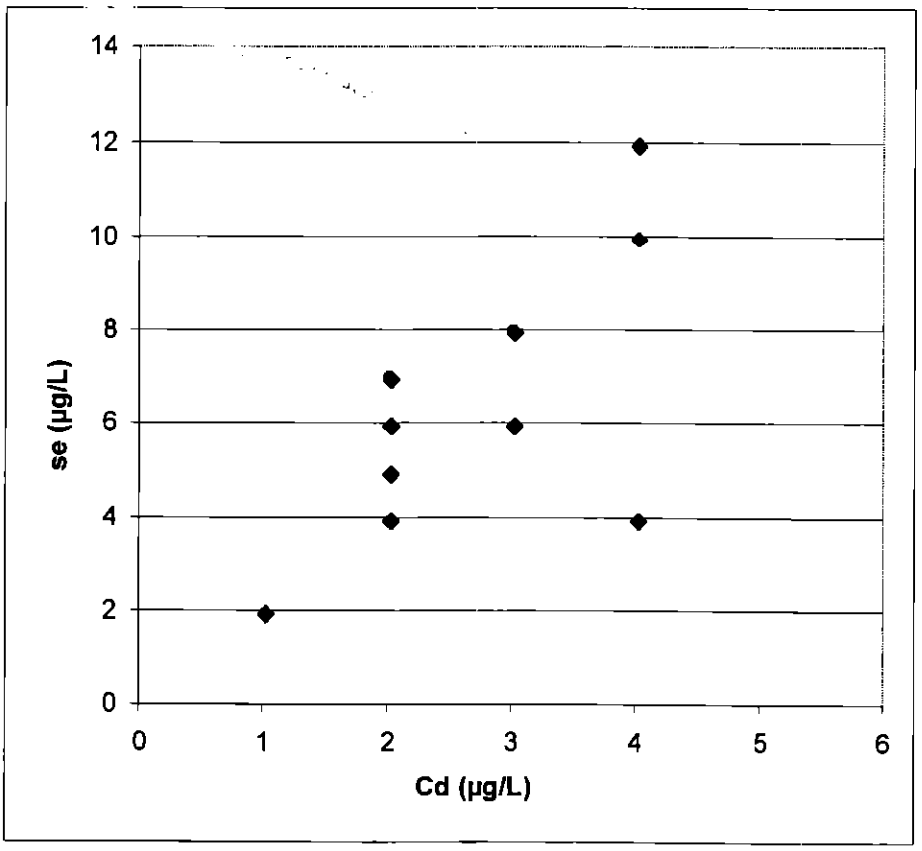


Figure 10 : relation sélénium-cadmium dans l'aquifère des Grès du Trias inférieur. D'après les données de l'AERM, 1999.

2.8.6. Conclusions générales sur le sélénium

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

3. Les éléments indésirables

3.1. ALUMINIUM

3.1.1. Caractéristiques générales

- Les sources minérales :
L'aluminium est relativement abondant dans les roches ignées (Tableau 2). Il entre dans la composition des feldspaths, des feldspathoïdes, des micas, et des amphiboles en se substituant au fer, au magnésium, et même au silicium. Au cours de l'altération des roches ignées, l'aluminium se concentre dans les phases solides néoformées. Le minéral le plus courant ainsi élaboré est la gibbsite $Al(OH)_3$. Parmi les autres hydroxydes ou oxydes d'aluminium, on pourra citer la norstrandite, la bayerite, et le corindon Al_2O_3. Au final, c'est dans les argiles que l'aluminium est le plus abondant.

- Caractéristiques chimiques :
La Figure 11 représente la solubilité de l'aluminium en fonction du pH. A pH<5, l'ion Al^{3+} est prédominant. A pH neutre et basique, l'espèce dissoute majoritaire est $Al(OH)_4^-$

L'aluminium a la propriété de pouvoir former de nombreux complexes avec d'autres espèces minérales comme le fluor (AlF^{2+} et AlF_2^+), les phosphates, ou les sulfates dans les solutions acides ($AlSO_4^+$). Un complexation avec la matière organique est également possible.

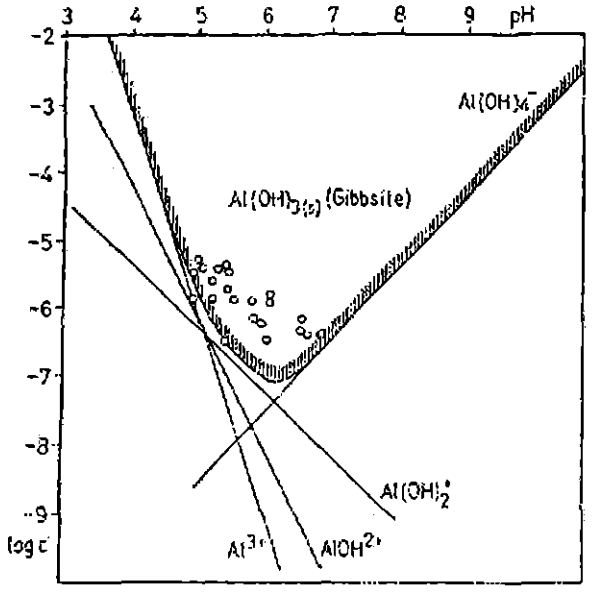


Figure 11 : solubilité de l'aluminium en fonction du pH. Les droites sont construites à partir des constantes thermodynamiques, les points ont été relevés dans différents lacs de montagne tessinois. D'après Sigg et al., 1994.

- Influence de la filtration :
En solution, l'aluminium est présent sous deux formes : particulaire et dissoute. La filtration des échantillons à analyser aura par conséquent une influence majeure sur la mesure de la teneur en aluminium. Elle a été étudiée lors d'une campagne d'hydrogéochimie dans le Massif Central (BRGM R 38721, 1995). Dans les eaux acides (pH<6.5), la filtration à 0,45 µ ne paraît pas affecter de façon sensible les concentrations (Tableau 5). L'aluminium est donc uniquement sous forme dissoute. Dans les eaux neutres (pH>6.5), on constate que la filtration fait diminuer simultanément les concentrations en fer et en aluminium (Tableau 6), qui existe donc dans cette gamme de pH à la fois sous forme dissoute et particulaire.

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

Tableau 5 : influence de la filtration (à 0,45 µ) sur les concentrations en Al dans des eaux acides de sources thermales de l'Ardèche.

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

Tableau 6 : influence de la filtration (à 0,45 µ) sur les concentrations en Al et Fe dans des eaux neutres de points d'eau de l'Ardèche.

3.1.2. Toxicité et normes

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

auteurs, l'augmentation de la concentration en aluminium dans les tissus cérébraux serait simplement liée au vieillissement, et non à une exposition à l'aluminium.

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

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

Dans le nouveau décret français (n°2001-1220 du 22/12/2001), l'aluminium ne figure pas directement dans la liste des paramètres chimiques pour lesquels les eaux doivent respecter des limites de qualité. Il est en effet classé dans la liste des « paramètres indicateurs de qualité témoins du fonctionnement des installations de production et de distribution d'eau ». Les eaux destinées à la consommation humaine devront cependant respecter la valeur de référence fixée par cette liste (200 µg/L) à compter du 25 décembre 2003.

3.1.3. Concentration dans les eaux

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

3.1.4. Contexte géologique favorable à la présence d'aluminium

L'existence de concentrations élevées en aluminium dans les eaux, est à la fois prévue de façon théorique, et connue depuis longtemps.
D'un point de vue théorique, deux facteurs au moins sont susceptibles d'amener de fortes concentrations dans les eaux :

- la présence de particules solides d'argiles, de colloïdes, ou autres (représentées par le paramètre Matières En Suspension, MES) ; dans ce cas une filtration préalable des eaux diminue évidemment de façon considérable les niveaux de concentration,

- des conditions de pH particulières, soit acides, soit basiques, qui favorisent la solubilité des minéraux d'aluminium. Dans ce cas, filtrer ou non les eaux n'a aucune incidence sur les valeurs mesurées.

D'un point de vue *analytique*, des mesures atteignant de fortes valeurs, par exemple 1 mg/l (soit 1 000 µg/l) ou plus, ont été signalées dans plusieurs contextes géologiques.

Les cas plus nets concernent les eaux de surface. Le fait n'a rien d'étonnant pour des eaux qui peuvent être turbides (en cas de non-filtration), mais s'observe également dans les eaux acides dites agressives, fréquentes en terrain cristallin (granites, gneiss, etc.). Ainsi le traité de Sigg *et al.* (1994) sur la chimie des eaux aquatiques, donne-t-il un exemple pour les ruisseaux des

Vosges (emprunté à Probst *et al.*, 1990). Les données correspondantes conduisent à la Figure 12, qui montre une relation inverse très nette entre pH et concentrations en aluminium.

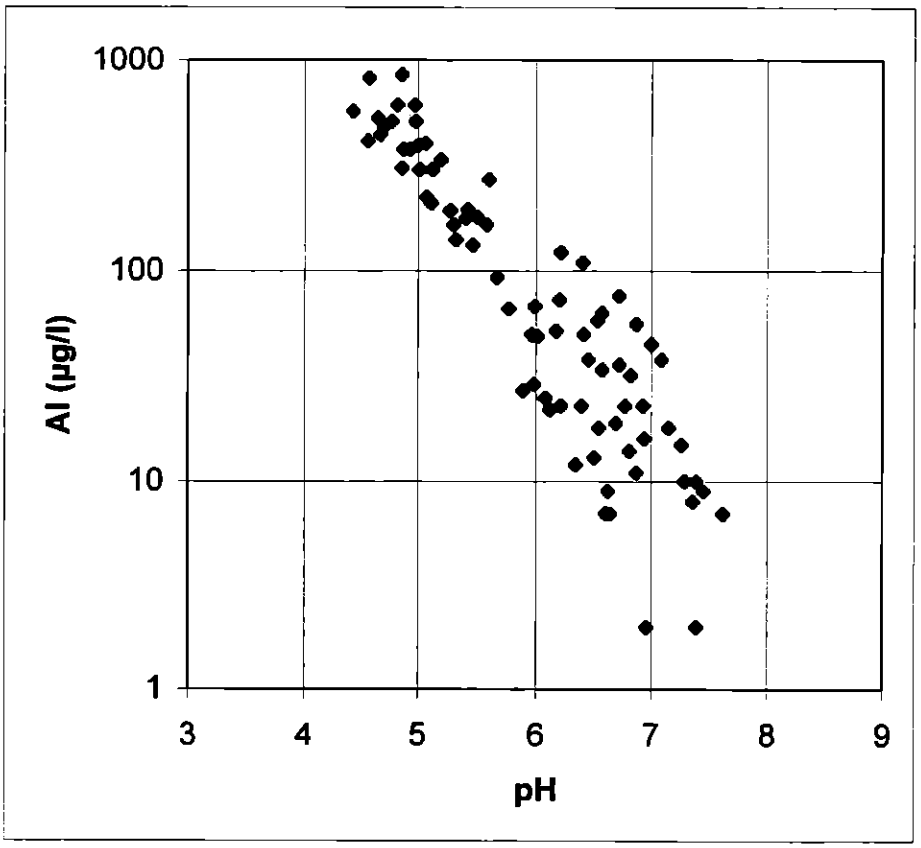


Figure 12 : relation entre concentrations en aluminium et pH dans les ruisseaux des Vosges, d'après Probst et al. (1990) dans Sigg et al. (1994)

Dans les eaux souterraines, bien qu'elle soit moins évidente, la relation entre concentration en aluminium et pH est toujours visible (Figure 13). Il apparaît clairement que les eaux à pH acide (ici < 5,5) présentent toutes des concentrations en aluminium sensibles (à partir de 60 µg/) voire élevées, et même considérables (jusqu'à 800 µg/L). Entre les pH 4,5 et 6, on observe bien une tendance à la même relation inverse que celle de la Figure 12. Les eaux correspondantes sont celles de terrains acides, ici en l'occurrence des grès essentiellement. Cependant, des valeurs élevées s'observent aussi pour des eaux à pH de 7,1 à 7,5 environ, et qui correspondent à d'autres types d'aquifères. Compte tenu de leur pH neutre, ces derniers sont évidemment, soit à dominante calcaire, soit des aquifères captifs et confinés. Quoiqu'il en soit, il apparaît manifestement deux cas à considérer, celui des aquifères à eaux plus ou moins acides (pH < 6,5) qui apparaît dans la partie gauche de la Figure 13, et celui des eaux neutres.

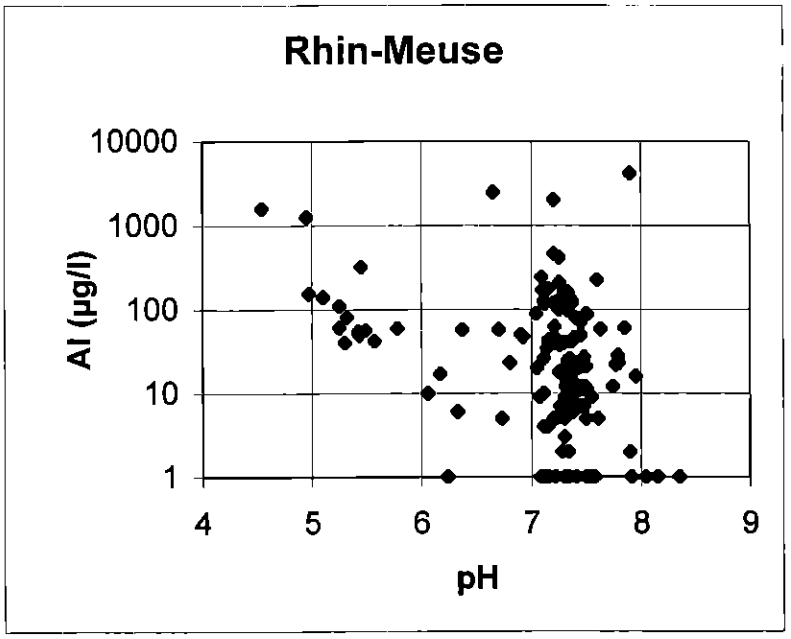


Figure 13 : relation entre concentration en aluminium et pH, dans les eaux souterraines du bassin Rhin-Meuse. D'après les données de l'AERM.

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

3.1.5. Exemples d'aquifères riches en aluminium

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

Bassin Artois-Picardie : dans les données 1999 de l'AEAP, moins de la moitié des mesures de la concentration en aluminium dépasse le seuil analytique de 10 µg/L. Ces valeurs ne sont jamais hors normes mais tout de même significatives. Elles se situent entre 20 et 100 µg/L. L'aquifère le plus riche est l'aquifère de la Craie du bassin d'Artois/Melantois Sud (code 001j). Ses eaux sont neutres. Il ne semble pas exister de corrélation entre le pH et la teneur en aluminium (Figure 14). Dans cette gamme de pH, l'aluminium est présent sous forme dissoute et particulaire, mais l'absence d'information sur la filtration des échantillons analysés empêche d'estimer la répartition des formes présentes. Quant à l'origine de l'aluminium dans ce niveau, il nous est impossible de distinguer si elle est anthropique ou naturelle, bien qu'aucune corrélation n'existe avec des marqueurs caractéristiques des activités humaines comme le chlore ou les sulfates (Figure 15). Mais la figure met en évidence différents niveaux de seuils analytiques qui viennent perturber l'interprétation.

L'aquifère calcaire du Carbonifère du Nord (code 202) contient également une quantité significative d'aluminium. Encore un fois, dans ces eaux neutres, il n'existe aucune corrélation entre le pH et la teneur en aluminium (Figure 16). Il semble, en revanche, que la

concentration en aluminium augmente avec celle en fer (Figure 18). C'est peut-être là le signe d'une vulnérabilité du système vis à vis des activités humaines. Cette hypothèse est d'autant plus probable que l'année suivante, sur 18 mesures effectuées dans cet aquifère, seulement une valeur de la teneur en aluminium est supérieure au seuil analytique.

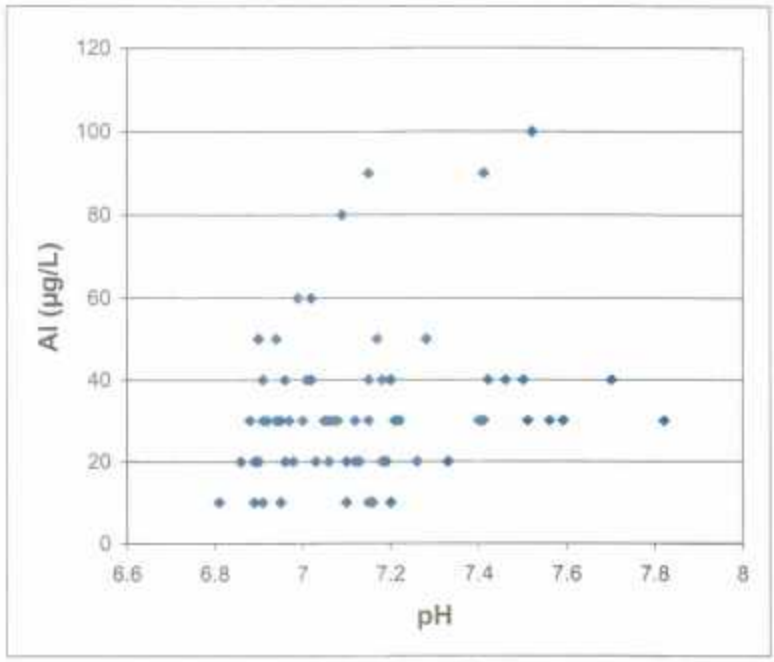


Figure 15 : relation aluminium – pH dans l'aquifère crayeux du bassin Artois/Mélantois Sud. D'après les données de l'AEAP, 1999.
NB: l'alignement des points sur des horizontales traduit un artefact lié aux seuils de détection utilisés lors de l'analyse.

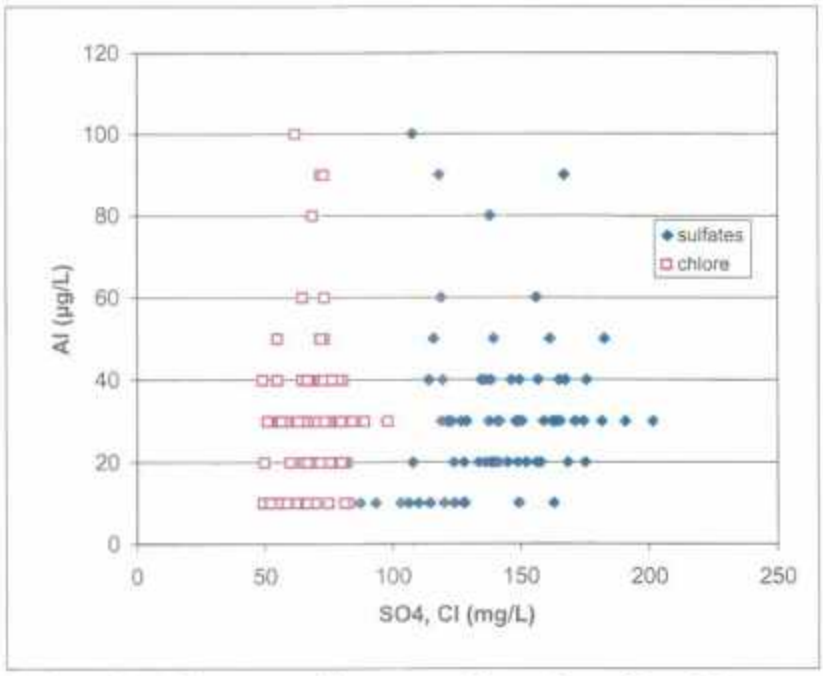


Figure 16 : relation aluminium – sulfates et chlore dans l'aquifère crayeux du bassin Artois/Mélantois Sud. D'après les données de l'AEAP, 1999.
NB: l'alignement des points sur des horizontales traduit un artefact lié aux seuils de détection utilisés lors de l'analyse.

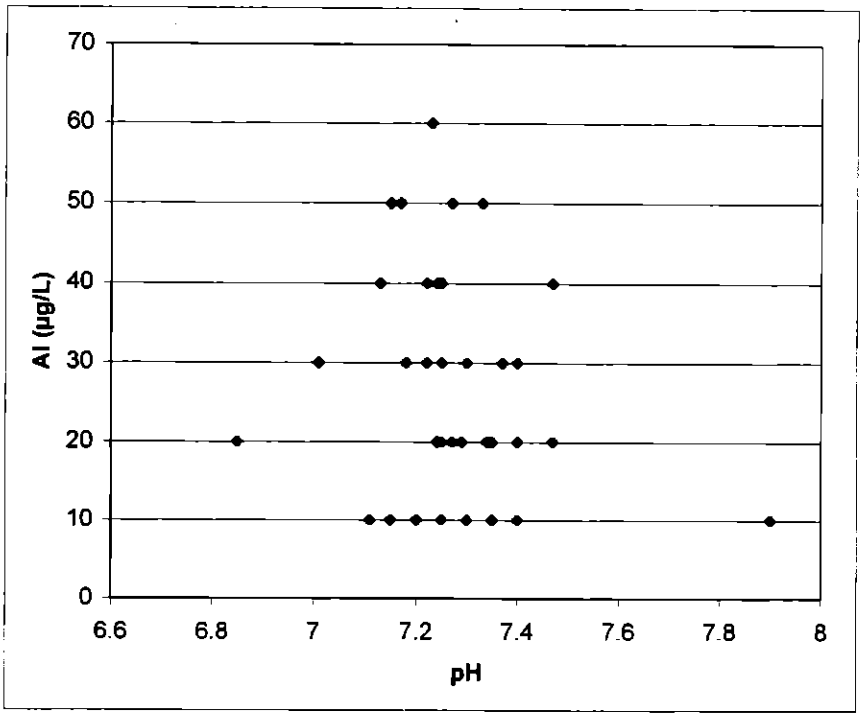


Figure 16 : relation aluminium – pH dans l'aquifère carbonifère duNord. D'après les données de l'AEAP, 1999.
NB: l'alignement des points sur des horizontales traduit un artefact lié aux seuils de détection utilisés lors de l'analyse.

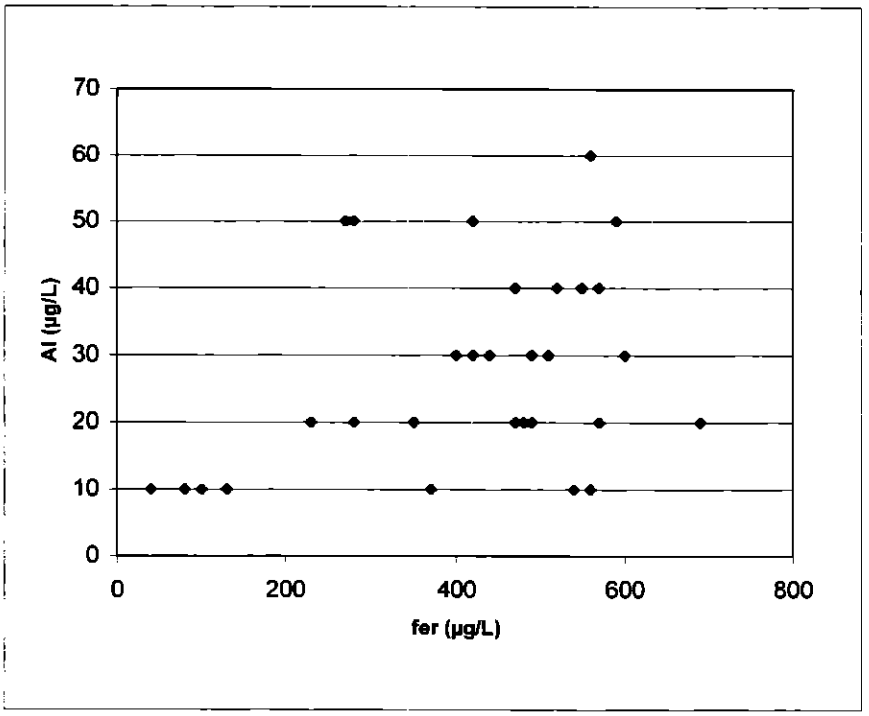


Figure 17 : relation aluminium – fer dans l'aquifère Carbonifère du Nord. D'après les données de l'AEAP, 1999.
NB: l'alignement des points sur des horizontales traduit un artefact lié aux seuils de détection utilisés lors de l'analyse.

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

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

3.2. ARGENT

3.2.1. Caractéristiques générales

La Figure 19 représente le diagramme Eh-pH de l'argent en présence de chlore et de soufre (Hem, 1977). La forme dissoute $AgCl_{(aq.)}$ prédomine largement. L'argent peut coprécipiter avec des hydroxydes ferriques. La Figure 20 montre la solubilité de l'argent en présence de ces derniers. La lecture de ces deux figures prévoit des concentrations en argent dans les eaux naturelles très basses.

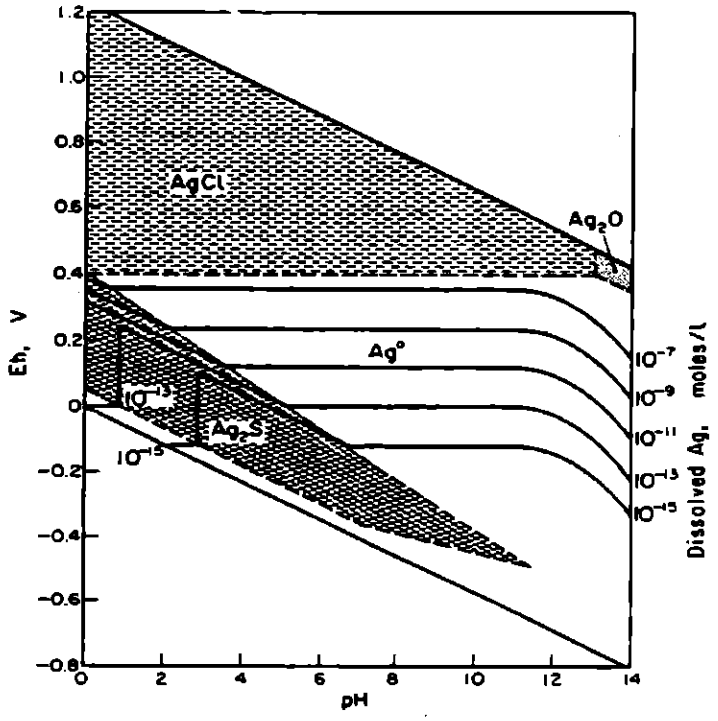


***Figure 18** : Domaines de stabilité de formes solides de l'argent et solubilité à l'équilibre de l'argent dans le système $Ag+H_2O+O_2$ (Cl=35 mg/L ; HCO_3^-=61 mg/L ; SO_4^{2-}=9.6 mg/L ; T=25°C ; P=1atm.). D'après Hem, 1977.*

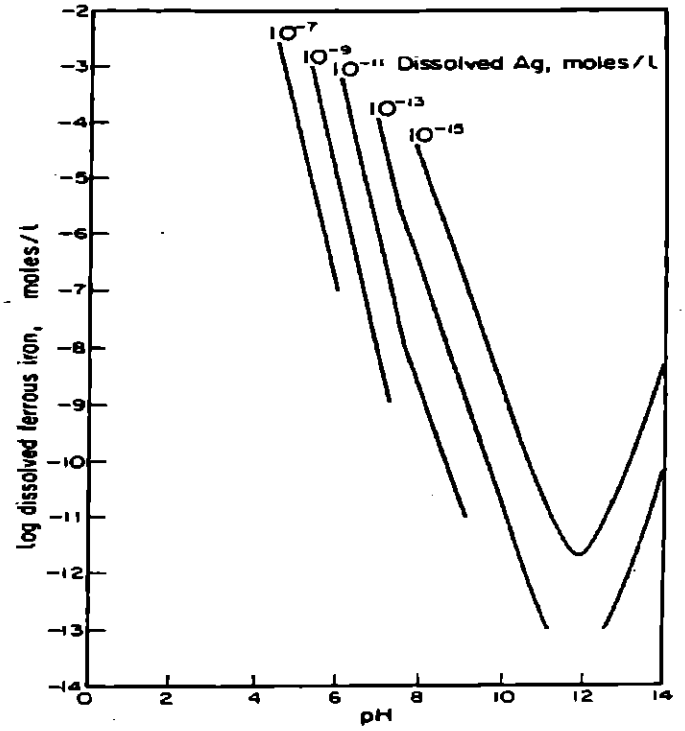


Figure 19 : solubilité de l'argent en présence d'hydroxydes ferriques (Ag=11 µg/l).D'après Hem, 1977.

3.2.2. Toxicité et normes

Le décret français 89-3 relatif aux eaux de consommation indique une concentration maximale admissible de 10 µg/L. La directive européenne, tout comme le nouveau décret français 2001-1220 du 20/12/2001, ne fournit quant à elle aucune recommandation sur l'argent. Aucun risque sanitaire n'a, en réalité, pu être mis en évidence à l'heure actuelle. La seule affection connue est l'argyrie qui se traduit par une coloration de la peau après ingestion d'une dose totale supérieure à 10 g. La principale source d'argent pour les eaux destinées à l'AEP provient de son utilisation pour la désinfection bactériologique de l'eau.

3.2.3. Concentration dans les eaux

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

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

3.2.4. Contexte géologique favorable à la présence d'argent

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

3.3. BARYUM

3.3.1. Caractéristiques générales

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

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

- Facteurs contrôlant la concentration en baryum dans les eaux naturelles :
Différents paramètres chimiques influencent la teneur en baryum :

1. La présence de baryum dans le sol. Il existe en effet une corrélation positive entre la teneur en baryum du sol et celle de l'eau souterraine (Figure 20).
2. La faible solubilité de la barytine. Ce phénomène est d'autant plus important que la concentration en sulfates est grande. En effet, l'équilibre entre le baryum et les sulfates est tel qu'il existe une relation inverse entre les deux, commandée par l'inéquation suivante : $[Ba^{2+}].[SO_4^{2-}]<10^{-10}$. L'étude menée dans le Trias de l'Ardèche par Barbier et Chery (1995) donne une illustration de cette tendance (Figure 21).
3. L'adsorption sur des hydroxydes ou des oxydes métalliques, en particulier les oxydes de manganèse.

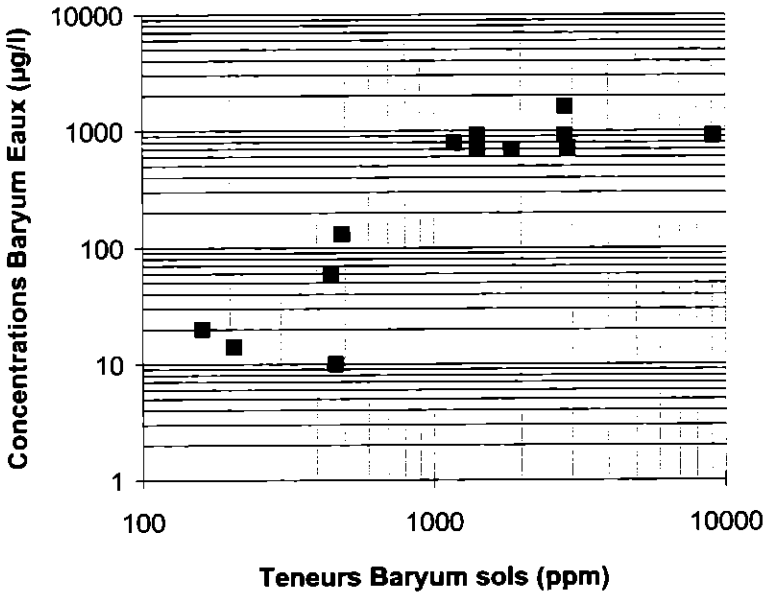


Figure 20 : relation entre la géochimie des sols et les concentrations dans les eaux pour le baryum. Exemple du Trias de l'Ardèche (Barbier et Chery, 1997).

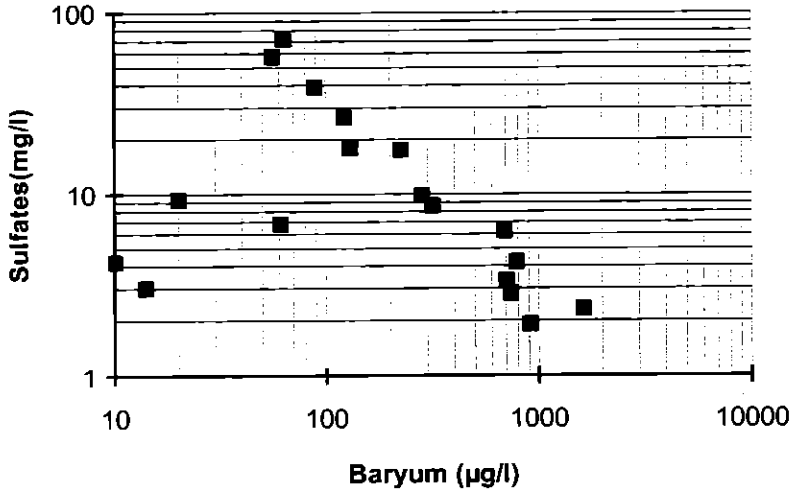


Figure 21 : corrélation entre les concentrations en sulfate et en baryum dans les eaux de captage situées dans un environnement riche en baryum. Trias de l'Ardèche (Barbier et Chery, 1997).

3.3.2. Toxicité et normes

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

La directive européenne de 1998 ne donne aucune concentration maximale admissible pour la teneur en baryum de l'eau de consommation tandis que dans le décret français 89-3, la seule indication sur le baryum concerne les eaux de surface destinées à l'alimentation en eau potable, pour lesquelles une valeur guide de 100 µg/L est indiquée si le traitement est minimal. Si un traitement plus poussé est réalisé, la concentration admissible peut atteindre 1000 µg/L. Le nouveau décret français 2001-1220 du 20/12/2001 s'accorde en revanche avec les recommandations de l'OMS et fixe une concentration maximale pour le baryum de 700 µg/L.

3.3.3. Concentration dans les eaux souterraines

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

3.3.4. Contexte géologique favorable à la présence de baryum

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

3.3.5. Exemples d'aquifères contenant du baryum

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

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

Bas-Rhin : d'après une étude menée par le BRGM (R 40388, 1998), une trentaine de captages AEP du Bas-Rhin contiennent de 100 à 800 µg/L de baryum. Parmi les dix points d'eau qui dépassent la concentration de 300 µg/L, huit sont situés dans le champ de fractures de

Saverne. Les deux derniers forages appartiennent à d'autres unités, mais toujours dans le système hydrogéologique des Grès Vosgiens. La plupart des points contaminés sont situés sur des failles, dans lesquelles les minéralisations en barytine et en sulfures sont fréquentes. Après examen de l'ensemble des sources possibles de baryum, les auteurs de cette étude ont conclu à une origine géologique pour la majorité des captages.

Bassin Seine-Normandie : d'après les analyses de l'Agence de Bassin, quelques points d'eau contiennent plus de 100 µg/L de baryum. Cela concerne en particulier l'aquifère calcaire du Bathonien. Il existe plusieurs causes possibles pour expliquer la présence de baryum dans ce niveau. Soit, l'origine du baryum est naturelle. Soit, il existe un apport anthropique. L'étude des relations avec des paramètres caractéristiques des pollutions anthropiques (sulfates, chlorures, nitrates, pour des pollutions de type agricole et/ou de type urbaine) penche en faveur de la dernière solution (Figure 22 à Figure 24). En effet, la teneur en baryum présente une tendance à une hausse simultanée avec ces trois indicateurs. En outre, la corrélation avec le sulfate n'est pas négative (Figure 23). La concentration en baryum augmente avec la teneur en sulfate, contrairement à ce que prévoient les équilibres naturels.

Cette interprétation est bien évidemment sommaire, il est conseillé lors d'analyses de ce type de s'assurer de l'environnement immédiat des captages et de vérifier la vraisemblance de ces affirmations.

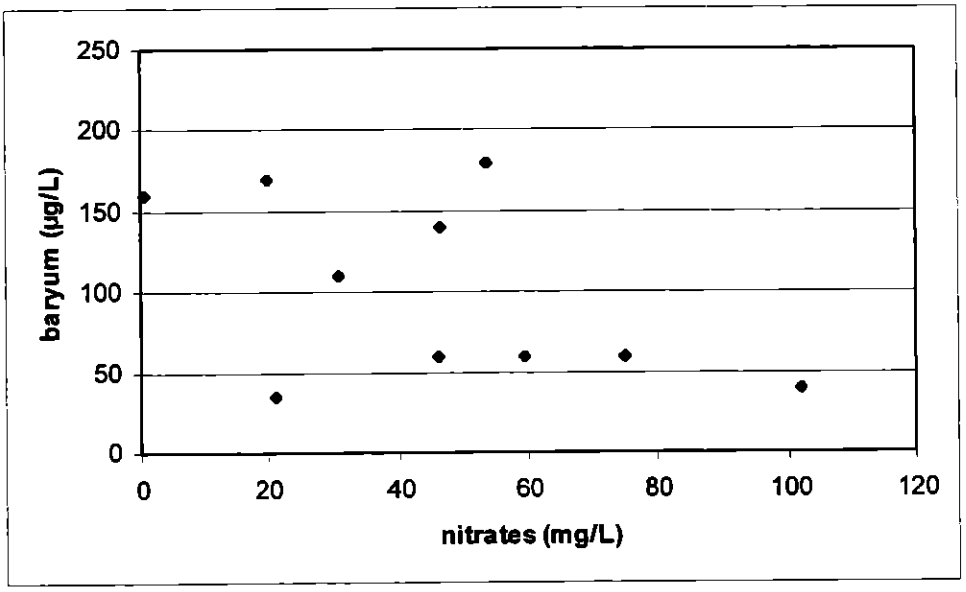


Figure 22 : relation baryum – nitrate dans l'aquifère du Bathonien (Bassin Seine-Normandie). D'après les données de l'AESN, 2000.

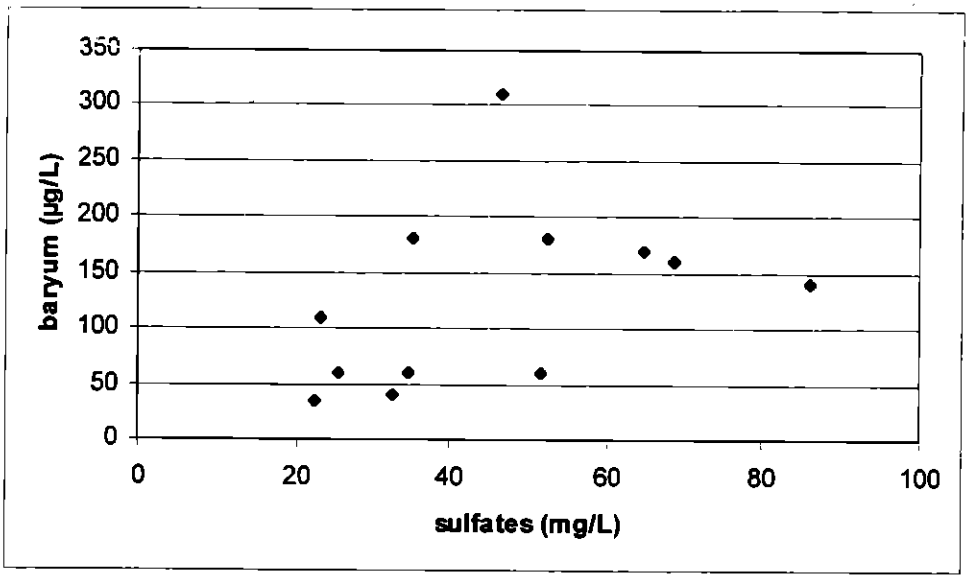


Figure 23 : relation baryum – sulfate dans l'aquifère Bathonien (Bassin Seine-Normandie). D'après les données de l'AESN, 2000.

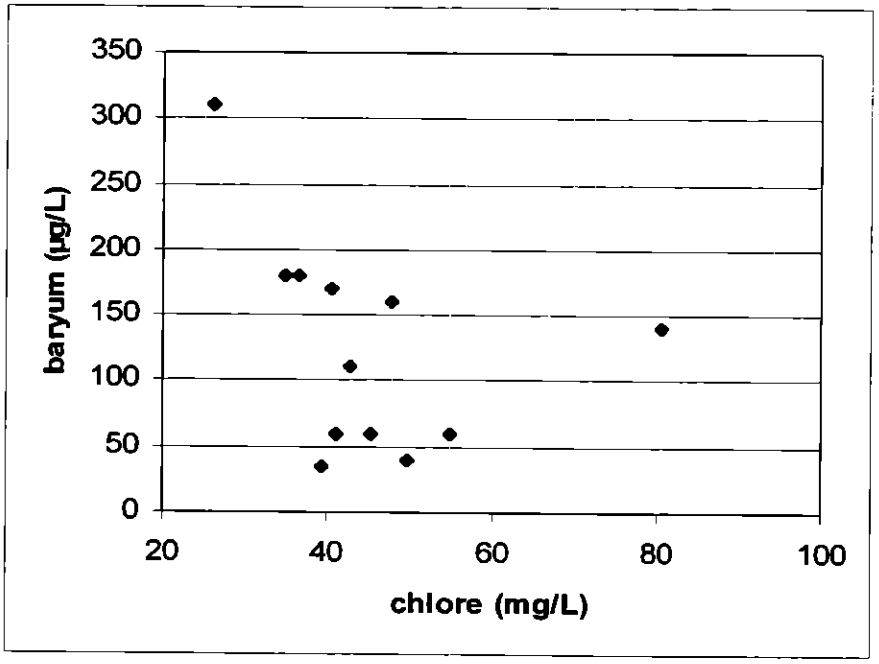


Figure 24 : relation baryum – chlorure dans l'aquifère Bathonien (Bassin Seine-Normandie). D'après les données de l'AESN, 2000.

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

3.4. BORE

3.4.1. Caractéristiques générales

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

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

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

Les roches sédimentaires sont également une source de bore. Dans des dépôts évaporitiques, il est présent sous diverses formes minérales comme la colémanite $Ca_2B_6O_{11}.5H_2O$ et la kernite $Na_2B_4O_7.4H_2O$. Mais c'est surtout dans les sédiments marins qu'il est abondant. Les argiles marines peuvent contenir jusqu'à plusieurs centaines de ppm de bore, tandis qu'en milieu continental, sa teneur n'excède pas 100 ppm. Les minéraux argileux les plus concentrés sont l'illite et la montmorillonite.

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

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

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

- Caractéristiques chimiques du bore :
Le bore est un métalloïde. Certaines de ses propriétés le font comparer au carbone et au silicium. Mais il est trivalent. Sa principale caractéristique est de former de nombreux complexes, comme l'acide borique $B(OH)_{3(aq)}$ et le composé anionique $B(OH)_4^-$. Ces complexes, le plus souvent anioniques, s'adsorbent difficilement sur d'autres surfaces minérales. Leur abondance dépend du pH, comme le montre la Figure 25. Notons que, dans les solutions diluées, comme le sont la plupart des eaux naturelles, les seules formes présentes sont $B(OH)_3$ et $B(OH)_4^-$, et qu'à un pH proche de la neutralité, la première forme est largement prédominante (> 90%).

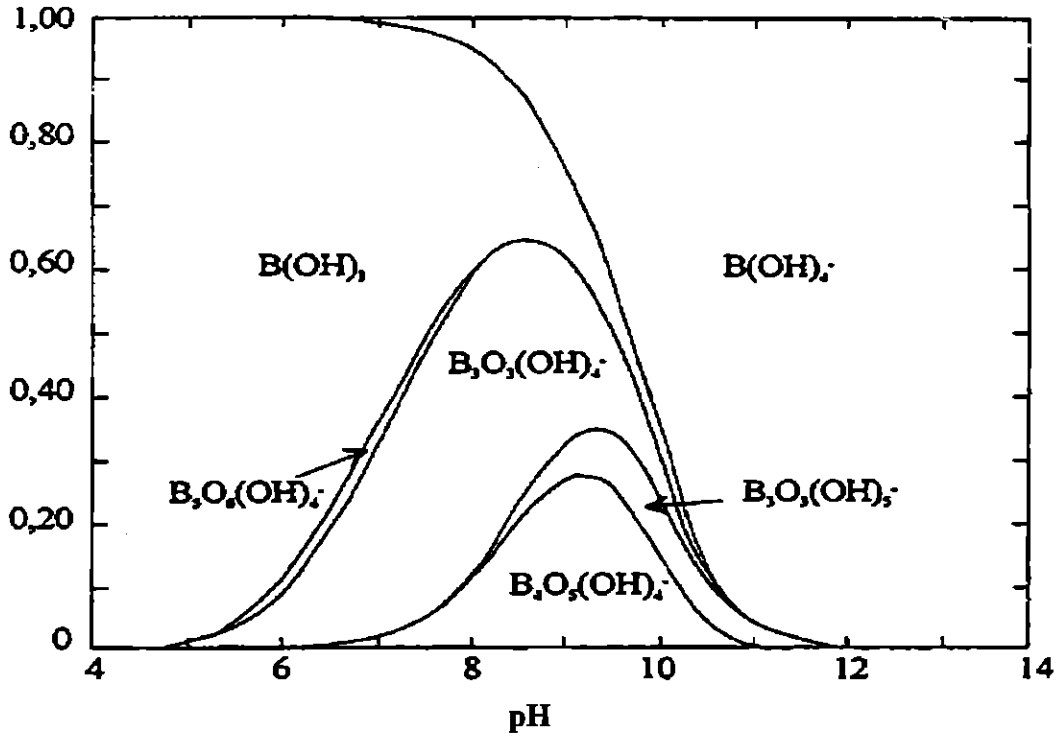


Figure 25 : distribution des formes chimiques du bore en fonction du pH (d'après l'AESN, 2000)

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

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

La principale conséquence des propriétés du bore est la possibilité d'être adsorbé sur les argiles. Cette réaction est en principe réversible. Mais il a été montré (Pain *et al.*, 1996) que ce n'est pas toujours le cas. Il existerait deux formes du bore dans les argiles : une forme libre, indépendante de la structure du minéral et donc facilement mobilisable ; et une forme dite « immobilisée », résultant de la substitution de l'acide borique [$B(OH)_4^-$] avec des atomes de silicium. Cette dernière forme est quasiment impossible à mobiliser en milieu naturel et ne participe donc pas à la libération de bore dans les eaux souterraines.

3.4.2. Toxicité et normes

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

Aucune affection grave, relative à l'ingestion de bore, n'est connue à ce jour. Seules d'éventuelles irritations gastro-intestinales sont signalées. Cependant, des études récentes prouvent qu'il existe encore des incertitudes sur la connaissance des risques liés au bore. Des

expériences sur des animaux ont mis en évidence une toxicité des borates au niveau de la reproduction (Lally, 1996).

La Directive européenne de 1998 et le décret français 2001-1220 du 20/12/2001 recommandent une concentration maximale en bore dans les eaux de consommation de 1 mg/L. D'après les études sur la toxicité du bore, cette valeur-guide est largement suffisante pour préserver la santé des consommateurs (Lally, 1996).

3.4.3. Concentration dans les eaux souterraines

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

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

3.4.4. Contexte géologique favorable à la présence de bore dans les eaux souterraines

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

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

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

Selon certains auteurs, la distance à la côte influence de manière significative la teneur en bore dans les eaux souterraines (Carricker et Brezonik, 1978 cités dans Pain, 1996). En effet, du bore d'origine marine, transporté par les embruns et les pluies, pourrait s'infiltrer vers les nappes (Figure 26).

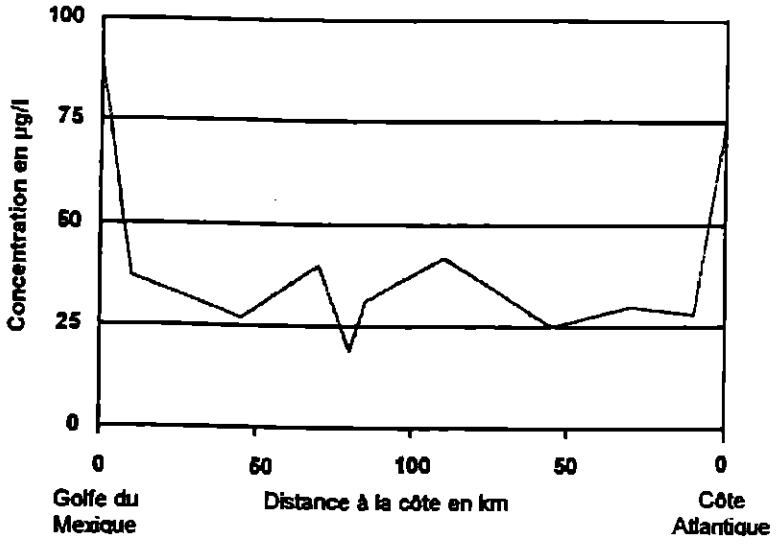


Figure 26 : teneur en bore dans les eaux de pluie de Floride en fonction de la distance aux côtes. D'après Carricker et Brezonik, 1978 dans Pain, 1996.

3.4.5. Exemple d'aquifères riches en bore

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

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

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

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

Aquifère Infra-Toarcien en Poitou-Charente : des teneurs en bore supérieures à 300 µg/L (jusqu'à 1168 µg/L) ont été relevées dans cet aquifère (Chabault *et al.*, 2002).

Dans le Bassin Artois- Picardie, dont l'aquifère principal est celui de la Craie, la présence en excès de bore d'origine naturelle a été mise en évidence (Blin *et al.*, 1996 ; Pain, 1996). Sur l'ensemble du bassin, 20 champs captants dépassent le seuil de 300 µg/L. Les zones

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

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

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

Bassin Seine-Normandie : en 2000, dans les données de l'AESN, seules deux mesures de la teneur en bore dépassent 300 µg/L (300 ; et 302 µg/L dans l'Yprésien). Il s'agit donc de cas isolés. En outre, ils sont associés à de fortes concentrations en sulfates et/ou en nitrates (SO_4^{2-} =188 mg/L et NO_3^-=49 mg/L pour l'un ; SO_4^{2-}=388 mg/L pour l'autre). D'après ces observations, deux hypothèses se dégagent pour expliquer ces teneurs :

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

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

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

Bassin Rhin-Meuse : en 1999, quelques points d'eau isolés fournissent une concentration en bore supérieure à 300 µg/L. Dans les grès du Rhétien, une concentration de 1040 µg/l a été relevée. La teneur en nitrates est inférieure au seuil analytique, et la teneur en sulfates est de 290 mg/L. L'origine du bore dans cet aquifère est donc soit anthropique (hors pollution agricole), soit naturelle. Dans ce dernier cas, la teneur en sulfate suggère une association avec des dépôts évaporitiques. Ceci est d'autant plus probable que des intercalations évaporitiques sont connues dans le Keuper supérieur sous-jacent de l'Est du Bassin Parisien. Des

circulations ascendantes ont tout à fait pu amener du bore. Mais, le manque de données (deux prélèvements pour tout l'aquifère), nous empêche d'émettre toute conclusion définitive relative à l'origine du bore (en étudiant la corrélation bore-sulfates, par exemple).
Dans les autres aquifères, le problème de la représentativité persiste. On notera, toutefois, que pour la majorité des mesures, des anomalies en nitrates sont associées. L'hypothèse la plus probable pour expliquer la présence de bore, dans ces niveaux, est donc un apport anthropique.

Bassin Rhône-Méditéranée-Corse : dans les données 2001 de l'Agence de l'Eau, peu de points présentent des teneurs en bore significatives. On relève ainsi 310 µg/L à la Fontaine de Nîmes (calcaires de l'Urgonien des Gardons). Les hypothèses pouvant expliquer cette occurrence sont les suivantes :
- une origine naturelle du bore liée au contexte géologique, et en particulier à la présence d'argiles marines et/ou de dépôts évaporitiques,
- une origine anthropique.

Dans les calcaires de l'Urgonien, les argiles marines sont rares, tout comme les intercalations évaporitiques. La teneur en sulfates est d'ailleurs relativement faible (45 mg/L). Il paraît donc difficile d'attribuer à cette concentration en bore à une origine géologique. L'hypothèse d'un apport anthropique doit alors être envisagée, d'autant plus que d'autres marqueurs des activités humaines sont positifs ($[NO_3^-]$=22.7 mg/L).

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

3.5. CUIVRE

3.5.1. Caractéristiques générales

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

$$2\,Cu^+ \longrightarrow Cu^0 + Cu^{2+}$$

D'autres formes sont présentes en solution : $CuCO_{3(aq)}$, $HCuO_2^-$, CuO_2^{2-}.

La forme solide la plus courante est le carbonate de cuivre $CuCO_3$. On trouve aussi la ténorite CuO, la cuprite Cu_2O, la malachite $Cu_2CO_3(OH)_2$ ainsi que des sulfures de cuivre comme la chalcocite Cu_2S.

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

La Figure 27 représente les domaines de stabilité en fonction du pH des formes solides du cuivre.

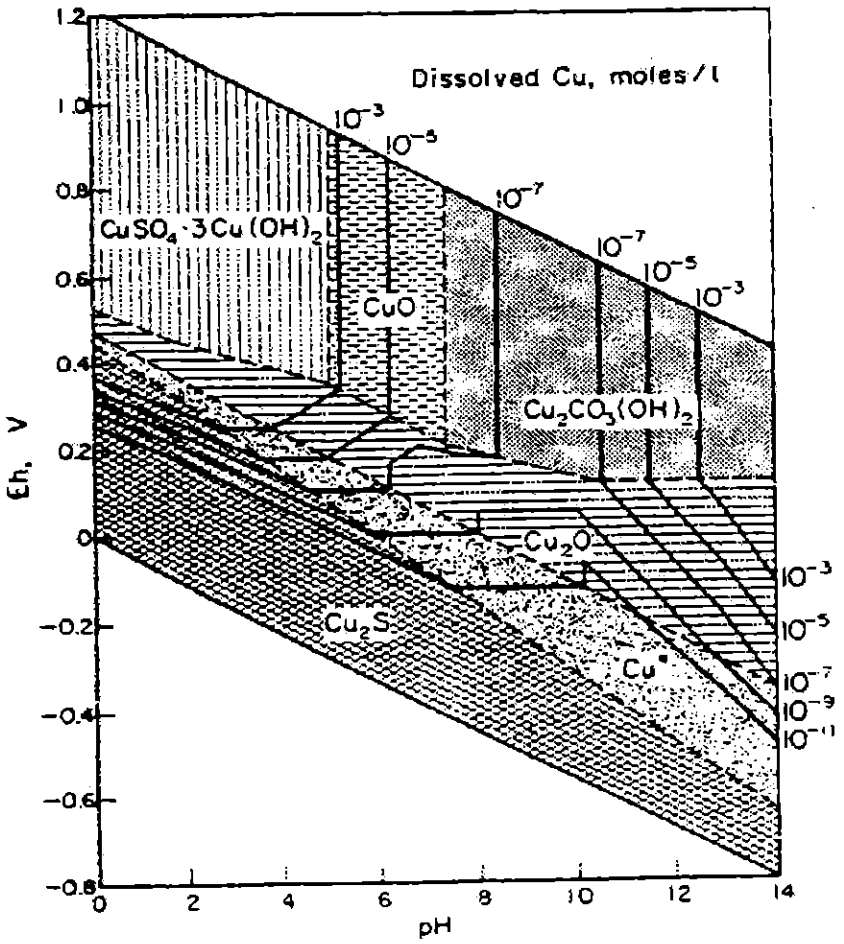


Figure 27 : domaines de stabilité des formes solides du cuivre dans le système $Cu+H_2O+O_2+CO_2+SO_4$. D'après Hem, 1977.

3.5.2. Toxicité et normes

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

Le décret français 89-3 recommande une concentration maximale admissible de 1 mg/L de cuivre. La Directive européenne et le récent décret français 2001-1220 du 20/12/2001, plus souples sur ce cas, préconisent un seuil de 2 mg/L. Le choix de ces seuils est principalement basé sur le « risque », pour l'eau distribuée, de tâcher le linge et les installations, ou d'avoir un goût désagréable.

3.5.3. Concentration dans les eaux souterraines

Comme cela a été évoqué plus haut, les caractéristiques chimiques du cuivre (pH, Eh, solubilité des minéraux, coprécipitation) n'autorisent généralement pas l'existence de fortes concentrations dans les eaux naturelles. Celles-ci ne dépassent habituellement pas 1 µg/L,

même si des teneurs plus fortes sont possibles à un pH plus acide et s'il y a oxydation de sulfures de cuivre.

3.5.4. Contexte géologique favorable à la présence de cuivre

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

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

3.5.5. Exemples de concentrations en cuivre significatives

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

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

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

Bassin Artois-Picardie : d'importantes teneurs en cuivre (20 à 210 µg/L) ont été mesurées par l'Agence de Bassin en 1999 dans la Craie. Dans certains aquifères, (Ternois, Ponthieu, Picardie, Cambresis), les teneurs en nitrates dépassent 20-30 mg/L et autorisent à penser que l'origine du cuivre dans ces niveaux est anthropique. Dans d'autres systèmes (Carbonifère du Nord et Artois), les teneurs en nitrates sont inférieures au seuil analytique. L'hypothèse d'une pollution agricole pour expliquer la présence de cuivre est donc à exclure. Mais la distinction entre pollution et contamination reste encore malaisée. D'autres sources de pollutions sont

possibles (industrielle, par exemple). Une étude complète, tenant compte des activités humaines avoisinantes et du contexte géologique exact des captages contaminés, serait nécessaire pour identifier l'origine du cuivre. Ainsi, aucune conclusion ne sera donnée ici, même si les valeurs mesurées, très éloignées des concentrations d'origine naturelle courantes, penchent en faveur d'une source anthropique.

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

Bassin Rhin-Meuse : en 1999, des concentrations relativement fortes en cuivre ont été mesurées par l'Agence de Bassin : 20 à 29 µg/L dans les alluvions de la plaine d'Alsace. La Figure 28 présente les relations cuivre – nitrates et cuivre – sulfates dans cet aquifère. On y distingue deux groupes de points. Pour le premier, une corrélation positive apparaît clairement avec les nitrates, mais également avec les sulfates. Il est donc très probable que l'eau captée par ces forages soit polluée. L'origine de la cette pollution est peut-être liée à l'épandage de sulfate de cuivre dans cette région très viticole. Pour le deuxième groupe, la teneur en cuivre reste relativement constante (3 à 8 µg/L) malgré l'augmentation des teneurs en nitrates et en sulfates. Pour expliquer les sources de cuivre dans ces captages, deux cas sont à envisager :

1. la source de cuivre est liée aux activités humaines (hors pollution agricole) ou encore à la présence de cuivre dans le tubage du forage, et dans la crépine en particulier.
2. la source de cuivre est naturelle (liée à la minéralisation de l'encaissant et à des conditions physico-chimiques favorables).
3. une reconnaissance complète de la géologie de ces forages et des activités humaines voisines permettrait de trancher entre ces deux hypothèses.

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

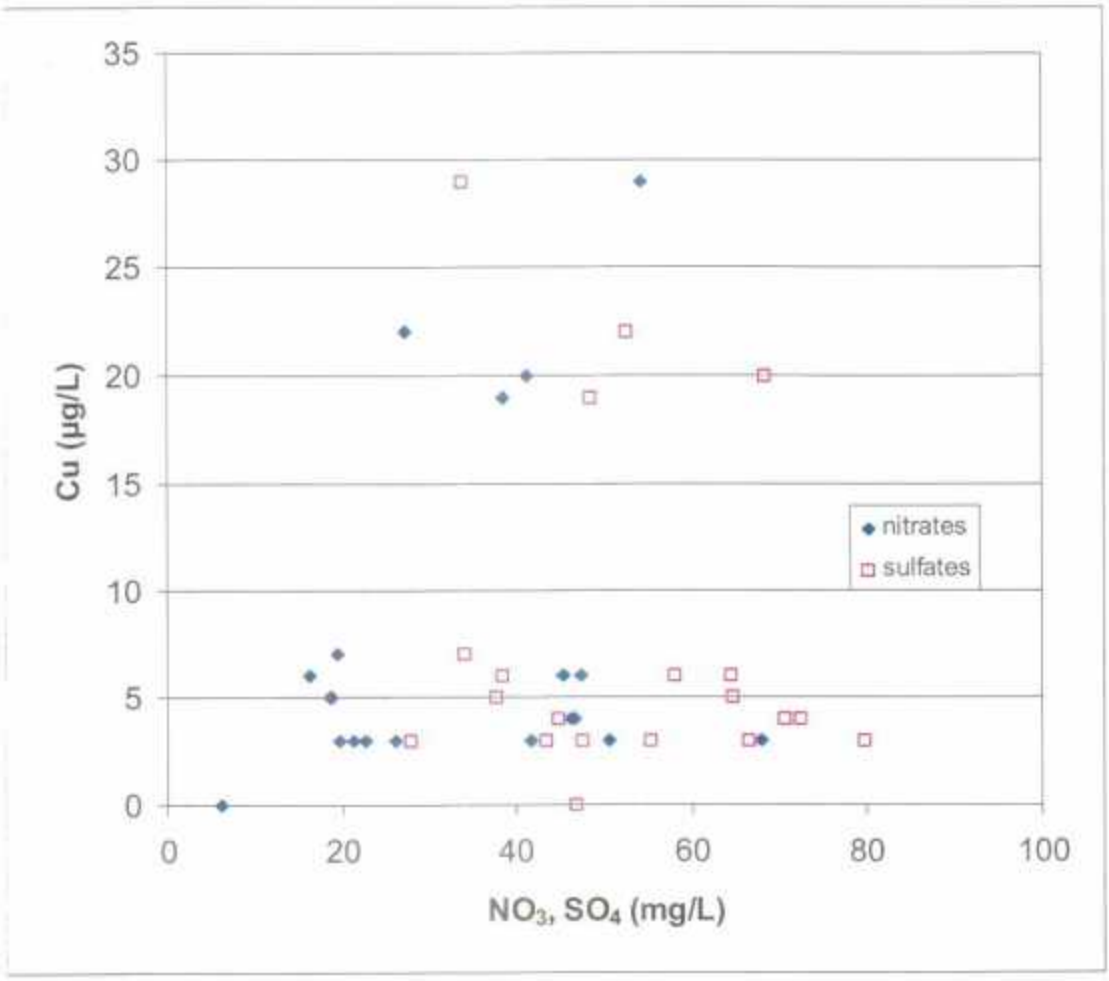


Figure 28 : corrélations cuivre – nitrate et cuivre – sulfate dans les alluvions de la plaine d'Alsace. D'après les données de l'AERM, 1999.

3.6. FER

3.6.1. Caractéristiques générales

Bien que le fer soit le deuxième élément métallique le plus abondant de la croûte terrestre (Tableau 2), il est assez peu concentré dans les eaux naturelles. Ses propriétés chimiques, et en particulier la dépendance de sa solubilité vis à vis des conditions d'oxydoréduction et du pH, expliquent ce phénomène.

- Le fer dans les roches :
Le fer est assez abondant dans les roches ignées. Il est présent dans les pyroxènes, les amphiboles, la biotite, la magnétite Fe_3O_4, et surtout dans l'olivine dont le pôle ferreux est la fayalite Fe_2SiO_4. Après hydrolyse de ces minéraux, le fer libéré peut précipiter sous des formes sédimentaires. En conditions réductrices, et en présence de sulfates, peuvent ainsi naître la pyrite et la marcassite FeS_2. Sans une quantité suffisante de sulfates, la sidérite $FeCO_3$ peut se former. Enfin, en conditions oxydantes, les espèces minérales qui précipitent sont des oxydes ferriques ou des oxyhydroxydes comme l'hématite Fe_2O_3 et sa forme hydratée, la goethite FeOOH.

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

- Caractéristiques chimiques :
Les deux états d'oxydation du fer sont le fer ferreux Fe^{2+}, forme la plus courante, et le fer ferrique Fe^{3+}. Quelleque soit sa forme, le fer a la propriété de former de nombreux complexes avec des oxydes ($FeOH^+$, $Fe(OH)_3$, $HFeO_2^-$, par exemple), mais aussi avec de la matière organique. Les complexes ferreux formés dans ce dernier cas sont très résistants à l'oxydation, et sont souvent abondants dans les eaux naturelles. Notons que les eaux prélevées sont généralement filtrées, et souvent débarrassées de ces complexes, qui ne sont donc pas systématiquement comptabilisés dans la concentration finale en fer.

La Figure 29 représente le diagramme Eh-pH des formes du fer. L'influence du pH et du potentiel d'oxydoréduction sur l'état du fer est déterminante. C'est pourquoi, pendant longtemps, ce diagramme a été utilisé pour prévoir l'évolution de la concentration en fer de l'eau. Cependant, la spéciation du fer met en jeu d'autres paramètres (complexation, formation d'hydroxydes) qui ont mené à un abandon progressif de ce type de diagramme. Il n'en reste pas moins qu'il peut être utilisé à titre indicatif et non définitif.

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

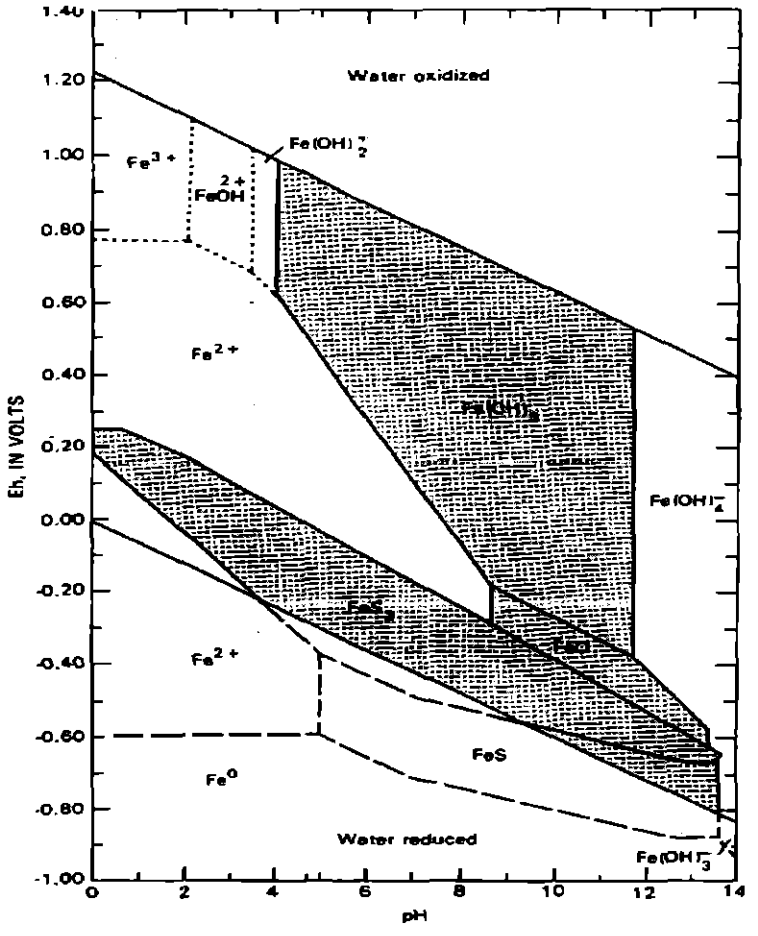


Figure 29 : champs de stabilité des formes dissoutes et solides du fer en fonction du pH et du Eh à 25°C et sous 1 atmosphère (SO_4^{2-}=96 mg/L ; HCO_3^-=61 mg/L ; fer dissous=56 µg/L). D'après Hem, 1985.

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

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

3.6.2. Toxicité et normes

Les risques sanitaires liés à l'ingestion de fer surviennent à partir d'une concentration de l'ordre de quelques mg/L. Mais cette valeur n'est quasiment jamais atteinte pour les eaux de consommation puisqu'au delà de 300 µg/L de fer, l'eau est colorée, et prend un goût désagréable.

Les recommandations légales, relatives à la concentration en fer dans les eaux destinées à la consommation humaine, ont été établies en fonction de cette dernière propriété. La directive européenne de 1998, tout comme le décret français 89-3, indiquent une valeur-guide de 200 µg/L de fer. Dans le récent décret français 2001-1220 du 20/12/01, la même limite a été fixée. A l'instar de l'aluminium et du manganèse, le fer figure dans ce texte dans la liste des « paramètres indicateurs de qualité témoins du fonctionnement des installations de production et de distribution d'eau ».

3.6.3. Concentration dans les eaux souterraines

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

En l'absence de matière organique, le diagramme Eh-pH est une méthode simple pour évaluer la teneur en fer dissous d'une eau. De manière générale, deux cas se distinguent :
- dans des eaux bien oxygénées (quelques mg/L d'oxygène dissous), la concentration en fer ferrique dissous (Fe^{3+}), n'excède pas quelques dizaines de µg/L. Elle est en effet limitée par la précipitation de l'hydroxyde ferrique $Fe(OH)_3$,
- dans des eaux plus réductrices, la forme réduite Fe^{2+} prédomine et peut atteindre des concentrations de quelques mg/L, surtout si le pH est acide.

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

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

3.6.4. Contexte géologique favorable à la présence de fer dans les eaux souterraines

Tout milieu réducteur, quelle que soit sa lithologie, est susceptible de contenir des eaux riches en fer. Il s'agit donc des nappes profondes (en l'absence de sulfures), des aquifères captifs, et des systèmes où l'oxygène a été consommé par dégradation de matière organique notamment. C'est par exemple le cas d'une nappe alluviale où se produit un effet de berge ou de vase (cf. volume 3, § 2.2.). Cependant, les aquifères calcaires ne sont pas, pour les raisons évoquées plus haut, favorables à de fortes concentrations en fer.

3.6.5. Exemples d'aquifères riches en fer

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

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

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

Nappe des sables aptiens : d'après les résultats de l'étude de Bourg *et al.* (1987) dans l'Aube, cet aquifère est riche en fer. Trois séries de prélèvements ont été effectuées (avril, juin, et septembre). Les teneurs en fer mesurées sont reportées dans le Tableau 7.

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

Tableau 7 : teneurs moyennes en fer, pH, et Eh dans l'aquifère des sables aptiens dans l'Aube en 1986. D'après Bourg et al., 1987.

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

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

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

- Nappes du secondaire (Crétacé supérieur et Jurassique) : sur une trentaine de prélèvements, 15 dépassent la norme de 200 µg/L. Le maximum atteint est de 3 mg/L. La région la plus contaminée est le Nord du Médoc (base du Crétacé supérieur).
- Nappe de l'Eocène moyen à inférieur : les zones les plus touchées sont la vallée de la Garonne en amont de Bordeaux (jusqu'à 8 mg/L), dont le faciès est sableux et le Sud de l'agglomération bordelaise entre Talence et Portets (jusqu'à 3 mg/L).

- Nappe de l'Eocène supérieur calcaire et des sables fluviatiles du Libournais : les concentrations en fer peuvent ici atteindre 1 mg/L, en particulier dans les secteurs non calcaires.
- Nappes des calcaires de l'Oligocène : si l'essentiel des ouvrages contient généralement moins de 0.2 mg/L de fer, il arrive tout de même que la norme soit dépassée. Ces points d'eau « hors normes » se situent dans la zone bordelaise, le Sud du département, et dans la région d'Hourtin. Des communications avec les aquifères supérieurs du Miocène et du Plio-quaternaire seraient à l'origine de ces anomalies.
- Miocène : ce système contient de 0 à 7 mg/L de fer.
- Nappes du quaternaire : des teneurs de quelques mg/L y ont été mesurées avec un maximum à 6 mg/L. La présence de nombreux sites industriels invite à la prudence dans la détermination de l'origine de ces anomalies.

Bassin Artois-Picardie : un grand nombre de mesures effectuées en 1999 par l'AEAP révèlent des teneurs en fer supérieures à 200 µg/L. C'est ainsi que la quasi totalité des points d'eau de l'aquifère du Carbonifère du Nord (code 202) sont «hors normes » par rapport au fer. La concentration moyenne se situe autour de 400 µg/L avec un maximum de 690 µg/L. Le pH est neutre à légèrement basique. Malheureusement, les mesures du Eh sont absentes de la base de données, ce qui gêne l'interprétation. La neutralité du pH et la nature calcaire de l'aquifère ne plaident pas en faveur d'une origine naturelle du fer, tout comme la corrélation des teneurs en fer avec le chlore et les sulfates (Figure 30). Cependant cet aquifère est captif. En outre, les anomalies sont réparties sur l'ensemble du système, et ne sont donc probablement pas le résultat d'une pollution locale liée à la qualité des captages. L'année suivante, la tendance est la même. Il est donc tout aussi possible que l'occurrence de fer soit naturelle.

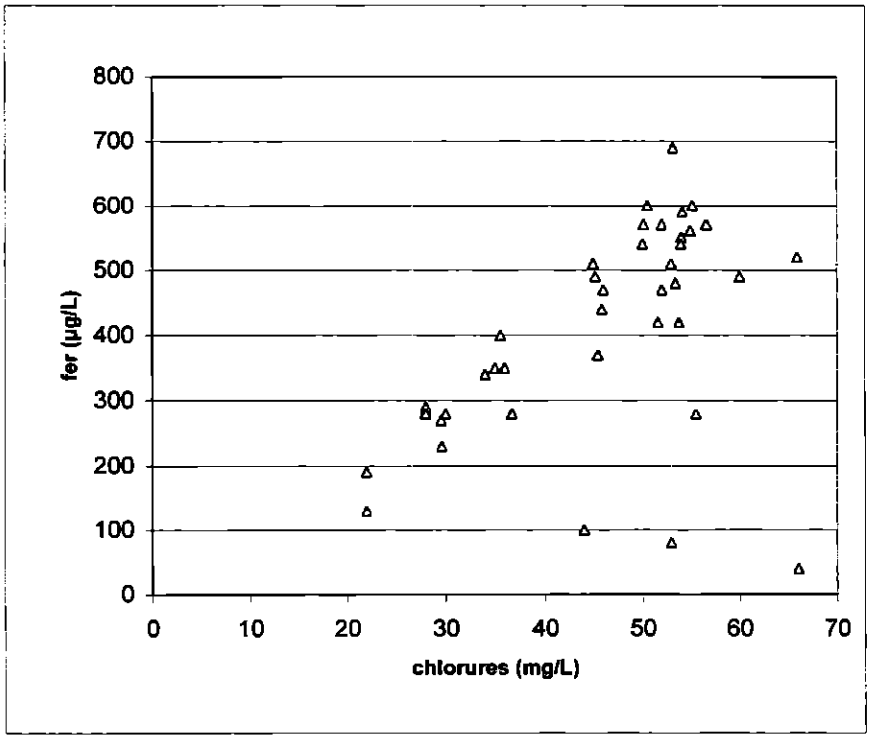


Figure 30 : relation fer – chlorure dans l'aquifère Carbonifère du Nord. D'après les données de l'AEAP, 1999.

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

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

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

- Nappe de l'Albien : des concentrations de 200 à 5980 µg/L ont été relevées. Le pH est légèrement basique. Pour la plupart des points d'eau, le potentiel d'oxydoréduction indique que le milieu est réducteur (Eh=80 à 200 mV). Cet aquifère sableux est connu pour être préservé des apports anthropiques. On peut donc raisonnablement conclure à une origine naturelle du fer.
- Aquifères locaux de socle : des teneurs supérieures au seuil de 200 µg/L y ont été mesurées (jusqu'à 4000 µg/L). Aucun composé caractéristique des apports anthropiques n'est en excès. D'après l'acidité du pH (5.85 à 7.22) et le caractère réducteur du milieu (Eh=20 à 130 mV), il est tout à fait probable que les anomalies en fer soient naturelles.
- Lutétien – Yprésien : ce système contient en 2000 jusqu'à 4030 µg/L de fer. Le pH évolue entre 7 et 7.5, et le Eh entre – 25 et 200 mV. Aucune corrélation entre les concentrations en fer et en nitrates, chlorures, ou autres métaux n'a pu être mise en évidence. Tous les arguments sont donc en faveur d'une origine naturelle du fer dans ce niveau, mais la rareté des échantillons (n=7) impose tout de même une certaine réserve.

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

Landes : d'après les données du Conseil Général des Landes et de l'Agence de l'Eau Adour-Garonne, les aquifères du Miocène inférieur et moyen (Aquitanien et Helvétien) sont très riches en fer (jusqu'à 6 500 µg/L). Ces anomalies, associées à une absence de nitrates, sont

probablement d'origine naturelle car, comme le suggèrent les teneurs en ammonium (0.1 à 1.4 mg/L), le milieu est réducteur.

3.7. MANGANESE

3.7.1. Caractéristiques générales

Bien qu'il soit un élément métallique important, le manganèse n'est pas très abondant dans la croûte terrestre (Tableau 2).

- Le manganèse dans les roches :
Le manganèse divalent est un constituant mineur des roches ignées et métamorphiques. Il entre dans la composition des basaltes, des olivines, des pyroxènes, et des amphiboles. Le principal minéral silicaté contenant du manganèse est la rhodonite $MnSiO_3$.

Il est également possible d'en rencontrer dans les dolomies et les calcaires, substitué au calcium. Le minéral carbonaté ainsi formé est la rhodocrosite $MnCO_3$.

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

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

$$2\,Mn^{3+} \longrightarrow Mn^{4+} + Mn^{2+}$$

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

La Figure 31 représente le diagramme Eh-pH du manganèse. Dans les eaux naturelles, l'ion Mn^{2+} est largement prédominant. Le manganèse a la possibilité de former différents complexes comme $MnOH^+$ (abondant au dessus de pH=10.5), $MnHCO_3^+$ (important dans les solutions contenant plus de 1000 mg/L de HCO_3), ou encore $MnSO_4$ (surtout si la teneur en sulfates est supérieure à quelques centaines de mg/L). Il existe également des complexes organiques dont le rôle dans le transport du manganèse est important.

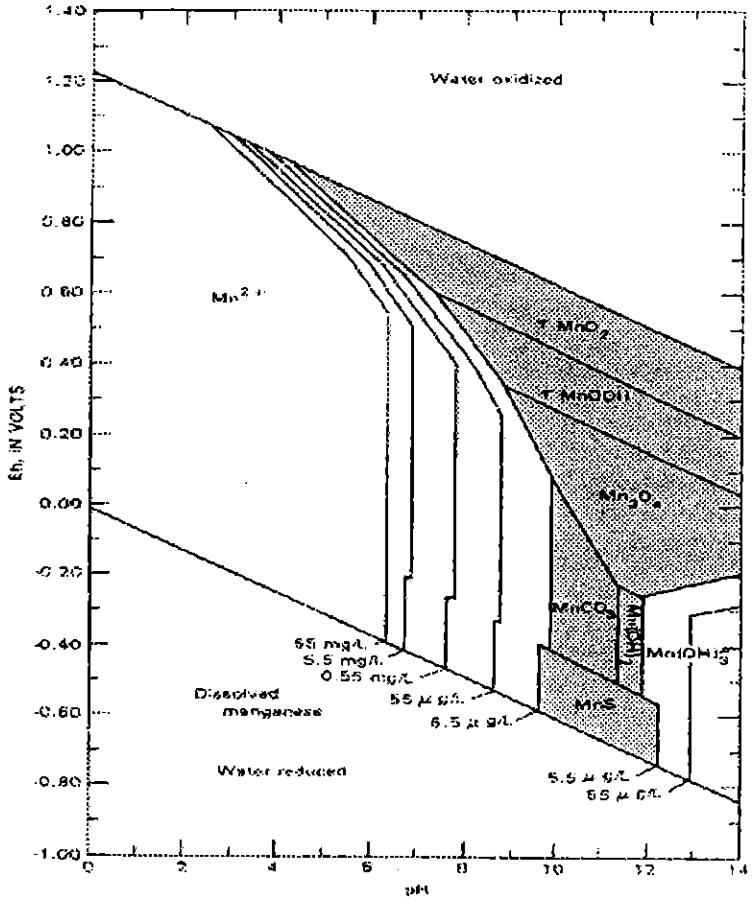


Figure 31 : champs de stabilité des formes solides et dissoutes du manganèse à 25°C et 1 atmosphère (SO_4^{2-}=96 mg/L, HCO_3^-=61 mg/L). D'après Hem, 1985.

3.7.2. Toxicité et normes

L'ingestion de manganèse n'a aucune incidence sur la santé en dessous de 500 µg/L. Mais des dépôts noirs sont susceptibles de se former dès 20 µg/L, si bien que les valeurs guides proposées par le décret français 89-3 et par la directive 98/93/CE sont fixées à 50 µg/L de manganèse.

Le décret français 2001-1220 du 20/12/2001 fixe la même limite. Le manganèse y figure, tout comme l'aluminium et le fer, dans la liste des « paramètres indicateurs de qualité témoins du fonctionnement des installations de production et de distribution d'eau ».

3.7.3. Concentration dans les eaux

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

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

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

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

3.7.4. Contexte géologique favorable à la présence de manganèse

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

3.7.5. Exemples d'aquifères riches en manganèse

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

Nappe des sables aptiens dans l'Aube : dans l'étude de Bourg *et al.* (1987), des concentrations de quelques centaines de µg/L de manganèse sont signalées dans cet aquifère (Tableau 8). D'avril à septembre, la teneur en manganèse augmente, parallèlement au potentiel d'oxydoréduction qui diminue.

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

Tableau 8 : teneurs moyennes en manganèse, pH, et Eh dans l'aquifère des sables aptiens dans l'Aube en 1986. D'après Bourg et al., 1987.

L'enrichissement en manganèse de la nappe s'explique par :
- le pH légèrement acide,
- la diminution du Eh, qui résulte de la consommation d'oxygène par oxydation de la matière organique.

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

- Eocène : La-Roche-Chalais (59 µg/L) et Echourgnac (174 µg/L). Le caractère anaérobie de ce système est certainement à l'origine de ces excès.

- Crétacé supérieur : 122 µg/L à Roquefort et 52 µg/L à Mareuil. Ces anomalies seraient liées aux conditions réductrices, induites par un environnement industriel.

- Jurassique moyen (4 470 µg/L à Casteljaloux), et source Catherine de Bourbon de Salies de Béarn (1.5 mg/L). Il s'agit de cas particuliers puisque le premier point est un forage géothermique, et le deuxième une source thermale.

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

Bassin Rhin-Meuse : d'après les analyses effectuées par l'Agence de l'Eau en 1999, certains points d'eau de la nappe des alluvions de la plaine d'Alsace sont « hors normes » vis à vis du manganèse (jusqu'à 1480 µg/L). Ces anomalies seraient naturelles, et liées à l'existence de niveaux argileux qui rendent localement le milieu réducteur. La carte des teneurs en manganèse réalisée par l'APRONA dans le cadre de l'Inventaire de la Qualité des Eaux Souterraines en 1997 illustre ces observations (Figure 32). De légers excès ont également été relevés dans le système hydrogéologique des Grès du Trias inférieur (50 à 215 µg/L). Le pH, souvent acide, et les conditions légèrement oxydantes à réductrices sont certainement à l'origine de ces teneurs.

Bassin Seine-Normandie : d'après les analyses chimiques du réseau qualité de l'AESN, l'aquifère des alluvions de l'Holocène - Pléistocène contient quelques anomalies en manganèse (jusqu'à 255 µg/L). Malgré le faible nombre d'échantillons, ces teneurs semblent être corrélées (Figure 33) avec des marqueurs anthropiques (nitrates et chlore). En outre, l'occurrence de métaux est signalée sur certains points d'eau (plomb, cuivre). L'origine du manganèse dans ce système est donc probablement anthropique.

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

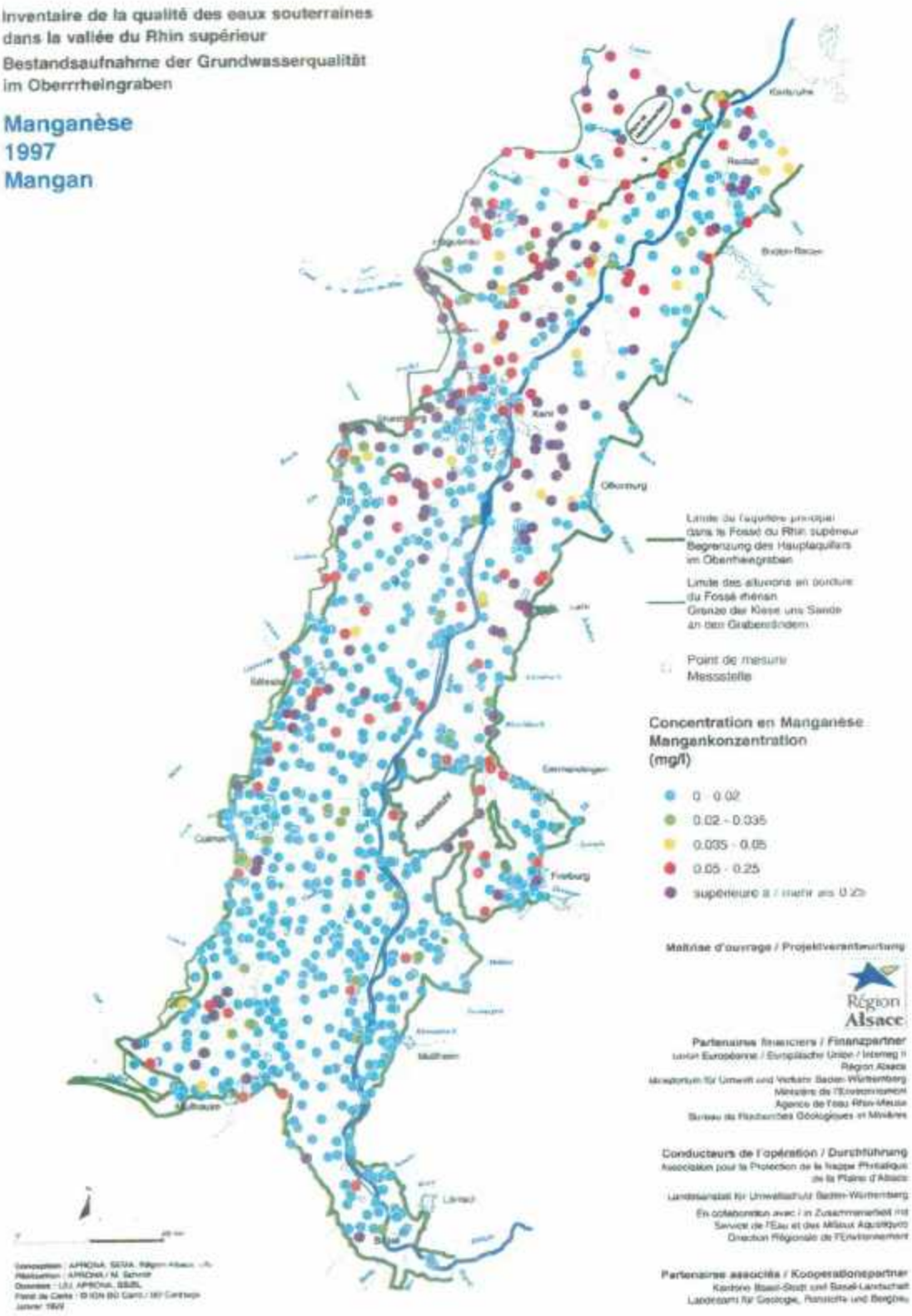


Figure 32 : concentration en manganèse dans la nappe de la plaine d'Alsace. D'après données de la région Alsace/APRONA, 1999.

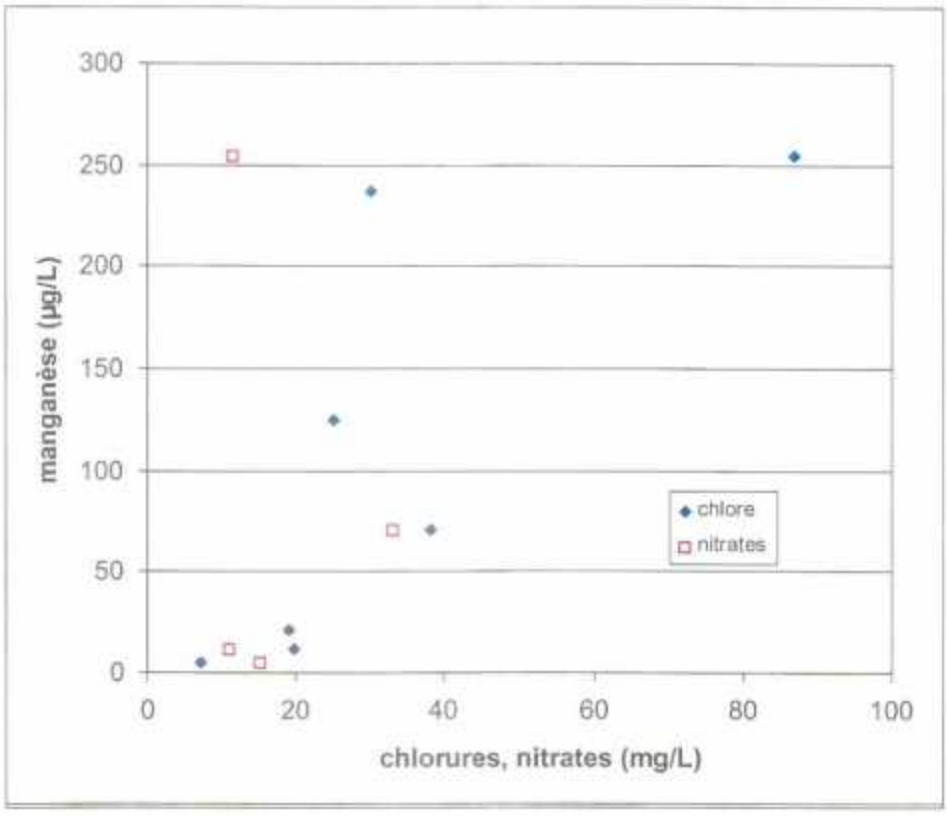


Figure 33 : relation manganèse – chlorure, nitrate dans l'aquifère alluvionnaire Holocène – Pléistocène du bassin Seine – Normandie. D'après les données de l'AESN, 1999.

Bassin Rhône-Méditerranée-Corse : les points d'eau enrichis en manganèse sont les mêmes que ceux enrichis en fer (voir § 3.6.5).

3.8. FLUOR

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

3.9. CARACTERISTIQUES GENERALES

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

Les sources de fluor sont multiples :

- La fluorine CaF_2 est la principale. Elle se trouve dans les roches sédimentaires et ignées. Elle est très soluble.
- La fluorapatite $Ca_5F(PO_4)_3$
- Les amphiboles comme la hornblende où l'ion F^- se substitue à l'ion hydroxyde. Leur solubilité est très faible.
- Les micas. Leur solubilité est aussi basse.

La répartition du fluor dans les roches est variable. Le Tableau 2 donne les teneurs moyennes mondiales en fluor dans les principaux types de roche.

3.9.1. Toxicité et normes

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

La directive européenne prévoit une concentration maximale admissible pour le fluor de 1,5 mg/L. Le décret français 89-3 fixe la limite à 1.5 mg/L pour une température moyenne de l'aire géographique comprise entre 8 et 12°C et à 0.7 mg/L pour des températures se situant entre 25 et 30 °C. Pour les températures intermédiaires, la limite est déterminée à partir d'une extrapolation linéaire. Le nouveau décret français 2001-1220 du 20/12/2001 faisant suite à la Directive européenne de 1998 recommande également une concentration maximale admissible de 1.5 mg/L.

3.9.2. Origine du fluor

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

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

$$Ca_5(PO_4)_3(F,OH) + 3H^+ \leftrightarrow 5\,Ca^{2+} + 3\,HPO_4^{2-} + F^-,HO^-$$

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

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

$$3\,Ca_5(PO_4)_{3-x}(CO3)_x(F,OH)_{(1-x)} \rightarrow (3-x)\,Ca_5(PO_4)_3(F,OH) + 5x\,Ca^{2+} + 3x\,CO_3^{2-} + 4x\,(F^-,HO^-)$$

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

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

3.9.3. Le fluor dans les eaux souterraines

Des concentrations de quelques mg/L ne sont pas rares dans les eaux souterraines. Elles sont contrôlées par différents facteurs :

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

$$Ca^{2+} + 2F^- \rightleftharpoons CaF_2$$

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

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

3.9.4. Contexte géologique favorable à la présence de fluor

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

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

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

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

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

souterraines de ces régions. Cette origine très locale confère à la répartition du fluor une forte hétérogénéité.

3.9.5. Exemples d'aquifères contaminés au fluor en France

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

- Eocène : calcaires, marnes et caillasses du Lutétien du Bassin Parisien (0.45 à 4.5*mg/L), sables infra-molassiques du Sud de la France, Eocène de la Gironde (cf. Bonnery *et al.*, 2000) et du Tarn.
- Crétacé supérieur en Champagne dans la Craie du Sénonien (0.3 à 2.5* mg/L) et du Turonien, en Aquitaine (cf. Bonnery *et al.*, 2000), en Ile-de-France, dans le Centre (Cénomanien), et dans le Nord (Bassin de Lille) avec une moyenne de 0.89 mg/L.
- Jurassique moyen à supérieur : dans le Maine-et-Loire, la Meuse (Bajocien : 2.18* mg/L en moyenne ; Portlandien : 1.08* mg/L en moyenne avec des pics à 12* mg/L), le Bajocien de Basse-Normandie (jusqu' à 7.25 mg/L, cf. Gadalia & Laurendon, 1994), et le Dogger de Lorraine.
- Les premières séries de couverture sur le socle hercynien : socle cristallin du Morvan, faciès silicifiés de l'infra-Lias du Morvan, Infra-Toarcien (3 mg/L en moyenne, cf. Lemordant, 1995; Chabault *et al.*, 2002), granites des massifs du Mont-Blanc et des Aiguilles Rouges (jusqu'à 4 mg/L, cf. Dubois & Parriaux, 1990).

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

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

3.10. PHOSPHORE

3.10.1. Caractéristiques générales

- Les sources minérales :
Les roches ignées sont les terrains les plus riches en phosphore. Viennent ensuite les argiles, puis les grès et les carbonates (Tableau 2).

L'apatite $Ca_5(Cl,F,OH)(PO_4)_3$ est le principal minéral phosphaté. C'est un composé accessoire des roches éruptives et métamorphiques, mais aussi des roches sédimentaires marines. Il est très légèrement soluble dans les eaux chargées en gaz carbonique, mais moins que la calcite. Il existe aussi d'autres formations secondaires riches en phosphates comme les phosphorites. Il s'agit d'encroûtements compacts riches en phosphates présents dans les cavités karstiques, et résultant du lessivage de cadavres et d'excréments. En France, ce minéral est bien connu dans l'Eocène supérieur et l'Oligocène des Causses.

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

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

Le radical orthophosphate PO_4^{2-}, seule forme naturelle du phosphore minéral, est le produit final de la dissociation de l'acide phosphorique H_3PO_4. La Figure 34 représente l'évolution des espèces phosphatées en fonction du pH.

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

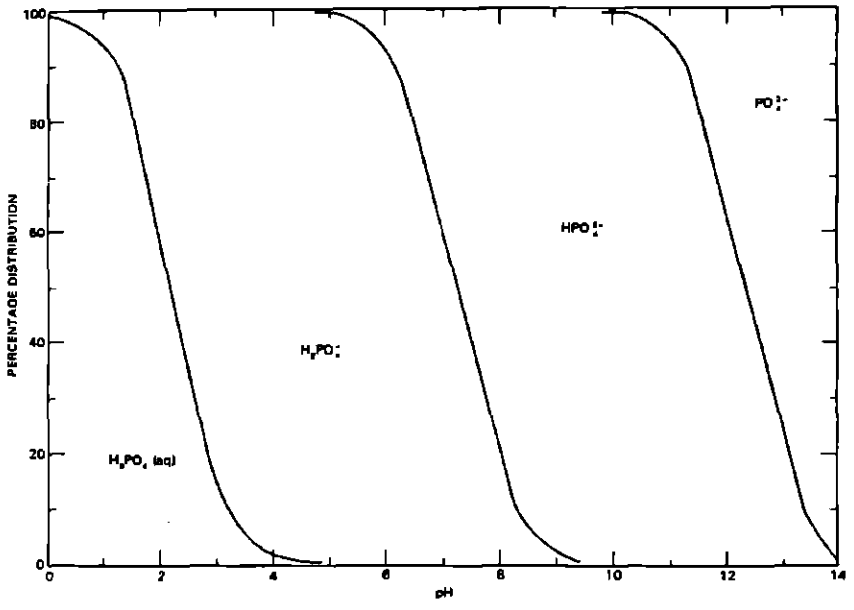


Figure 34 : pourcentages des espèces de phosphate dissous en fonction du pH à 25°C et 1 atmosphère. D'après Hem, 1985.

3.11. TOXICITE ET NORMES

Il n'existe aucun risque sanitaire lié à la consommation de phosphore ou de phosphates. Ils ne figurent d'ailleurs ni sur la liste de l'OMS des éléments à risques, ni dans la directive européenne de 1998 et le décret français 2001-1220 du 20/12/2001. La réelle conséquence d'une surconcentration du phosphore dans l'eau est l'eutrophisation des rivières. C'est la raison pour laquelle, le décret français 89-3 avait tout de même fixé une teneur limite de 5 mg/L de P_2O_5.

3.11.1. Concentration dans les eaux et contexte géologique

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

1. Les phosphates sont rarement dosés dans les eaux souterraines car leur contribution à la balance ionique cations - anions est négligeable. En outre, dans la mesure où ils ne sont

légalement pas reconnus comme des éléments à risques, ils ne sont pas systématiquement dosés.
2. La sensibilité analytique du dosage des phosphates est trop souvent insuffisante. Une bonne utilisation des résultats nécessiterait un seuil analytique de 10 ou 50 µg/L.
3. Il n'est pas toujours évident de distinguer, dans les analyses, les formes du phosphore analysées : phosphore total (incluant le phosphore biologique), ou orthophosphates uniquement.
4. Comme pour les autres éléments, le manque d'informations sur les conditions de protection du captage freine l'interprétation.

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

3.11.2. Exemples d'aquifères contenant du phosphore

Eocène et Oligocène du Bassin de Paris : dans les eaux exemptes d'apports anthropiques, André et Mazenc (1986), ont relevé dans le département de l'Essonne des teneurs en orthophosphates faibles (Tableau 9).

Commune	*Aquifère*	*Nature du point d'eau*	*pH*	*Ca*	*Cl*	*NO_3*	*K*	*PO_4*
Lardy	Calcaires de Champigny	Forage	7.3	94.2	20	<0.1	2.5	<0.03
Janville	Calcaires de Champigny	Forage	7.7	105.8	14	1.5	2.8	<0.03
Ormoy	Calcaires de Brie	Forage	8.1	83	8	0	1.3	<0.10
Janville	Calcaires de St-Ouen	Forage	7.7	105.8	14	1.5	2.8	<0.03
Abbevile	Calcaires de Beauce	Source	7.4	83.4	10	0.7	2	<0.04

Tableau 9 : teneurs en orthophosphate et autres éléments (en mg/L) dans l'Eocène et l'Oligocène du Bassin Parisien. Exemples de points d'eau du département de l'Essonne. D'après André et Mazenc, 1986.

Tertiaire du Bassin Aquitain : dans les aquifères peu profonds, les concentrations en orthophosphates ne dépassent pas 100 µg/L (Chery *et al.*, 1999) comme le montrent les exemples reportés dans le Tableau 10.

Aquifère	*pH*	*Ca*	*HCO_3*	*Cl*	*NO_3*	*K*	*PO_4*
Miocène	7.77	60.4	180	17.6	3.67	1.9	0.03
Oligocène	7.77	39.9	150.9	15.3	0.04	1.2	0.1
Oligocène	7.78	35	139	15.8	1.18	1.2	0.1
Oligocène	7.78	38.5	153.5	14.2	0.07	1.7	0.11
Oligocène	8.4	27.9	115.2	14.4	0.07	1.7	0.1
Oligocène	7.81	32.5	151.8	14.9	0.02	1.7	0.08
Eocène	7.3	36	180	12.4	<0.05	3	<0.05

Tableau 10 : exemples de teneurs en orthophosphate et autres éléments (en mg/L) dans des aquifères tertiaires du Bassin Aquitain. D'après Chery et al., 1999.

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

Bassin Artois-Picardie : la plupart des teneurs en orthophosphates mesurées par l'AEAP en 1999 sont inférieures au seuil analytique (50 ou 100 µg/L selon les mesures), mais des concentrations significatives apparaissent dans l'aquifère de la Craie. Les unités du bassin d'Artois/Melantois Sud (001j), du bassin de Flandres (001x1), et du bassin d'Orchies (001y1) contiennent de 60 à 150 µg/L de PO_4. Mais nombre de ces valeurs sont associées à des excès de nitrates (jusqu'à 110 mg/L) et/ou de chlorures (jusqu'à une centaine de mg/L). Cette vulnérabilité du système perturbe la détermination du fonds géochimique. Car, bien qu'il existe des apports anthropiques, le phosphore peut tout à fait avoir une origine naturelle.

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

- Socle du massif vosgien : une teneur de 178 µg/L a été relevée sur un point d'eau apparemment indemne de toute influence anthropique.
- Calcaires du Muschelkalk : quatre points d'eau contiennent de 20 à 60 µg/L de PO_4. Mais trois d'entre eux subissent des contraintes anthropiques (NO_3>10 mg/L), si bien qu'il est impossible d'attribuer de façon sûre ces teneurs au fonds géochimique naturel de l'aquifère.
- Grès du Trias inférieur : certains points dont les marqueurs Cl et NO_3 ne traduisent aucune influence des activités humaines, contiennent de 15 à 150 µg/L d'orthophosphates.
- Alluvions quaternaires de la Meurthe et de la Moselle : ils contiennent jusqu'à 200 µg/L de phosphates.

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

- Les alluvions : jusqu'à 430 µg/L. Mais l'exposition de ces aquifères aux activités humaines, comme la variabilité de leur faciès, ne permet pas de déterminer l'origine des phosphates.
- Aquifères locaux de socle : 40 à 350 µg/L. Malheureusement, la teneur en nitrates dépassent le plus souvent 10 mg/L, et traduit la vulnérabilité du système. Il existe donc deux origines possibles du phosphore : naturelle (et liée au lessivage de minéraux phosphatés que l'on sait présents dans ce type de formation), ou anthropique. Ces deux sources ne sont pas exclusives, et peuvent jouer conjointement.

- Calcaires de Champigny : ils présentent souvent 100 à 150 µg/L de PO_4. Mais une fois de plus, les indicateurs de pollution, et en particulier les nitrates, montrent un apport anthropique, y compris dans les captages ne contenant pas de phosphates. Or, comme il a été évoqué précédemment à partir des données de André et Mazenc (1986), les teneurs en orthophosphates de ce niveau ne dépassent naturellement pas 30 µg/L. Les teneurs relevées cette année-là sont donc probablement liées aux activités humaines.
- Aquifère de la Craie : un certains nombre de points d'eau contiennent des concentrations significatives en orthophosphates (jusqu'à 400 µg/L). Mais d'après les teneurs en nitrates, quasiment toujours supérieures à 10 mg/L, le système est exposé à des pollutions agricoles et/ou domestiques. Malgré cela, l'existence d'une origine naturelle du phosphore ne peut être complètement écartée. C'est d'ailleurs ce que suggèrent Equilbey *et al.* (2000) dans leur étude des aquifères de Basse-Normandie. Ces auteurs attribuent l'occurrence de phosphates à la présence, dans les terrains de la base transgressive du Crétacé, d'éléments osseux marins riches en phosphates.
- Miocène de l'Isthme du Cotentin : les quatre points de mesure de cet aquifère contiennent de 40 à 130 µg/L d'orthophosphates. Les concentrations en chlorures et/ou en nitrates associées sont, pour les quatre points, le signe d'une influence anthropique.
- Jurassique : quelques teneurs varient entre 20 et 160 µg/L de PO_4, avec des marqueurs anthropiques positifs.

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

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

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

3.12. ZINC

3.12.1. Caractéristiques générales

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

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

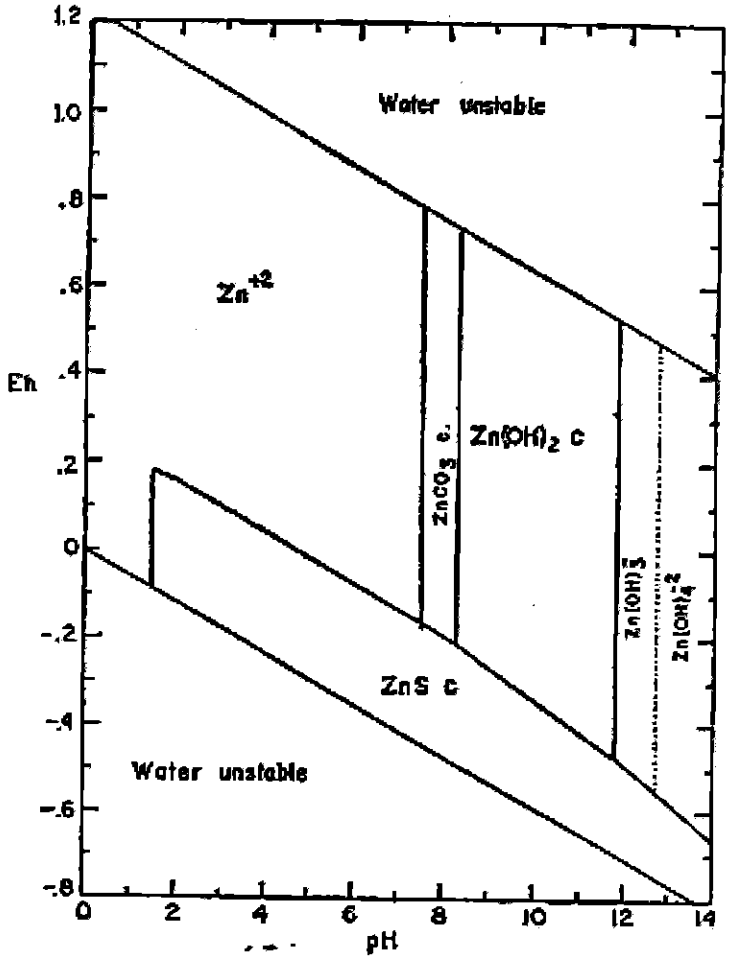


Figure 35 : champs de stabilité des formes solides et dissoutes du zinc dans le système $Zn+CO_2+S+H_2O$ à 25 °C et 1 atmosphère. D'après Hem, 1972.

3.12.2. Toxicité et normes

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

Le décret français relatif aux eaux destinées à la consommation humaine prévoyait une valeur limite de 5 mg/L de zinc. La directive européenne de 1998 et le nouveau décret français 2001-1220 du 20/12/2001 ne fournissent en revanche aucune recommandation sur le zinc.

3.12.3. Concentration dans les eaux

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

Mais il existe bien, pour des concentrations inférieures à 1 mg/L, un lien entre la géologie du milieu et la concentration en zinc des eaux souterraines, comme le montre la Figure 36 (Barbier et Chery, 1997).

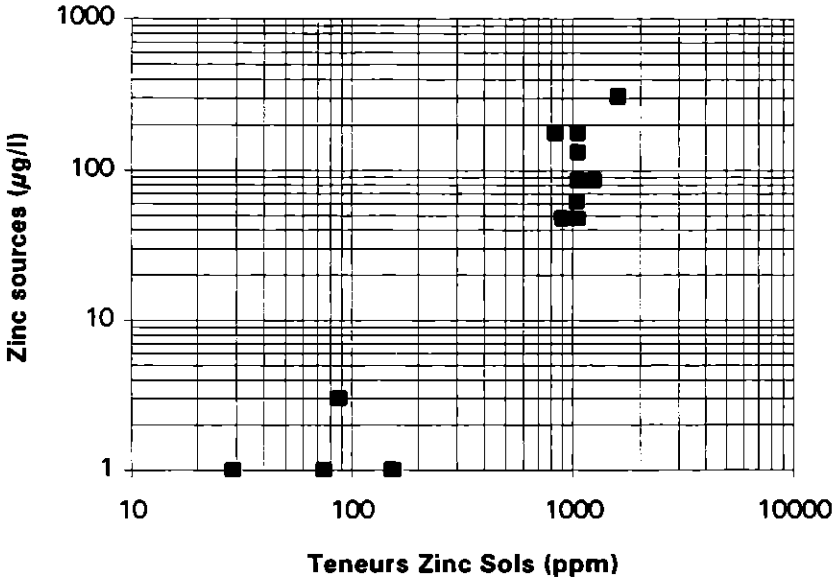


Figure 36 : relation entre la géochimie des sols et les concentrations dans les eaux pour le zinc. Exemple du Trias de l'Ardèche (Barbier et Chery, 1997).

3.12.4. Exemples de concentrations en zinc

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

Grès et dolomies du Trias en Ardèche : des teneurs atteignant 300 µg/L y ont été mesurées (Barbier et Chery, 1995). Les sols sont ici riches en zinc (>1000 ppm). Une autre étude à proximité de la mine de l'Argentière (Schmitt et Combes, 1996) a fourni une concentration de 390 µg/L dans une source non polluée. La présence en profondeur de sulfures riches en zinc serait à l'origine de ces teneurs.

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

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

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

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

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

3.13. SYNTHESE SUR LES OCCURRENCES NATURELLES EN ELEMENTS TOXIQUES ET INDESIRABLES DANS LES EAUX SOUTERRAINES

Le Tableau 11 récapitule les plus fortes concentrations naturelles rencontrées dans cette étude.

Le Tableau 12 résume les occurrences en éléments toxiques et indésirables, susceptibles de dépasser les normes AEP, en fonction de la nature de chaque type d'aquifère.

	Elément	*Concentration maximale (µg/L)*		*Norme (décret français 1220 du 20/12/2001)*	*Contexte géologique*	*Référence*
Toxiques	**Antimoine**	27		5	Sédimentaire (grès+calcaires)	Barbier et Chery (1995)
	Arsenic	6263		10	Calcaires du Bathonien supérieur et du Callovien (Haut-Rhin)	BRGM (1997) R39799
	Cadmium	0.06		5	Karst (Hérault)	Petelet (1998)
	Chrome	France	6.9	50	Molasse à glauconie	Hesske et al. (1997)
		Hors France	300		Alluvions (Arizona)	Robertson (1991)
	Mercure	France	0.06	1	Mio-pliocène des Landes	Ruhard et Bertrand (1993)
		Hors France	6.2		Granite (Floride)	Sidle (1993)
	Nickel	100		20	Craie (Artois-Picardie)	Vallee (1999)
	Plomb	<1		10	Schistes, gneiss, granites	Barbier et Chery (1995)
	Sélénium	55		10	Calcaires oxfordiens (Est du Bassin Parisien)	Données 1999 de l 'AERM
Indésirables	**Aluminium**	-		200	-	-
	Argent	<1		-	-	-
	Baryum	1600		700	Grès du Trias (Ardèche)	Barbier et Chery (1995)
	Bore	>350 000		1000	Guiollot (1978)	
	Cuivre	24		2000	Calcaires riches en Pb	Barbier et Chery (1995)
	Fer	12 840		200	Sables aptiens (Bassin Parisien)	Bourg et al. (1987)
	Fluor	12 000		1 500	Portlandien	Gadalia et Laurendon (1994)
	Manganèse	1328		50	Sables aptiens (Aube)	Bourg et al. (1987)
	Phosphore	150		-	Craie (Artois-Picardie)	Données de l'AEAP et Equilbey et al. (2000)
	Zinc	2160		-	Alluvions plio-quaternaires (Alsace)	Grandarowski (1979)

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

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

Tableau 11 : concentrations maximales connues (en µg/L) en éléments toxiques et indésirables (d'origine naturelle uniquement). Les minima sont nuls ou du moins inférieurs à la limite de détection des analyses.

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

+++ : pouvant dépasser 10 % des cas, pour tout ou partie (aquifères étendus) des milieux considérés
++ : assez fréquentes
+ : très occasionnelles
- : absentes ou rarissimes
(-) ou (+) : estimation ne découlant pas de mesures disponibles, mais de considérations théoriques sur le comportement des éléments, que ce soit en solution ou dans le milieu géologique.
? : peu ou pas de données valides, théoriques ou d'observation

Tableau 12 : synthèse des occurrences en éléments toxiques et indésirables, susceptibles de dépasser les normes AEP, en fonction de la nature de l'aquifère. Les lettres entre parenthèses renvoient aux commentaires exposés ci-après.

Commentaires sur le Tableau 12 :

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

(b) *alluvions* : peu de mesures directes sont accessibles pour les éléments en traces. Les estimations présentées ici supposent qu'en régime influencé, les eaux vont être en partie issues d'eaux de surface (fleuves ou rivières), et seront donc des mélanges. Par suite, on admet qu'elles manifesteront de façon occasionnelle ou assez fréquente des concentrations

élevées, mais atténuées par rapport à celles que l'on rencontrera éventuellement dans les nappes aquifères voisines.

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

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

(e) *Antimoine* : l'origine de la présence de Sb dans les eaux près de gîtes minéraux à antimoine, dans le socle cristallin, n'est pas encore claire : fonds géochimique élevé dans les roches ? pollutions liées aux exploitations ? (rapport R 39544).

(f) *Sélénium* : estimations fondées sur le rapport R 40114.

(g) *Aluminium* : cf. le paragraphe consacré à cet élément dans le présent rapport. Concentrations élevées dans les eaux non filtrées, dans les eaux acides (pH < 5), et par conséquent dans le socle cristallin, peut-être aussi le sablo-gréseux.

(h) Cf. rapport R 40448. La fréquence du baryum dans les calcaires ou grès est en autres attribuée aux occurrences de barytine dans le Trias et à la base du Jurassique. De même pour le fluor (présence de fluorine). On suppose que le baryum dépassera plus facilement la norme de 0,1 mg/l, que le fluor celle de 1,5 mg/l ; ceci à l'exception de l'Ouest de la France où les eaux sont légèrement sulfatées, ce qui inhibe le passage en solution du baryum.

(i) Présence possible de fortes valeurs en bore dans les roches d'origine marine, comme les calcaires du Jurassique et du Crétacé (craie).

(j) Présence fréquente de fer et manganèse, à l'exception des aquifères libres, et des parties profondes des aquifères fissurés. Présence plus marquée dans les terrains à eaux acides (grès, cristallin).

(k) Les normes de potabilité pour ces deux éléments sont très élevées, 5 mg/l pour P et 5 mg/l pour Zn.

4. Autres paramètres

Dans ce chapitre, on trouvera un inventaire des éléments classés le plus souvent en dehors de la liste des éléments majeurs, identifiés comme éléments mineurs, mais qui n'apparaissent pas dans le classement des éléments toxiques et indésirables.

Ces éléments sont mesurés dans le cadre des réseaux liés notamment au protocole national sur les eaux souterraines, et contribuent au calcul des altérations du SEQ (Système d'Evaluation de la Qualité) des eaux souterraines.

4.1. STRONTIUM

4.1.1. Généralités

Chimiquement, le strontium s'apparente au calcium auquel il se substitue dans les roches ignées comme dans les carbonates. Dans ces derniers les principaux minéraux du strontium sont la strontianite $SrCO_3$ et la célestine $SrSO_4$.

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

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

4.1.2. Concentration dans les eaux souterraines

Le strontium n'étant pas couramment analysé, les données disponibles sont rares. En effet, il ne figure dans aucune liste des éléments à risque, et n'est donc l'objet d'aucune préoccupation. Mais d'après Hem (1985), la concentration en strontium dans les eaux naturelles (de surface et souterraines) est de l'ordre de 100 µg/L, bien qu'il existe des cas où celle-ci dépasse 1 mg/L. Un maximum de 52 mg/L pour les eaux potables est signalé aux Etats-Unis.

4.1.3. Contexte géologique favorable à la présence de strontium

Les milieux sédimentaires semblent être les contextes les plus favorables à l'occurrence de strontium dans l'eau. C'est en particulier le cas des niveaux évaporitiques, riche en célestine $SrSO_4$.

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

4.1.4. Exemples

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

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

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

- Aquifères du Bassin Parisien : la thèse de Carré (1975), entièrement consacrée à la géochimie du strontium dans cette zone, fournit de nombreuses informations sur la répartition des teneurs dans les eaux souterraines. Celles-ci varient entre 0.02 mg/L (Oligocène) et 21.7 mg/l (Lutétien). Le Tableau 13 donne les concentrations moyennes en strontium par aquifère.

Aquifère		*Teneur médiane (mg/L)*
Oligocène		0.22
Eocène supérieur		0.98
Eocène inférieur et moyen	Lutétien gypseux	11.65
	Lutétien non gypseux	0.4
	Cuisien	0.42
	Yprésien inférieur	10.5
Craie		0.39
Albien		0.62

Tableau 13 : teneurs moyennes en strontium dans les aquifères du Bassin de Paris. D'après Carré, 1975.

D'après ces résultats, Carré (1975) constate que les teneurs les plus fortes se rencontrent dans les niveaux laguno-continentaux.

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

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

Bassin Seine-Normandie : dans les données 2000 du réseau qualité de l'AESN, figurent des analyses de strontium. Dans certains aquifères, les concentrations sont significatives et recoupent les travaux cités ci-dessus (Tableau 14).

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

Tableau 14 : teneurs maximales et minimales en strontium dans certains aquifères du Bassin Seine-Normandie. D'après les données du réseau qualité de l'AESN, 2000.

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

En Oman, des concentrations anormalement fortes dans un aquifère carbonaté (Tableau 15) associées à la présence de huntite $Mg_3Ca(CO_3)_4$, ont été signalées (Stanger et Neal, 1994). Les auteurs observent une forte anti-corrélation entre les teneurs en strontium et en calcium. Ils en déduisent que le strontium se substitue au calcium dans la huntite, et trouvent ici l'explication de l'excès de strontium.

	Moyenne (mg/L)	*Minimum (mg/L)*	*Maximum (mg/L)*
Roches ultramafiques	0.33	0.04	1.09
Calc. et dolomites mesozoïques	0.86	0.19	1.46
Calc. paléogènes	2.1	1	2.7

Tableau 15 : concentrations en Sr^{2+} dans des aquifères riches en huntite d'Oman. D'après Stanger et Neal, 1994.

4.2. AMMONIUM

4.2.1. Généralités

L'ion ammonium NH_4^+ est la forme la plus réduite de l'azote dans les eaux naturelles. Il a la propriété d'être fortement adsorbé sur les surfaces minérales. Il forme également de solides complexes solubles avec certaines espèces métalliques.

Les sources d'azote ammoniacal sont variées :
- eaux météoriques (0.1 à 2 mg/L),
- réduction des nitrates par des bactéries autotrophes ou par des éléments métalliques,
- dégradation de la matière organique.

4.2.2. Toxicité et normes

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

Dans le nouveau décret français 2001-1220 du 20/12/2001, l'ammonium figure parmi les « paramètres indicateurs de qualité témoins du fonctionnement des installations de production et de distribution d'eau ». Une valeur de référence égale à 0.1 mg/L est fixée. Il est toutefois stipulé que si l'origine de l'ammonium est naturelle, la valeur à respecter est de 0.5 mg/L pour les eaux souterraines.

4.2.3. Concentration dans les eaux souterraines

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

4.3. TURBIDITE ET MATIERES EN SUSPENSION (MES)

4.3.1. Généralités

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

La turbidité est liée à la présence dans l'eau de matières en suspension mais renvoie à un concept un peu différent. Elle traduit une réduction de l'intensité lumineuse dans un liquide, et n'est pas proportionnelle à la concentration de matières en suspension. Elle doit ainsi être considérée comme un effet de ces dernières sur les propriétés physiques de l'eau.

La turbidité peut s'exprimer en "unité Jackson" ou en "unité néphélométrique" (NFU ou NTU). L'unité Jackson est empirique et correspond à l'épaisseur d'eau nécessaire pour qu'une croix tracée au fond d'un récipient soit toujours visible.

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

4.3.2. Toxicité et normes

Une turbidité trop forte protégerait les micro-organismes des effets de désinfection et stimulerait ainsi la croissance bactérienne.

Le décret français 89-3 fixe une valeur limite pour la turbidité de 2 unités Jackson. Pour les matières en suspension, une valeur guide de 25 mg/L est avancée. La Directive européenne de 1998 recommande seulement que l'eau soit « acceptable pour les consommateurs » et qu'il n'y ait « aucun changement anormal ». Elle précise tout de même qu'en cas de traitement d'une eau de surface, la turbidité ne doit pas dépasser 1 NFU. Cette valeur guide est également celle indiquée par le nouveau décret français 2001-1220 du 20/12/2001 pour les eaux superficielles et pour les eaux souterraines provenant de milieux fissurés présentant une turbidité périodique supérieure à 2 NFU.

4.4. OXYDABILITE

4.4.1. Généralités

L'oxydabilité est une mesure de la quantité d'oxygène consommée par les matières organiques. Elle s'exprime en mg/L. Elle rend compte indirectement de l'abondance de matière organique dans un milieu.

Le dosage de l'oxydabilité varie selon l'oxydant utilisé. Les plus courants sont le bichromate de potassium et le permanganate de potassium.

4.4.2. Oxydabilité des eaux souterraines

Une oxydabilité de 2 mg/L n'est pas rare dans les eaux naturelles. Dans les eaux souterraines, elle est généralement inférieure à 1 mg/L.

4.4.3. Toxicité et normes

Les décrets français 89-3 et 2001-1220, ainsi que la Directive européenne de 1998 recommandent une oxydabilité au permanganate de potassium maximale de 5 mg/L.

4.5. CARBONE ORGANIQUE TOTAL (COT) ET CARBONE ORGANIQUE DISSOUS (COD)

4.5.1. Généralités

La mesure du COT donne une indication directe de la charge organique de l'eau. Elle comprend le carbone organique particulaire (COP) et le carbone organique dissous (COD). Ce dernier est généralement très supérieur au COP.

Dans les eaux naturelles, la teneur en COT varie de moins de 1 mg/L à 30 mg/L. Les valeurs les plus élevées sont le signe d'une pollution.

4.5.2. Toxicité et normes

L'effet principal de la présence de matière organique dans un milieu est la consommation d'oxygène induite par sa dégradation. Elle est ainsi susceptible de modifier les conditions physico-chimiques du milieu.

Le décret français 89-3 ne fournit aucune indication relative à la teneur maximale admissible en COT ou en COD. Quant à la Directive européenne de 1998, elle recommande seulement qu'il n'y ait « aucun changement anormal ».

4.6. CONCLUSIONS

Ces éléments présents dans les eaux souterraines peuvent avoir des abondances très variables en fonction du contexte géologique de l'aquifère, mais aussi en fonction des conditions oxydantes ou réductrices du milieu.

Il est très difficile de réaliser un tableau de synthèse en fonction du type d'aquifère et de la lithologie associée.

DOCUMENT PUBLIC

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

Volume 4 : Synthèse des connaissances sur les processus influençant le fonds géochimique

Etude réalisée dans le cadre des opérations de Service public du BRGM 00EAU318
Convention BRGM/MATE 013/01

A. Blum, L. Chery, J. Barbier, D. Baudry, E. Petelet-Giraud
avec la collaboration de
N. Ruppert, J-J. Seguin, P. Vigouroux

Août 2002
BRGM/RP-51549-FR

Mots clés : fonds géochimique, qualité des eaux souterraines, géochimie, éléments traces, éléments majeurs, Aquifère du Jurassique, Lot-et-Garonne, Dordogne, Coirons.

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

Blum A., Chery L., Barbier J., Baudry D., Petelet-Giraud E. (2002) – Contribution à la caractérisation des états de référence géochimique des eaux souterraines. Outils et méthodologie. Rapport final, Rapport BRGM RP-51549-FR, 5 volumes.

© BRGM, 2002, ce document ne peut être reproduit en totalité ou en partie sans l'autorisation expresse du Ministère de l'Ecologie et du Développement Durable, Direction de l'Eau et du BRGM.

SOMMAIRE

1. Introduction 7
2. Mise en évidence de l'origine de la salinité d'une eau souterraine 9
2.1. Généralités 9
2.2. Outils servant à identifier une salinité 10
2.3. Exemples d'aquifères côtiers contaminés par des eaux salées 15
2.4. Exemple d'eaux souterraines salées dans des granites profonds 19
2.5. Synthèse des méthodes d'étude de la salinité d'un aquifère 19
3. Impact du confinement d'une eau 21
3.1. Dénitrification 21
3.2. Mise en solution d'éléments métalliques 39
4. Mise en évidence d'une drainance 42
4.1. Définitions 42
4.2. Outils 42
4.3. Exemples 43
5. « Drainage acide » 45
5.1. Synthèse des connaissances 45
5.2. Méthodologie 52
Annexe

Table des illustrations

Figures

Figure 1 : variations de la composition isotopique de l'eau, associées aux différents processus de salinisation. Diagramme δ18O versus salinité (D'après Gat, 1981)..13
Figure 2 : variations de la composition isotopique de l'eau, associées aux différents processus de salinisation. Diagramme δD versus $\delta^{18}O$ (D'après Gat, 1981).....14
Figure 3 : composition isotopique de sources d'eaux minéralisées. D'après Gat, 1981. 14
Figure 4 : diagramme$\delta^{2}H$ versus $\delta^{18}O$ dans les eaux de l'Eocène moyen de l'estuaire de la Gironde. D'après Platel et al., 1999. 16
Figure 5 : diagramme Cl versus Na des eaux de l'Eocène moyen dans l'estuaire de la Gironde. D'après Platel et al., 1999. 17
Figure 6 : diagramme $\delta^{34}S(SO_4)$ versus $\delta^{18}O(SO_4)$ des eaux de l'Eocène moyen dans l'estuaire de la Gironde. D'après Platel et al., 1999. 18
Figure 7 : évolution de la composition isotopique au cours du mélange progressif de deux eaux de concentrations et de compositions isotopiques différentes (A et B). D'après Simon, 1986. 22
Figure 8 : diagramme logarithme de la concentration versus Eh représentant la séquence de demi-réactions redox d'un aquifère captif (pH=7; concentration totale=10^{-3}mol/L; S=10^{-2}mol/L; Fe=10^{-4}mol/L; Mn=10^{-6}mol/L). D'après Mariotti, 1986.....25
Figure 9 : diagramme argon – azote dans un aquifère confiné et artésien du désert du Kalahari.(WEA=Water in Equilibrium with Atmosphere ; (N2)xs= azote en excès). D'après Vogel et al. (1981) dans Mariotti (1986). 28
Figure 10 : variations des teneurs en nitrates, oxygène dissous et azote en excès dans un aquifère du désert du Kalahari, en fonction de l'âge ^{14}C de l'eau. D'après Vogel et al., 1981, dans Mariotti, 1986. 29
Figure 11 : composition isotopique de différentes sources de $NO3^-$. D'après Fritz et Clark (1997). 30
Figure 12 : évolution des compositions isotopiques du substrat (δs) et du produit (δp) au cours de la dénitrification selon le modèle de la distillation de Rayleigh. f est la fraction de nitrates non consommés. D'après les données de Heaton et al., 1983 dans Simon, 1986. 31
Figure 13 : représentation schématique de l'évolution des compositions isotopiques des nitrates et du diazote dissous au cours des processus de dénitrification. Les signes + et – représentent respectivement l'enrichissement et l'appauvrissement en isotopes lourds de chaque élément par rapport au stade précédent. Le « 0 » symbolise une teneur isotopique initiale. 31
Figure 14 : coupe de l'aquifère calcaire du Lincolnshire (Angleterre). D'après Edmunds, 1973 dans Simon, 1986. 32
Figure 15 : évolution hydrochimique dans l'aquifère calcaire Lincolnshire. D'après Edmunds et Walton, 1986 ; dans Mariotti, 1986. 33
Figure 16 : aquifère des grès triasiques des Midlands de l'Est (Angleterre). Diagramme semi-logarithmique concentration en nitrates – fer total dissous. D'après Edmunds et al., 1982 dans Mariotti, 1986. 34

Figure 17 : composition isotopique des nitrates dans la nappe de la Craie du Nord de la France en fonction de leur teneur. D'après Simon, 1986. 35
Figure 18 : relation $\delta^{34}S$ – nitrates dans des aquifères de socle du Massif Armoricain. D'après Landreau et Mariotti, 1989. 36
Figure 19 : relation $\delta^{15}N$ – nitrates dans des aquifères de socle du Massif Armoricain. D'après Landreau et Mariotti, 1989. 37
Figure 20 : effet filtre des berges. Schématisation des mécanismes mis en jeu. D'après Chery et Mouvet, 2000. 40
Figure 21 : modèle hydrogéochimique conceptuel de remplissage des travaux miniers. 49
Figure 22 : évolution des teneurs en fer et en sulfates dans des effluents de carrière. D'après BRGM, 1997c. 51
Figure 23 : évolution du rapport sulfate/calcium en fonction du pH dans des effluents de carrière en Bretagne, Basse-Normandie et Pays de Loire. D'après BRGM, 1997c. 51
Figure 24 : méthodologie pour identifier un risque de drainage acide. 54
Figure 25 : réactions de régénération du fer II. 56
Figure 26 : schéma récapitulatif des réactions primaires et secondaires qui se déroulent au cours d'un phénomène de DMA. D'après Nordstrom (1982) dans « coal mine drainage prediction and pollution prevention in Pennsylvania ». 56

Tableaux

Tableau 1 : concentrations en bromures et en chlorures dans l'eau de mer actuelle et évaporée au stade halite.....10
Tableau 2 : résumé des principaux outils disponibles pour l'analyse de la salinité d'un aquifère.....20
Tableau 3 : séquences des processus redox dans un aquifère clos, contenant initialement de la matière organique et diverses espèces oxydées, dissoutes ou minérales (d'après Stumm et Morgan, 1981 et Champ et al., 1979 dans Simon, 1986).....24
Tableau 4 : synthèse des hypothèses et des outils servant à interpréter une baisse de la teneur en nitrates dans un aquifère captif.....39
Tableau 5 : résumé des principaux outils disponibles pour mettre en évidence une drainance.....43
Tableau 6 : principaux minéraux sulfurés. D'après Brunet, 2000.....46
Tableau 7 : caractéristiques des DMA dans les mines de charbon. D'après Brunet, 2000.....47
Tableau 8 : caractéristiques des DMA dans les mines métalliques. D'après Brunet, 2000.....47
Tableau 9 : facteurs influençant la formation des DMA. D'après Brunet, 2000.....48
Tableau 10 : exemples de sites touchés par des écoulements acides. D'après Brunet, 2000.....49
Tableau 11 : concentrations en éléments dissous dans les eaux de différentes carrières en Bretagne. D'après Vannier, 1996.....52

1. Introduction

Les concentrations en éléments dans les eaux souterraines n'évoluent pas de façon indépendante les unes des autres. Bien au contraire, elles sont souvent plus ou moins corrélées, ne serait-ce que pour des raisons chimiques ou physiques.

Facteurs chimiques

L'équilibre électrique devant être respecté, toute augmentation d'un cation dans l'eau sera balancée par celle d'un anion, et vice-versa. L'existence de ces corrélations justifie, entre autres, certaines méthodes d'études de la géochimie des eaux, telle que l'ACP (Analyse en Composantes Principales) ; ou d'une manière plus générale, tous les traitements statistiques (analyses factorielles) fondés sur le calcul de corrélations, ou l'établissement de diagrammes binaires corrélant les paramètres deux à deux.

Facteurs physiques

D'autres causes induisent des variations des concentrations en éléments dissous, bien corrélées entre elles : ce sont la température, la pression, mais aussi des phénomènes de dilution ou de mélange. Pour des eaux de surface, il est ainsi évident qu'une évaporation amène une concentration de l'ensemble des éléments en solution, dont les variations de concentrations se trouvent alors étroitement corrélées.

Facteurs géologiques

Il existe aussi, bien évidemment, des facteurs géologiques, qui résultent en réalité d'une combinaison de facteurs chimiques ou physiques. Toutefois ces combinaisons sont parfois complexes et/ou ne sont pas toujours encore bien comprises, aussi est-il plus simple de parler de facteurs « géologiques ». Ils ont été mis en évidence, parfois de longue date, par l'observation et la pratique de terrain. Parmi les plus importants, on retiendra :

- les phénomènes maritimes liés à la proximité d'eau de mer : biseau salé, eaux saumâtres de bord de mer,
- le confinement (caractère plus ou moins captif) des eaux,
- les drainances, ou mouvement d'eaux entre aquifères,
- les phénomènes de drainage acide

L'objectif de cette partie est donc de fournir les outils servant à mettre en évidence ces derniers mécanismes. En identifiant l'origine d'un paramètre chimique, il sera ainsi possible de le distinguer d'une éventuelle source de pollution. Pour chaque mécanisme, on trouvera :

- un état des connaissances,
- une synthèse des principaux outils permettant d'identifier ces mécanismes,
- des exemples.

2. Mise en évidence de l'origine de la salinité d'une eau souterraine

2.1. GENERALITES

Une eau salée est définie comme une « eau contenant une quantité sensible (...) de sels dissous. Sa concentration minimale en matières dissoutes peut être fixée conventionnellement : en général à 1000 ppm » (Castany et Margat, 1977).

L'origine de la salinité d'un aquifère côtier est multiple :

- percolation d'eau à travers des éléments salés : dépôts évaporitiques, altération des sols ou des roches de surface, sels apportés par le transport éolien,
- intrusion d'eaux salées : eau de mer, eaux de surface saumâtres, saumures, eaux connées,
- concentration en sels dissous par évaporation.

Des cas d'eaux sursalées sont également possibles dans des aquifères non côtiers. L'importante salinité peut alors s'expliquer, soit par la présence de dépôts évaporitiques, dans le cas d'un aquifère sédimentaire, soit par des interactions eau – roche et/ou l'existence d'anciennes saumures, dans le cas de granites profonds.

Pour identifier les mécanismes d'acquisition de la salinité, une approche combinée utilisant l'hydrogéochimie et les isotopes de l'environnement est toujours très utile, en complément des méthodes classiques de l'hydrogéologie et de la géophysique.

Le cycle de l'eau est, en effet, marqué naturellement par des traceurs d'origine atmosphérique, radioactifs tels le tritium et le carbone-14, et par des traceurs stables, tels le deutérium et l'oxygène-18. Un certain nombre de sels dissous dans l'eau peut être également suivi dans leur cycle par l'examen de leur composition isotopique.

Utilisée pour mettre en évidence une participation d'eau de mer à la salinité, une étude chimique et isotopique peut se révéler très utile pour :

- préciser l'origine de la salinité,
- déterminer l'âge de la contamination marine (sub-actuelle ou plus ancienne),
- distinguer d'autres apports éventuels (lessivage de sels évaporitiques, apports continentaux,...),
- estimer le pourcentage de participation de l'intrusion marine à la salinité totale,
- prévoir la pérennité des paramètres en fonction de l'exploitation de l'aquifère,
- évaluer les risques de dégradation de la qualité de l'eau sur le littoral ou au sein de l'aquifère.

2.2. OUTILS SERVANT A IDENTIFIER UNE SALINITE

Le paragraphe suivant présente les principaux outils d'identification de l'origine de la salinité dans un aquifère. Ceux-ci sont de deux types : hydrochimie classique (ions majeurs), et isotopes de l'environnement.

2.2.1. Etude hydrochimique

La comparaison entre elles des différentes compositions de fluides en différents points de l'aquifère permet de déterminer l'origine des fluides, de déterminer la distribution des espèces chimiques aux conditions de température de l'aquifère, et de calculer les indices de saturation des eaux vis-à-vis des principaux minéraux qui constituent l'aquifère.

L'origine des fluides peut également être approchée par l'étude des espèces conservées, ne participant pas aux interactions eau – roche, c'est à dire dont la concentration n'est modifiée que par le seul mélange. Chlorures et bromures sont parmi les espèces les mieux conservées, et leur rapport est à la fois un indicateur d'origine et un traceur de mélanges. Le rapport de ces deux espèces, comparé à celui de l'eau de mer actuelle et/ou à celui de l'eau de mer aux différents stades de précipitation des sels, peut être utilisé pour caractériser l'origine du chlore, et donc indirectement l'origine de l'eau et de sa minéralisation. Le Tableau 1 donne les teneurs en brome et en chlore de l'eau de mer, au premier stade d'évaporation et de précipitation de la halite. Il ne s'agit là que d'un exemple car les valeurs du rapport Br/Cl sont variables d'un stade évaporatoire à l'autre.

	Br	*Cl*	*Br/Cl*
	mg/L	*mg/L*	
Eau de mer actuelle	67	19 477	0.0035
Eau de mer évaporée, stade halite commençante	800	184 740	0.0043

Tableau 1 : concentrations en bromure et en chlorure dans l'eau de mer actuelle et évaporée au stade halite.

Ainsi, l'interprétation des analyses chimiques privilégiera :
- les teneurs en Cl et en Br (en iode et en bore dans une moindre mesure). Ces ions, dits « conservés » ou ions mobiles, sont idéals pour la mise en évidence de mélanges entre les différents pôles déjà cités précédemment,
- les teneurs cationiques : la mesure des ions Na, K, Mg, et Ca est également importante. Les alcalins seront moins perturbés que Ca et Mg en milieu carbonaté. Les teneurs en Sr et Li sont des marqueurs des interactions eau – roche qui peuvent témoigner, dans certains cas, d'un temps de séjour très long de l'eau dans l'aquifère.

Toutes ces teneurs doivent évidemment être corrélées entre elles pour apporter une réponse plus fiable, et corrélées aux compositions isotopiques.

Comme pour l'étude de la composition isotopique de l'eau ou des sels dissous, dans la zone de salinisation de l'aquifère, il est indispensable d'observer la variation dans le temps, en période de recharge et d'étiage (correspondant le plus souvent à une époque d'exploitation intensive de l'aquifère).

D'autre part, pour les puits dont la contamination par une eau salée a été confirmée, la réalisation d'un profil de concentrations chimiques et/ou isotopiques en fonction de la profondeur peut permettre d'apprécier une stratification éventuelle des eaux, et le sens de la contamination salée.

2.2.2. Etude isotopique

Différents isotopes, dont les teneurs évoluent en fonction des conditions environnementales, peuvent être utilisés pour comprendre l'origine de la salinité dans une nappe. Le paragraphe suivant présente chacun de ces isotopes, et leur application dans l'étude d'un aquifère salé. Un complément d'informations sur le comportement de ces isotopes dans l'environnement est donné dans l'annexe 3.

Les isotopes stables de la molécule d'eau

Les variations des concentrations en isotopes stables de l'oxygène, ^{16}O et ^{18}O, et de l'hydrogène, ^{2}H et ^{1}H, permettent le plus souvent de définir l'origine marine, météorique ou mixte d'une eau et de caractériser les processus susceptibles de perturber son origine.

Ces mécanismes perturbateurs sont multiples (évaporation, condensation, échanges eau/minéraux,...). Ainsi la composition isotopique des eaux météoriques varie en fonction de paramètres géographiques et paléogéographiques : latitude, altitude, saison, période climatique, continentalité. En revanche, la composition de l'eau marine est constante. C'est la raison pour laquelle l'eau océanique moyenne mondiale ou SMOW (= « Standard Mean Ocean Water ») est utilisée comme référence.

Lorsque la salinité résulte d'un mélange entre une source d'eau salée avec une eau d'origine météorique, les eaux résultantes acquièrent différentes salinités et différentes teneurs en isotopes stables. La composition isotopique de la source d'eau salée est différente de l'eau météorique avant salinisation. En d'autres termes, les valeurs en deutérium et en oxygène-18 sont ensemble et individuellement les meilleures espèces conservées (comme les chlorures), et linéairement corrélées sur une droite de mélange dont les deux pôles sont identifiés par l'eau météorique et la composante eau salée.

Dans le cas d'un accroissement de salinité par concentration de sels par évaporation, la relation entre ^{2}H et ^{18}O des eaux de salinités différentes sont typiques d'un processus d'évaporation, avec une pente déterminée.

Avec ces deux isotopes conjointement mesurés, on peut :
- déterminer l'origine et le mode d'alimentation des aquifères et l'origine de la salinisation,

- estimer le pourcentage d'eau de mer dans les prélèvements effectués ou l'absence de contamination,
- apprécier les processus d'évaporation.

D'autre part, en réalisant un profil en fonction de la profondeur en un point donné, on peut apprécier la stratification éventuelle des eaux.

L'étude des mécanismes de la salinisation nécessite également une observation à l'échelle saisonnière avec un minimum d'acquisition de données en période de recharge et en période d'étiage.

L'isotope radioactif de la molécule d'eau, le tritium

Le tritium est un marqueur des événements ; il permet de vérifier la préservation de l'aquifère, de dater la recharge potentielle, d'estimer l'âge de l'intrusion marine, et de détecter la participation d'eaux récentes ou non à la minéralisation de l'aquifère.

L'isotope radioactif du carbone, le carbone-14

Des analyses de l'activité en ^{14}C permettent d'estimer le temps de résidence des eaux au sein des aquifères, et d'estimer les vitesses de transit. On peut ainsi tenter de prévoir dans le temps les phénomènes de salinisation.

Les isotopes du soufre

Les mesures de l'oxygène-18 de l'eau et du soufre-34 des sulfates dissous peuvent être utilisées pour déterminer l'origine des sulfates.
Les sulfates dissous peuvent avoir plusieurs origines dans le cas de l'étude de la salinisation d'un aquifère :
- origine marine,
- lessivage de sels évaporitiques anciens,
- oxydation de sulfures (de fer notamment) présents éventuellement dans la matrice de l'aquifère.

L'interprétation des teneurs isotopiques des sulfates dissous peut être discutée à l'aide d'un report des données sur un diagramme $\delta^{34}S(SO_4^{2-})$ versus $\delta^{18}O(SO_4^{2-})$, et sur des diagrammes corrélant $\delta^{34}S(SO_4^{2-})$ ou $\delta^{18}O(SO_4^{2-})$ vis à vis des concentrations en sulfates dissous.

Les isotopes du strontium

Le strontium est un marqueur des interactions eau – roche. Lors de leur circulation dans un aquifère, les eaux qui interagissent avec la matrice rocheuse adoptent la signature isotopique de la roche dans le strontium dissous qui reflète ainsi le cheminement de l'eau.

2.2.3. Application à l'étude de l'origine de la salinité des eaux souterraines

La connaissance de l'origine de la salinité des eaux souterraines, en terme de prévention, est un élément indispensable aux problèmes de la détérioration de la qualité des eaux.

De nombreuses sources de salinité sont associées à des caractéristiques chimiques et isotopiques qui peuvent être distinguées de celles des eaux météoriques. La signature isotopique est souvent mieux conservée que la composition chimique qui peut être soumise aux processus d'échanges d'ions, de précipitations,...

L'approche isotopique est notamment très utile dans les zones côtières où la différence de composition chimique entre les différentes sources possibles de salinité est très faible (eau de mer, vapeur marine, lagons ou eaux interstitielles piégées au sein de l'aquifère). Elle permet l'identification des processus.

Les différents schémas proposés ci-dessous résument les différents mécanismes, et comment la géochimie isotopique permet de les distinguer.

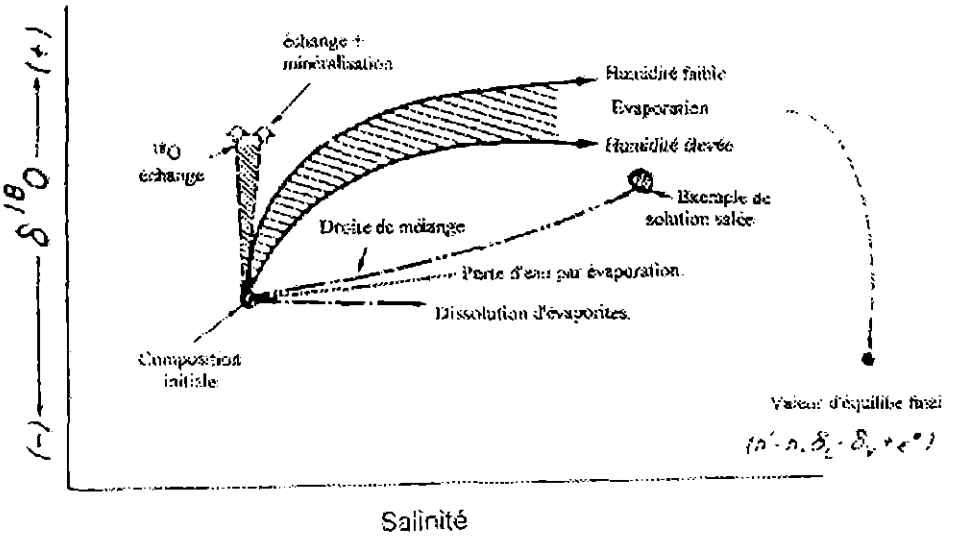


Figure 1 : variations de la composition isotopique de l'eau, associées aux différents processus de salinisation. Diagramme $\delta^{18}O$ versus salinité (D'après Gat, 1981).

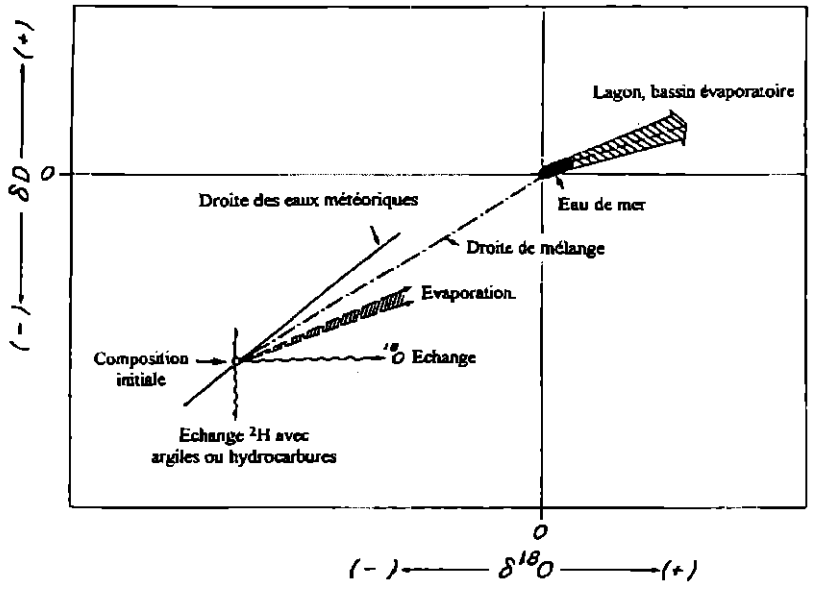


Figure 2 : variations de la composition isotopique de l'eau, associées aux différents processus de salinisation. Diagramme δD versus $\delta^{18}O$ (D'après Gat, 1981).

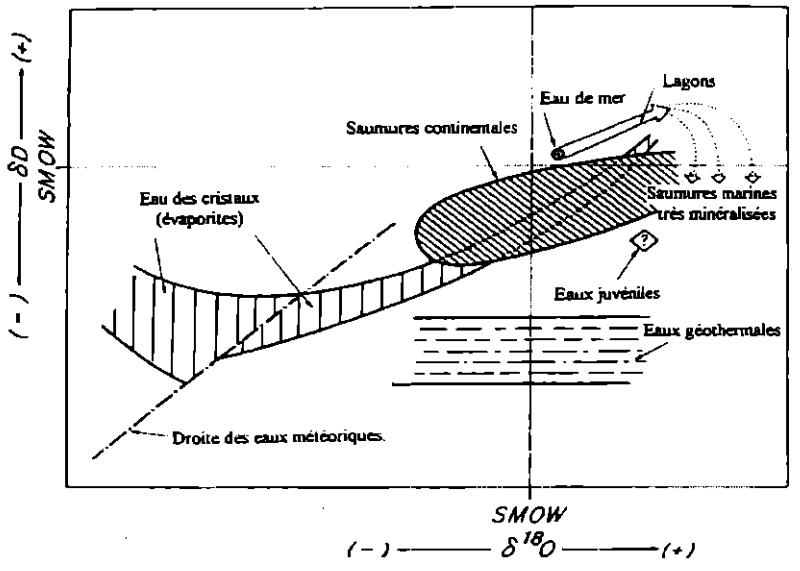


Figure 3 : composition isotopique de sources d'eaux minéralisées. D'après Gat, 1981.

2.3. EXEMPLES D'AQUIFERES COTIERS CONTAMINES PAR DES EAUX SALEES

2.3.1. La nappe Eocène de l'estuaire de la Gironde

Des analyses chimiques et isotopiques (Platel *et al.*, 1999) ont permis d'identifier l'origine de la salinité dans cet aquifère, et de trancher entre les hypothèses suivantes :

- invasion de l'eau de l'estuaire,
- invasion d'eau de mer actuelle,
- salinité acquise par la présence d'une eau salée ancienne piégée dans les terrains sableux liée à la transgression flandrienne (niveau du bri).

Isotopes stables de l'eau : la Figure 4 représente les résultats sur un diagramme δ^2H *versus* $\delta^{18}O$. Les points représentatifs des piézomètres s'alignent sur la droite météorique des précipitations d'origine océanique à l'échelle mondiale. La composition isotopique des eaux captées dans ces piézomètres semble très proche de la composition isotopique de la fonction d'entrée sur la zone d'étude. L'origine des eaux est majoritairement météorique. La composition isotopique de l'eau n'a pas été modifiée lors de la circulation en profondeur. Il n'y a pas eu échange entre l'oxygène des eaux d'infiltration et l'oxygène des minéraux des roches traversées au cours du transfert.

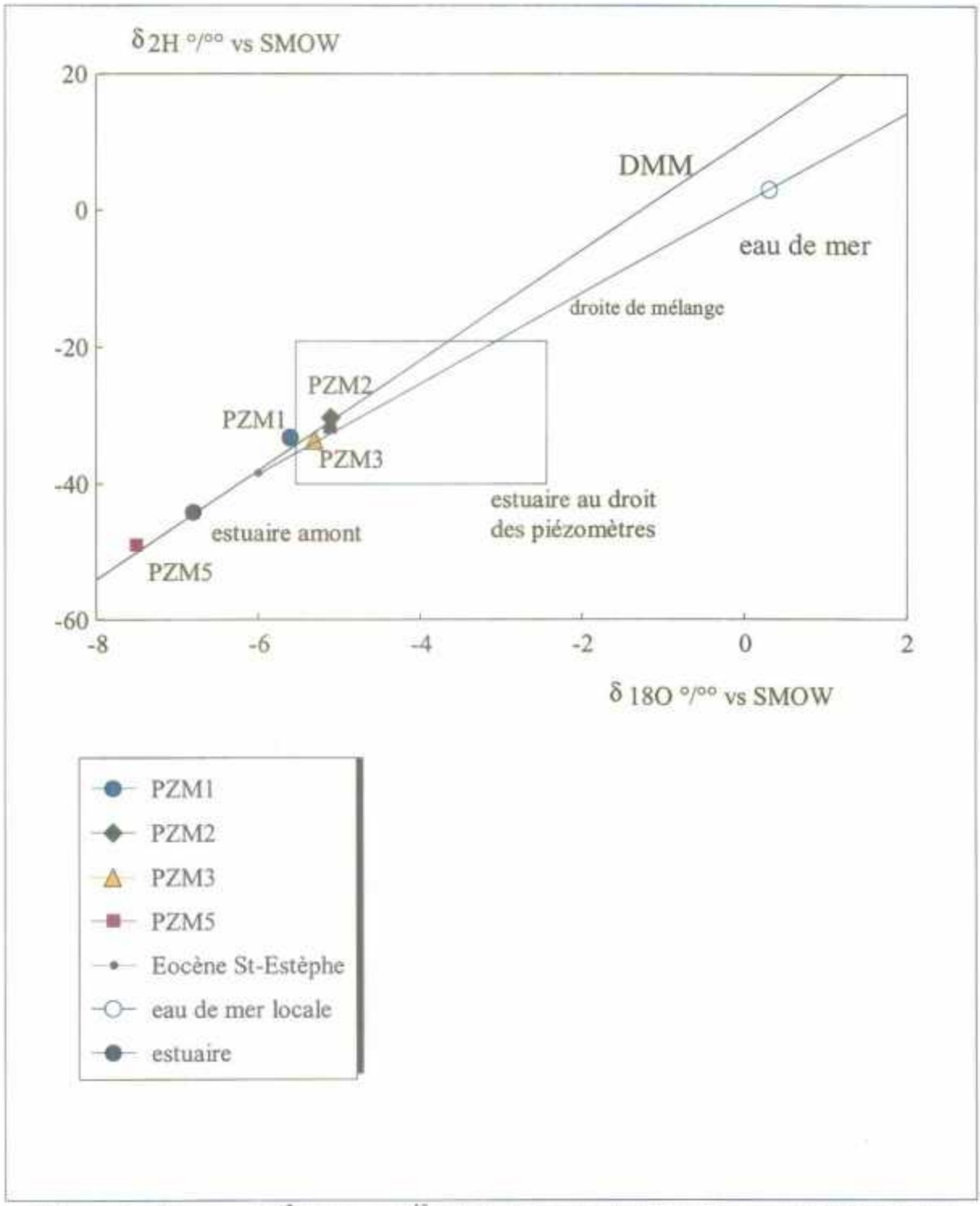


Figure 4 : diagramme δ^2H versus $\delta^{18}O$ dans les eaux de l'Eocène moyen de l'estuaire de la Gironde. D'après Platel et al., 1999.

Analyses chimiques : sur des diagrammes Cl *versus* Na (Figure 5) et Cl *versus* SO_4, les points s'alignent sur des droites de mélange entre un pôle peu minéralisé Eocène et le pôle eau de mer.

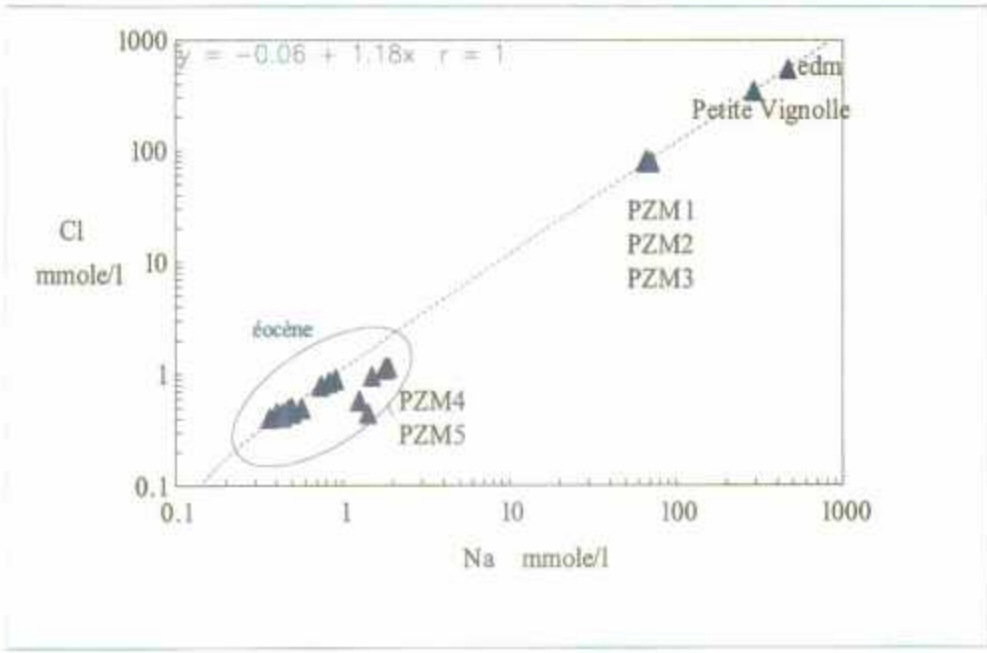


Figure 5 : diagramme Cl versus Na des eaux de l'Eocène moyen dans l'estuaire de la Gironde. D'après Platel et al., 1999.

D'après l'analyse des concentrations en calcium et en magnésium, les eaux acquièrent leur minéralisation au contact des calcaires de l'Eocène, peu dolomitiques. La sursaturation par rapport à la dolomite est liée à une forte teneur en magnésium qui existe également dans l'eau de mer.

Isotopes des sulfates : d'après un diagramme $\delta^{34}S(SO_4)$ *versus* $\delta^{18}O(SO_4)$ (Figure 6), les sulfates n'ont pas une origine marine actuelle. Ils témoignent d'une réduction de sulfates au sein des piézomètres. Cette observation est à relier avec le milieu réducteur, mis en évidence par des teneurs en fer et en manganèse assez élevées, et peu d'oxygène dissous.

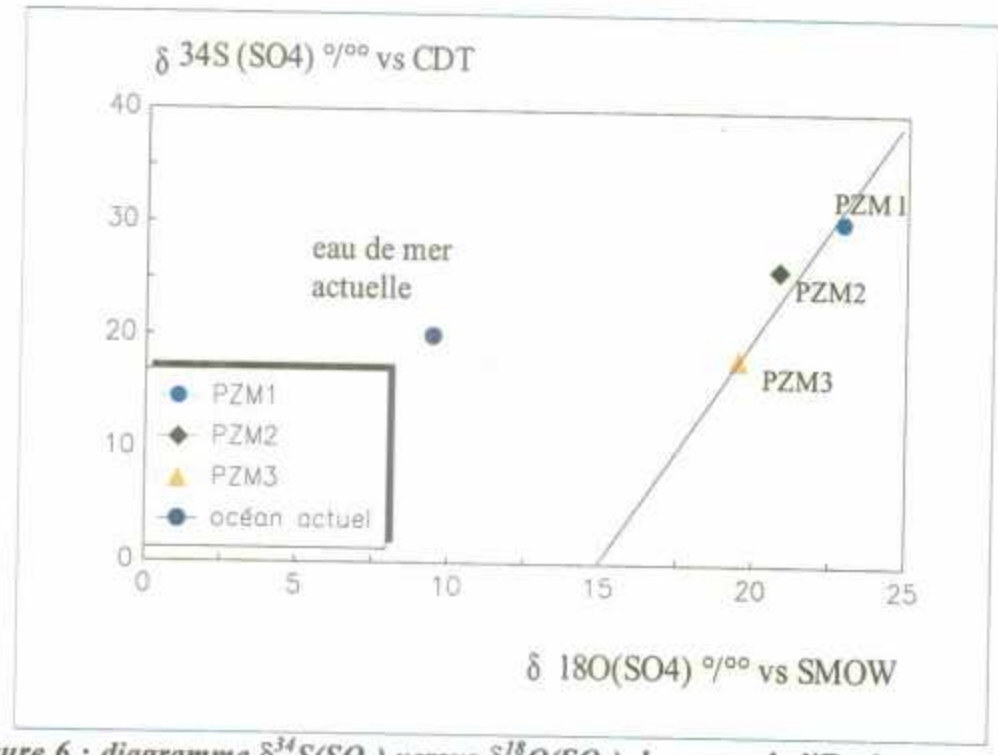


Figure 6 : diagramme $\delta^{34}S(SO_4)$ versus $\delta^{18}O(SO_4)$ des eaux de l'Eocène moyen dans l'estuaire de la Gironde. D'après Platel et al., 1999.

Isotopes du strontium : cf. annexe 2, § 1.2. du rapport principal.

Conclusions : l'origine de la salinité est différente selon les piézomètres :

L'eau des piézomètres PZM4, PZM5 reflète une origine météorique non modifiée par un éventuel mélange avec un fluide d'une autre origine. La salinité peut être expliquée uniquement par circulation des eaux de pluie au contact de l'aquifère Eocène. Les teneurs en chlorures témoignent de valeurs identiques à celles mesurées dans les pluies de la zone de recharge. Les eaux de PZM5 (et vraisemblablement PZM4) sont dépourvues de tritium, et donc témoignent d'une recharge anté-1952.

L'eau des piézomètres PZM1, PZM2 reflète un mélange entre des eaux présentes au sein de l'aquifère Eocène et une eau issue de l'estuaire.

2.3.2. Autres cas d'aquifères littoraux enrichis en sels

Marais breton : des études ont permis d'identifier l'origine de la salinité des eaux souterraines dans ce secteur (Moreau, 1993; Matray et Chery, 1995). Les résultats montrent que les échantillons prélevés sur l'île de Noirmoutier et sur la commune de Bouin ont une origine marine actuelle. Un point d'eau situé plus loin des côtes, à Machecoul, présente une origine météorique.

Nappe de la Crau : vers 12-14 mètres de profondeur, les eaux de la nappe sont en contact avec un biseau salé. L'eau de la partie profonde du biseau serait une eau de mer ancienne piégée dans les sédiments (Vuillaume, 1970 ; Merlivat et Vuillaume, 1970).

Nappes d'eaux souterraines de la Pointe de la Grave : la salinité de ces eaux serait issue d'un mélange, plus ou moins important selon les forages, entre un pôle météorique et un pôle marin (Chery, 1993a ; BRGM R 38074, 1994). Ce dernier pôle correspondrait à une eau de mer ancienne, comme en témoigne l'absence de tritium dans certains points d'eau.

Nappe alluviale de la basse vallée du Var : dans leur étude de cet aquifère captif holocène, Guglielmi et Prieur (1997) ont localisé des résurgences sous-marines de cette nappe, et ont identifié l'existence d'un biseau salé.

2.4. EXEMPLE D'EAUX SOUTERRAINES SALEES DANS DES GRANITES PROFONDS

Beaucaire *et al.* (1999) ont étudié l'origine de la salinité dans les eaux souterraines des granites hercyniens de la région de la mine de Chardon (S-E du Massif Armoricain). Ces eaux sont particulièrement riches en ions Cl^-. A partir de l'analyse des ions majeurs et mineurs, les auteurs mettent en évidence l'influence concomitante de deux processus : un mélange entre des eaux riches en chlore et des eaux d'origine météorique, et des interactions eau – roche (silicates). Puis, grâce à l'étude des halogènes, des isotopes stables, et des sulfates dissous, ils ont montré que les solutions mises en évidence avaient une origine marine. Les échantillons d'eau prélevés se répartiraient ainsi entre un pôle profond et fortement minéralisé constitué d'une saumure marine primaire, et un pôle de surface peu minéralisé.

2.5. SYNTHESE DES METHODES D'ETUDE DE LA SALINITE D'UN AQUIFERE

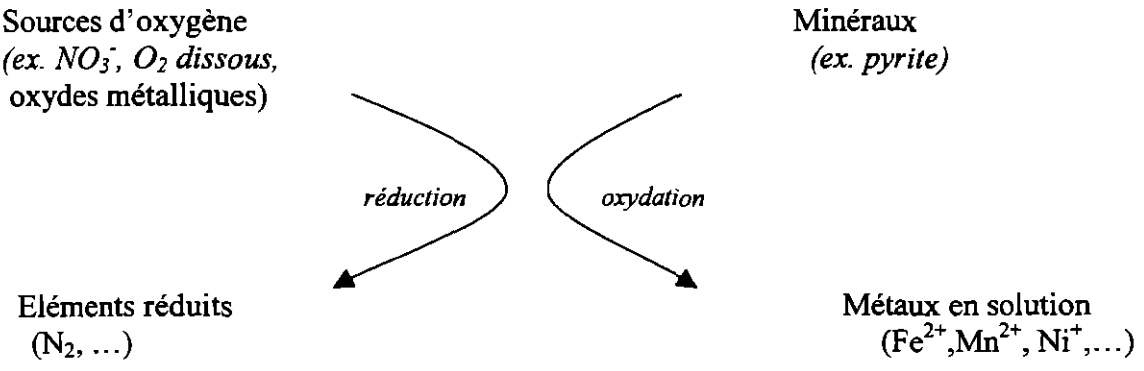
Le Tableau 2 présente l'ensemble des outils mis à disposition pour étudier la salinité d'un aquifère.

OUTILS			*APPLICATIONS*
Chimie classique		Cl, Br	Identifier des mélanges
		Cations (Na, K, Mg)	Déterminer l'origine d'une eau
		Sr, Li	Evaluer les interactions eau – roche, estimer le temps de séjour de l'eau dans l'aquifère
Isotopes	***Stables***	Eau (^{18}O,^{2}H)	Déterminer l'origine d'une eau (marine, météorique, mixte), calculer la participation de chaque pôle (%), identifier d'éventuelles modifications (évaporation,...)
		Sulfates dissous (^{18}O, ^{34}S)	Déterminer l'origine des sulfates (marine, lessivage de sels évaporitiques anciens, oxydation de sulfures), identifier certains processus (oxydation, réduction bactérienne, précipitation de minéraux sulfatés, dissolution d'évaporites, ...)
		^{11}B, $^{87}Sr/^{86}Sr$	Interactions eau - roche
	Radioactifs	^{3}H	Déterminer l'âge d'une intrusion marine, identifier une alimentation par des eaux anciennes, dater la recharge, vérifier la préservation d'un aquifère
		^{14}C	Déterminer l'âge d'une intrusion marine, calculer les vitesses de transfert

Tableau 2 : résumé des principaux outils disponibles pour l'analyse de la salinité d'un aquifère.

3. Impact du confinement d'une eau

Lorsqu'une nappe devient captive, les conditions d'oxydoréduction du milieu sont modifiées, si bien que ce dernier passe d'un état oxydé à un état réducteur. Un tel changement s'accompagne de réactions chimiques dont les principales sont la consommation des sources d'oxygène (O_2 dissous, nitrates, oxydes,...) et l'oxydation de certains minéraux. Autrement dit, il existe un couplage entre des réactions de réduction et d'oxydation comme le montre la figure suivante :



Il est donc indispensable, pour prévoir l'évolution du fonds géochimique d'une nappe au moment de sa mise en captivité, d'identifier les réactions induites par le confinement. Pour chaque type de réaction (dénitrification et mise en solution d'éléments métalliques), l'exposé suivant présente, après un rappel des mécanismes mis en jeu, les principaux outils disponibles pour mettre en évidence ces phénomènes.

3.1. DENITRIFICATION

Face à un aquifère dont la teneur en nitrates diminue (dans le temps ou dans l'espace), plusieurs hypothèses peuvent être formulées :

- La nappe reçoit une eau plus ancienne, n'ayant jamais contenu de nitrates. Cet effet de mélange induit une dilution de la teneur en nitrates. C'est le cas des calcaires d'âge Eocène dans le Bassin Parisien (Simon, 1986). Au passage nappe libre - nappe captive des aquifères des Calcaires de Champigny et de Brie, la teneur en nitrates bascule de plus de 50 mg/L à environ 20 mg/L. Cette dernière concentration est le résultat d'un mélange entre des eaux peu chargées (du fait de la captivité) et des eaux contaminées provenant des niveaux supérieurs.
- Il y a assimilation des nitrates par la végétation (dans le cas de nappes peu profondes). Simon (1986) a mis en évidence ce phénomène dans la nappe alluviale de l'Ain, dont la concentration en nitrates diminue après passage sous un bois.
- Les nitrates sont consommés par dénitrification.

Pour élucider le problème de l'origine d'une baisse de la teneur en nitrates, plusieurs types d'outils sont à disposition :

- Suivi des paramètres physico-chimiques (Eh, teneur en fer, en oxygène dissous, en N_2, en N_2O ...)
- Isotopes stables de l'azote (^{15}N) et de l'oxygène (^{18}O) dans les nitrates dissous : ils permettent de mettre en évidence une dénitrification, un mélange entre deux eaux de compositions isotopiques différentes (Figure 7) ou encore une assimilation par les végétaux. Ce dernier cas est marqué par l'absence d'enrichissement en isotopes lourds de l'azote des nitrates.
- Isotopes radioactifs (tritium et ^{14}C) : en permettant la datation des eaux, ils servent à identifier des mélanges d'eaux d'âges différents, et donc d'aquifères ou de niveaux différents.

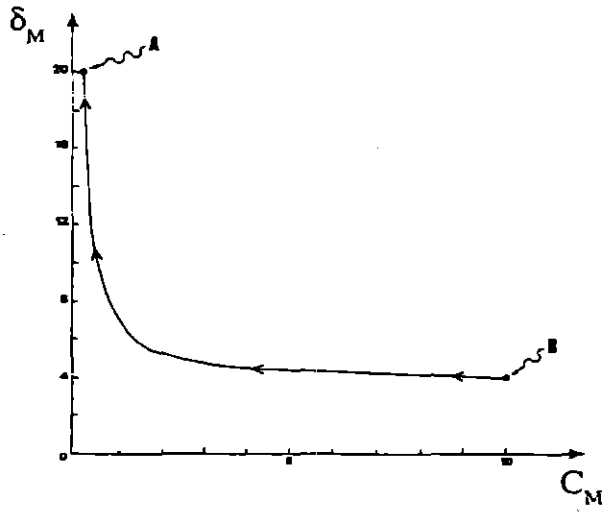


Figure 7 : évolution de la composition isotopique au cours du mélange progressif de deux eaux de concentrations et de compositions isotopiques différentes (A et B). D'après Simon, 1986.

L'exposé suivant s'intéresse plus particulièrement aux processus de dénitrification naturelle. Après un rappel des mécanismes mis en jeu lors de ce phénomène, les outils nécessaires à son identification sont présentés.

3.1.1. Généralités

Dans ce paragraphe, de nombreuses informations sont issues de la thèse de Simon (1986).

La dénitrification est l'étape du cycle de l'azote au cours de laquelle les ions nitrates sont réduits par des processus biochimiques selon les étapes suivantes :

$$NO_3^- \longrightarrow NO_2^- \longrightarrow N_2O \longrightarrow N_2$$

Nitrate Nitrite Oxyde nitreux Diazote

Les processus impliqués dans cette réaction sont à la fois chimiques et biologiques. Il peuvent exister indépendamment, mais agissent le plus souvent ensemble.

- Processus chimiques :
Ils ont généralement lieu en milieu acide et surtout anoxique, et nécessitent la présence d'agents réducteurs à potentiel bas (<350 mV) comme le fer, le soufre, ou le manganèse.

A pH basique, l'hydroxyde ferreux est capable de réduire NO_3^- en NO, N_2O, et N_2.

Il a également été démontré que la réduction de l'ion nitrate en ion ammonium NH_4^+ nécessitait la présence de catalyseurs comme Cu^{2+} ou Ag^+.

- Processus biologiques :
Dans ce cas, la dénitrification est une réduction des nitrates en azote gazeux N_2 ou N_2O grâce à l'intervention de micro-organismes bactériens anaérobies facultatifs qui jouent un rôle de catalyseur.

$$4\ NO_3^- + 5\ (CH_2O) + 4\ H^+ \longrightarrow 2\ N_2 + 5\ CO_2 + 7H_2O$$

La dénitrification est une demi réaction redox à laquelle correspond un potentiel d'oxydoréduction de 746 mV à pH=7. Cette demi réaction s'écrit :

$$1/5\ NO_3^- + 6/5\ H^+ + e^- \longrightarrow 1/10\ N_{2(g)} + 3/5\ H_2O$$

Elle est couplée à une autre demi réaction faisant intervenir un élément réducteur. Celui-ci est soit la matière organique (dénitrification hétérotrophe), soit un composé minéral réduit (dénitrification autotrophe) comme, par exemple, le sulfure de fer.

Les réactions finales s'écrivent alors :

$$CH_2O + 4/5\ NO_3^- + 4/5\ H^+ \longrightarrow CO_{2\,(g)} + 2/5\ N_{2\,(g)} + 7/5\ H_2O$$

(dénitrification hétérotrophe)

$$5\ FeS_2 + 14\ NO_3^- + 4\ H^+ \longrightarrow 10\ SO_4^{2-} + 5\ Fe^{2+} + 7\ N_{2\,(g)} + 2\ H_2O$$

(dénitrification autotrophe)

Le fer et les sulfates mis en solution par dénitrification autotrophe reprécipitent sous forme d'hydroxydes (BRGM, 1997b).

Dans un milieu confiné contenant un excès de carbone organique, les réactions d'oxydoréduction se succèdent selon la séquence figurée dans le Tableau 3.

REDUCTION	ΔG° (kcal.mole^{-1})	Eh(w) (mV)	pe°(w)
(A) $1/4O_2 + H^+ + e^- = 1/2H_2O$	- 28,35	813	13,75
(B) $1/5NO_3^- + 6/5H^+ + e^- = 1/10N_2 + 3/5H_2O$	- 28,73	746	12,65
(C) $1/2MnO_2 + 2H^+ + e^- = 1/2Mn^{2+} + H_2O$	- 28,24	396	6,71
(D) $1/8NO_3^- + 5/4H^+ + e^- = 1/8NH_4^+ + 3/8H_2O$	- 20,32	363	6,15
(E) $Fe(OH)_3 + 3H^+ + e^- = Fe^{2+} + 3H_2O$	- 24,37	- 185	- 3,14
(F) $1/8\ SO_4^{2-} + 9/8H^+ + e^- = 1/8HS^- + 1/2H_2O$	- 5,80	- 214	- 3,75
(G) $1/8CO_2 + H^+ + e^- = 1/8CH_4 + 1/4H_2O$	- 3,91	- 244	- 4,13
OXYDATION			
(2) $1/4CH_2O + 1/4H_2O = 1/4CO_2 + H^+ + e^-$	- 1,64	- 484	- 8,20

PROCESSUS REDOX	$\Delta G^\circ(w)^a$
Respiration aérobie (2)+(A) : $CH_2O + O_2 = CO_2 + H_2O$	- 120,0 (6)
Dénitrification (2)+(B) : $CH_2O + 4/5NO_3^- + 4/5H^+ = CO_2 + 2/5N_2 + 7/5H_2O$	- 113,9 (4)
Réduction de Mn(IV) (2)+(C) : $CH_2O + 2MnO_2 + 4H^+ = 2Mn^{2+} + 3H_2O + CO_2$	- 81,3 (7)
Réduction de Fe(III) (2)+(E) : $CH_2O + 4Fe(OH)_3 + 8H^+ = 4Fe^{2+} + 11H_2O + CO_2$	- 27,7 (8)
Réduction des sulfates (2)+(F) : $CH_2O + 1/2SO_4^{2-} + 1/2H^+ = 1/2HS^- + H_2O + CO_2$	- 25,0 (9)
Fermentation méthanique (2)+(G) : $CH_2O + 1/2CO_2 = 1/2CH_4 + CO_2$	- 22,2 (10)

a $\Delta G°(w) = \Delta G° - RT \ln [H^+]^p$, avec $[H^+] = 10^{-7}$ mole.l^{-1}
et p = coefficient stoechiométrique de $[H^+]$

Tableau 3 : séquences des processus redox dans un aquifère clos, contenant initialement de la matière organique et diverses espèces oxydées, dissoutes ou minérales (d'après Stumm et Morgan, 1981 et Champ et al., 1979 dans Simon, 1986).

On remarquera que la réaction de dénitrification se situe juste après la respiration. Autrement dit, lorsque la teneur en oxygène du milieu n'est plus suffisante, les micro-organismes utilisent l'oxygène des nitrates pour assurer les réactions d'oxydation et produire suffisamment d'énergie.

Cette séquence est évidemment applicable aux aquifères captifs. Mariotti (1986) donne une autre représentation de cette séquence (Figure 8).

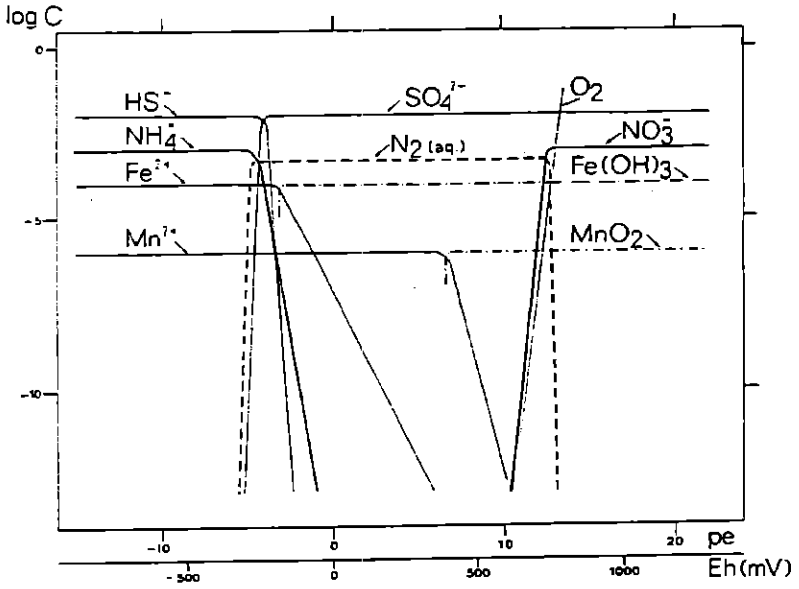


Figure 8 : diagramme logarithme de la concentration versus Eh représentant la séquence de demi-réactions redox d'un aquifère captif (pH=7; concentration totale=10^{-3}mol/L; S=10^{-2}mol/L; Fe=10^{-4}mol/L; Mn=10^{-6}mol/L). D'après Mariotti, 1986.

Comme le suggèrent Champ *et al.* (1979), l'écoulement d'une nappe peut être subdivisé en trois zones successives correspondant à des états d'oxydoréduction différents. La mobilité et la concentration des éléments varient d'une zone à l'autre. Ces zones sont :

- Zone O_2/NO_3^- : oxydante. Les éléments mobiles sont les oxyanions à valence élevée : N, S, U, Cr. Fe et Mn sont immobiles.
- Zone Fe-Mn : réductrice. Dans cette zone, certains métaux de transition peuvent apparaître : Zn, Co, Ni, Cu.
- Zone Sulfures : très réductrice. Les bactéries sulfato-réductrices y prolifèrent. Un certain nombre d'éléments sont insolubles car ils précipitent sous forme de sulfures métalliques. Ce sont essentiellement : Fe, Mn, Co, Cr, Ni, Cu, et As.

Finalement, la dénitrification est un phénomène complexe, mais courant, faisant intervenir un grand nombre de paramètres physico-chimiques et biologiques : teneur en

O_2 dissous, température, pH, Eh, concentration en éléments réducteurs (carbone organique, fer ferreux, sulfures,...) en présence ou non de bactéries dénitrifiantes.

Certains travaux ont cependant montré que ces paramètres ne sont pas toujours suffisants pour qu'il y ait dénitrification. Ainsi, après avoir comparé deux aquifères captifs (Craie du Nord et calcaires de Champigny), et montré que des processus de dénitrification avaient lieu dans la craie et pas dans les calcaires, Simon (1986) suggère l'influence des deux facteurs suivants :

- la vitesse d'écoulement de la nappe : il semblerait qu'une circulation trop rapide empêche le bon déroulement des processus de dénitrification. Le développement de la flore bactérienne dénitrifiante nécessiterait des temps de contact longs avec l'eau,

- la lithologie : selon la nature de l'aquifère, le nombre de sites de fixation pour les bactéries varie. Un milieu plus poreux, comme la craie, serait ainsi plus favorable à la prolifération bactérienne.

La lithologie a également d'autres conséquences. Par exemple, dans un aquifère de socle, il faudra tenir compte des effets de dilution que peuvent induire les discontinuités (cf. l'exemple du Massif Armoricain de Landreau et Mariotti, 1989, dans le paragraphe 3.1.3).

3.1.2. Comment mettre en évidence une dénitrification ?

Le présent paragraphe propose une synthèse des outils disponibles pour identifier une dénitrification. Les informations sont principalement issues de Mariotti (1986), qui distingue trois types de méthodes d'identification de la dénitrification :

- Les méthodes hydrogéochimiques :

Il s'agit de caractériser l'état de la nappe (oxydé ou confiné) à partir des variations de concentration de certains éléments chimiques comme l'oxygène dissous, NO_3^-, Fe^{2+}, Mn^{2+}, ou S^{2-}. Autrement dit, il convient de suivre le gradient de potentiel redox et les réactions que ses changements induisent (Figure 8, Tableau 3).

La réaction de dénitrification, dans un aquifère captif contenant les formes minérales nécessaires, a lieu entre la disparition de l'oxygène dissous et l'apparition des ions Fe^{2+} et Mn^{2+} (Figure 8, Tableau 3). Cette séquence est marquée par la modification de paramètres physico-chimiques autres que les nitrates : (a) diminution de la teneur en carbone organique dissous (COD) ; (b) augmentation du pH ; (c) augmentation de l'alcalinité en fonction de l'apparition de CO_2 dans le milieu ; (d) diminution du $\delta^{13}C$ du carbone inorganique dissous (CID) total, car le CO_2 produit provient de l'oxydation de la matière organique, et est donc appauvri par rapport au CID présent originellement dans le milieu.

Si ces paramètres sont des indicateurs de l'évolution de la séquence des processus redox, ils ne sont pas pour autant le seul résultat des changements du Eh. D'autres

facteurs sont susceptibles de les influencer. Ainsi, le pH et le CID sont soumis à d'autres réactions comme l'hydrolyse, l'échange d'ions, la dissolution d'oxydes, d'hydroxydes, ou de carbonates de fer ou de manganèse.

Outre le suivi qualitatif des réactions, le potentiel redox permet une évaluation semi-quantitative des espèces en présence. C'est ainsi que Champ *et al.* (1979) définissent, dans l'aquifère, trois zones successives dans lesquelles la concentration et la mobilité de certaines espèces varient (cf. § 3.1.3).

Les travaux de Edmunds (1973, 1976) et de Edmunds et Walton (1983) illustrent bien cette méthode. Ils sont exposés dans le paragraphe 3.1.3.

Mais Mariotti (1986) rajoute que cette méthode a des limites. Utilisée seule, elle peut conduire à identifier une dénitrification là où il n'y en a pas. Car, comme nous l'avons déjà évoqué, une diminution de la teneur en nitrates peut avoir des origines différentes. Une illustration de ce problème est donnée dans le paragraphe 3.1.3 (Edmunds *et al.*, 1982).

Finalement, le modèle séquentiel d'évolution redox en système clos s'avère utile pour identifier une dénitrification, mais rencontre certaines limites que seule une étude approfondie, utilisant d'autres outils, permet de dépasser.

- Les méthodes basées sur la sursaturation en azote moléculaire dissous :

Sachant que le produit final de la dénitrification est l'azote gazeux N_2, sa mesure peut permettre de montrer s'il y a eu ou non dénitrification. Cette idée a été développée par Heaton (1981), et Heaton et Vogel (1981). Afin d'identifier un excès de diazote (signe de dénitrification), ces auteurs proposent de suivre simultanément les teneurs en N_2 et en argon. Le caractère inerte de l'argon explique qu'il serve de référence. Sur un graphique N_2 versus Ar (Figure 9), on peut tracer la droite W.E.A. (='Water in Equilibrium with Atmosphere') représentant les teneurs en azote et en argon d'une eau en équilibre avec l'atmosphère, en fonction de la température d'équilibration. En pratique, les eaux souterraines en équilibre avec l'atmosphère ne s'alignent pas toujours sur cette droite. Dans une étude menée sur des aquifères d'Afrique du Sud, Heaton et Vogel observent systématiquement un excès d'argon et de diazote. Les points s'alignent sur une droite dont le rapport N_2/Ar est identique à celui de l'air (Figure 9). Cet enrichissement est le résultat de la percolation de bulles d'air dans la zone non saturée, qui, lorsqu'elles atteignent la nappe, se dissolvent. Elles contaminent ainsi l'aquifère avec de l'azote et de l'argon dont la teneur est celle de l'atmosphère. Les auteurs parlent d' « extra-air » ou « excess-air ».

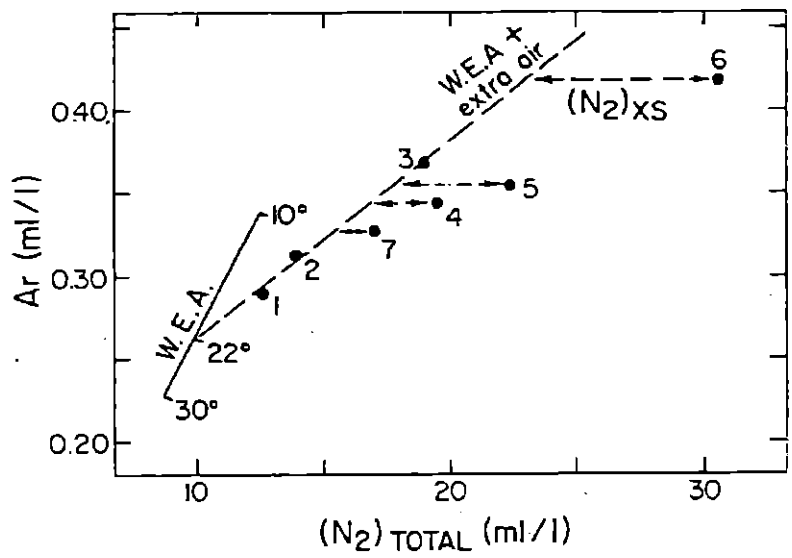


Figure 9 : diagramme argon – azote dans un aquifère confiné et artésien du désert du Kalahari.(WEA=Water in Equilibrium with Atmosphere ; (N2)xs= azote en excès). D'après Vogel et al. (1981) dans Mariotti (1986).

Dans un aquifère confiné et artésien du Kalahari, Vogel *et al.* (1981) mesurent des points enrichis en azote (Figure 10). Les datations au ^{14}C montrent une augmentation de l'âge de l'eau au fur et à mesure de son écoulement dans la nappe pour atteindre un maximum de 27 000 ans BP. Parallèlement, les teneurs en nitrates et en O_2 dissous diminuent. L'augmentation de l'excès d'azote avec le vieillissement des eaux et la diminution des nitrates suggèrent que le N_2 ait été produit par dénitrification. Enfin, avec cette interprétation, le bilan de l'azote n'est pas nul. La quantité de diazote produit est inférieure à la quantité initiale. Mais ce bilan est fondé sur l'hypothèse d'un système clos. Or une nappe n'est jamais totalement isolée, et des échanges gazeux sont possibles. La prise en compte du gaz N_2O pourrait permettre de rééquilibrer le bilan.

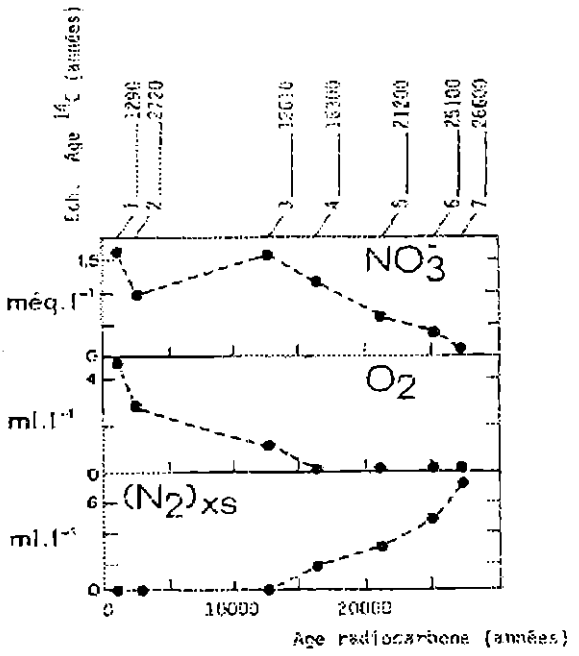


Figure 10 : variations des teneurs en nitrate, oxygène dissous et azote en excès dans un aquifère du désert du Kalahari, en fonction de l'âge ^{14}C de l'eau. D'après Vogel et al., 1981, dans Mariotti, 1986.

Si cette méthode est assez convaincante, elle présente toutefois certains inconvénients. D'un point de vue technique, l'échantillonnage est très délicat car il ne doit y avoir aucun échange avec l'atmosphère. Ensuite, l'analyse des échantillons est, elle aussi, un exercice difficile. Enfin, elle nécessite une très bonne connaissance des conditions d'infiltration du milieu étudié et du contexte hydrogéologique.

- Les méthodes isotopiques :

Dès la première étape de la dénitrification qui transforme NO_3^- en NO_2^-, il existe un fractionnement isotopique qui enrichit en isotopes lourds la fraction de nitrates résiduelle au détriment des nitrites formés, appauvris en isotopes lourds. Au final, le $\delta^{15}N$ du diazote N_2 produit par dénitrification est inférieur au $\delta^{15}N$ initial, tandis que la composition isotopique des nitrates NO_3^- augmente au fur et à mesure de leur consommation. La Figure 11 montre bien ces tendances.

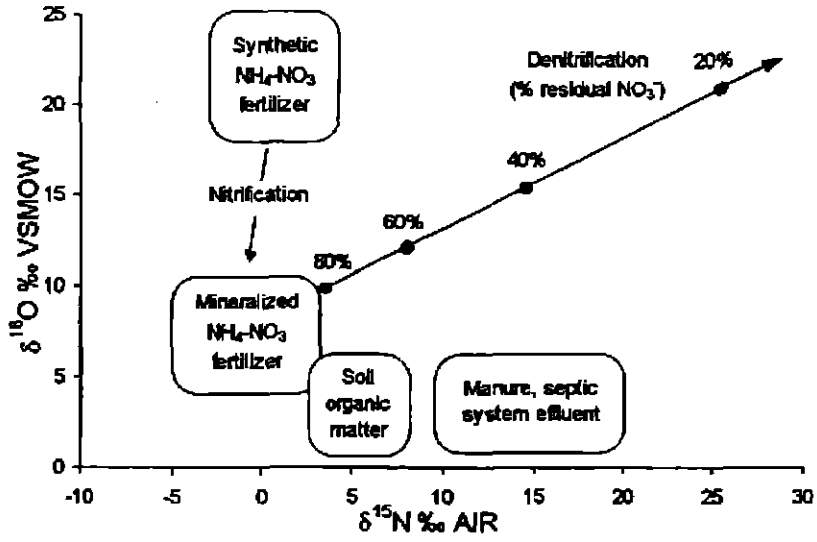


Figure 11 : composition isotopique de différentes sources de NO_3^-. D'après Fritz et Clark (1997).

Comme le montre la Figure 12, la composition isotopique des nitrates en cours de la dégradation est proportionnelle à la fraction de nitrates non consommés. Autrement dit, le traçage isotopique permet d'identifier et de quantifier les processus de dénitrification. Trois types de mesures peuvent être envisagées :

1. Mesure du $\delta^{15}N$ du diazote dissous (appauvri en isotopes lourds) et calcul de l'excès de N_2
2. Mesure du $\delta^{15}N$ des nitrates résiduels. Ces derniers doivent être enrichis en isotopes lourds
3. Mesure du $\delta^{18}O$ des nitrates résiduels. Au cours des processus de dénitrification, celui-ci augmente. Selon Böttcher *et al.* (1990), la valeur du $\delta^{18}O$ serait un meilleur marqueur de la dénitrification que la mesure du $\delta^{15}N$, dont la dispersion est plus importante.

On remarquera sur la Figure 12 qu'au fur et à mesure de la consommation des nitrates, la composition isotopique du N_2 produit (δp) augmente. Bien évidemment elle reste appauvrie par rapport à l'azote initial, mais le diazote étant formé à partir d'un substrat (NO_3^-) de plus en plus riche, sa teneur en isotopes lourds augmente progressivement. Ce processus est couramment appelé « distillation de Rayleigh ». La Figure 13 donne une représentation schématique de ce processus.

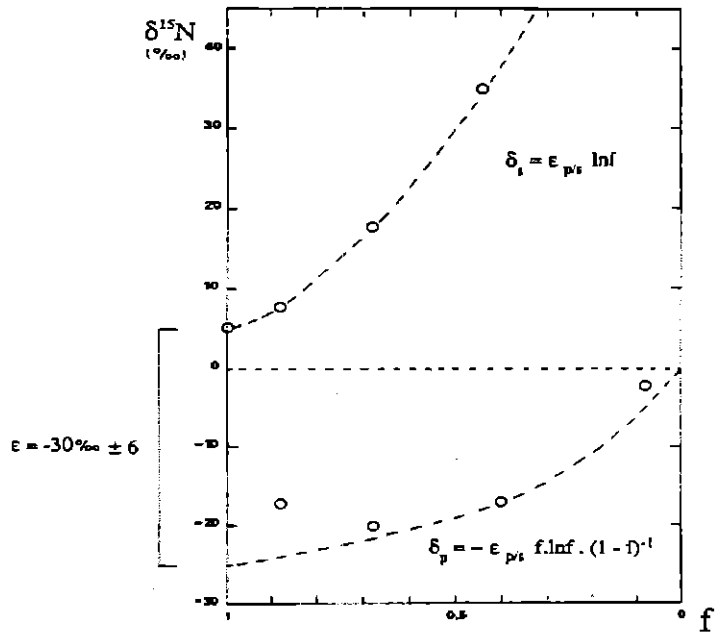


Figure 12 : évolution des compositions isotopiques du substrat (δs) et du produit (δp) au cours de la dénitrification selon le modèle de la distillation de Rayleigh. f est la fraction de nitrates non consommés. D'après les données de Heaton et al., 1983 dans Simon, 1986.

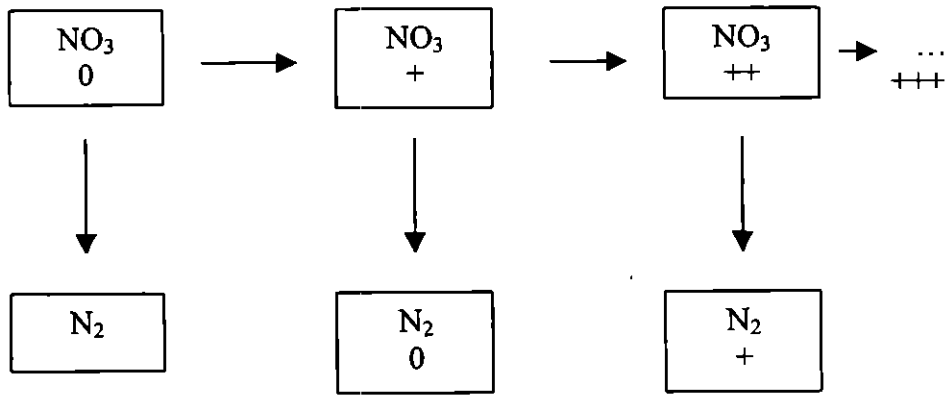


Figure 13 : représentation schématique de l'évolution des compositions isotopiques des nitrates et du diazote dissous au cours des processus de dénitrification. Les signes + et – représentent respectivement l'enrichissement et l'appauvrissement en isotopes lourds de chaque élément par rapport au stade précédent. Le « 0 » symbolise une teneur isotopique initiale.

Pour mieux comprendre cette méthode, un exemple est donné dans le paragraphe 3.1.3.

Un fois la dénitrification identifiée par la méthode isotopique, il est possible de réaliser des études minéralogiques et chimiques sur l'encaissant, mais aussi bactériologiques et isotopiques (ex. ^{34}S des sulfates dissous) pour déterminer l'origine de cette dénitrification. Un exemple d'identification d'une dénitrification autotrophe faisant intervenir de la pyrite est donné dans le paragraphe 3.1.3 (Landreau et Mariotti, 1989).

3.1.3. Exemples

Exemple d'utilisation de la méthode du gradient de potentiel redox :
Edmunds (1973, 1976) et Edmunds et Walton (1983) ont utilisé cette méthode dans un aquifère calcaire confiné d'âge Jurassique situé dans le Lincolnshire (Angleterre). Le suivi des principaux paramètres physico-chimiques est reporté sur la Figure 15. Cette dernière montre qu'il existe une barrière redox vers 12 km représentée par une chute brutale du Eh (de 400 à 100 mV), et une barrière pH vers 20 km. On retrouve ainsi les trois zones évoquées par Champ *et al.* (1979) :

- Entre 0 et 12 km (en amont de la barrière redox) : les nitrates et l'oxygène dissous sont relativement abondants, mais diminuent progressivement au fil de l'écoulement de la nappe.
- Entre 12 et 20 km (entre les barrières Eh et pH) : la teneur en nitrates est ici quasiment négligeable (<1 mg/L), tout comme celle en oxygène dissous (<0.2 mg/L). Le fer ferreux apparaît en solution, ainsi que les sulfures vers la fin de la zone.
- Au delà de 20 km : après un montée rapide du pH, les sulfures continuent de s'imposer.

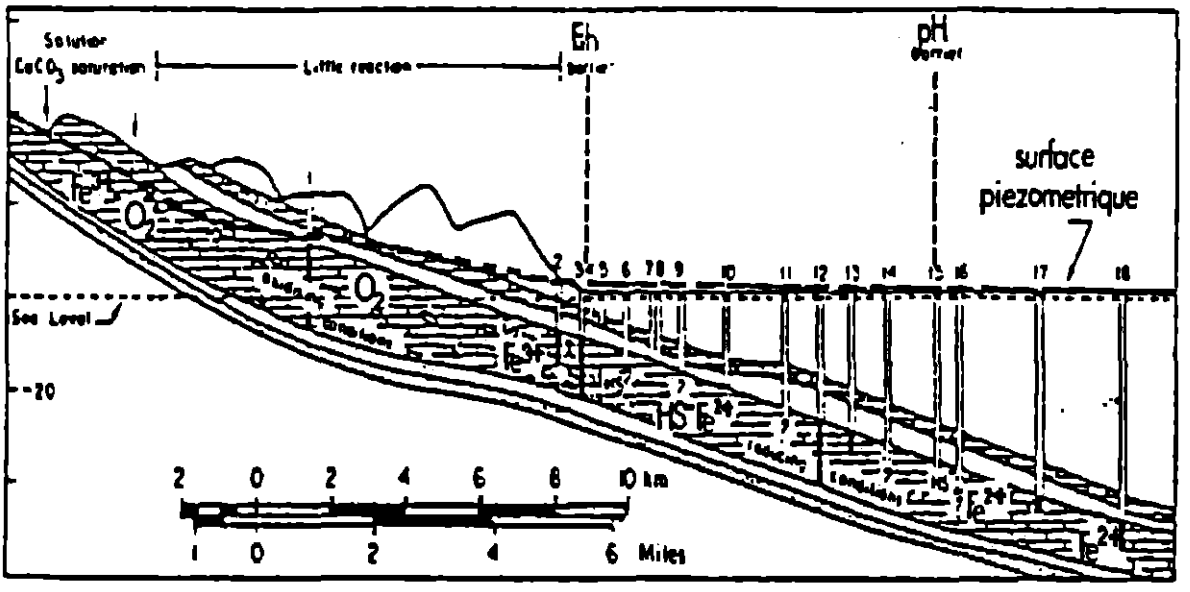


Figure 14 : coupe de l'aquifère calcaire du Lincolnshire (Angleterre). D'après Edmunds, 1973 dans Simon, 1986.

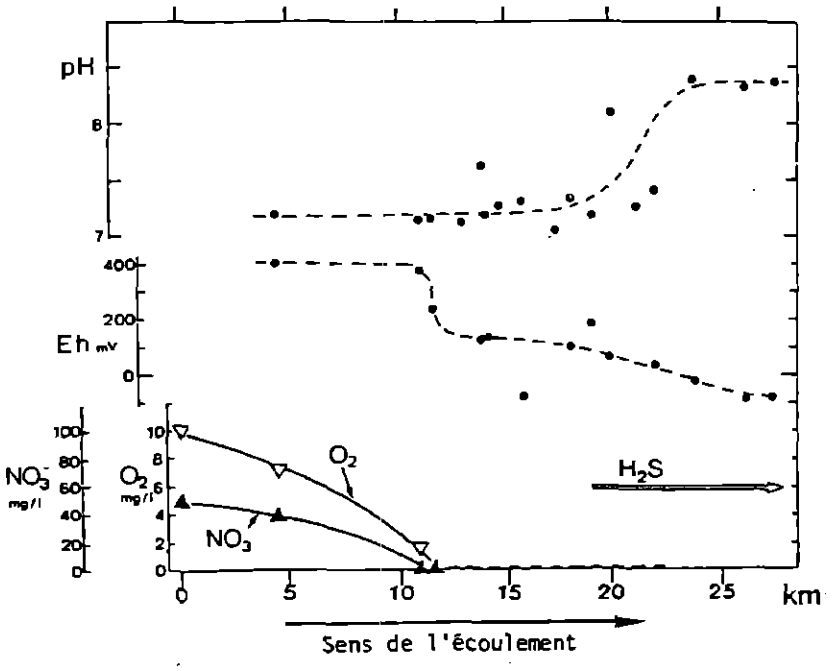


Figure 15 : évolution hydrochimique dans l'aquifère calcaire Lincolnshire. D'après Edmunds et Walton, 1986 ; dans Mariotti, 1986.

Ces résultats montrent bien l'existence d'une dénitrification juste avant la barrière redox.

Comment distinguer une dénitrification d'une dilution ?
Mariotti (1986) montre, à partir des travaux de Edmunds (1982) sur un aquifère gréseux triasique de l'Est des Midlands (Angleterre), qu'il est indispensable, pour éviter les erreurs d'interprétation, de mener une étude hydrogéologique complète. Dans ce système Edmunds fait les mêmes observations que dans l'aquifère calcaire du Lincolnshire (cf. plus haut). Il existe une barrière Eh en amont de laquelle O_2 et NO_3^- sont abondants, et en aval de laquelle la teneur en fer dissous augmente. La Figure 16 montre bien la non coexistence entre le fer et les nitrates. Il est alors tentant de conclure à l'existence de processus de dénitrification avant la barrière redox. Malheureusement, comme l'ont montré les analyses isotopiques, les choses sont plus compliquées. La datation des eaux par le tritium et le carbone-14 permet à Edmunds d'identifier trois types d'eau correspondant à trois zones de l'aquifère :
1. Zone I : eau récente (<100 ans), oxydante, avec oxygène dissous et nitrates
2. Zone II : eau ancienne (1 000 à 10 000 ans BP), essentiellement réductrice (Eh=0 à 100 mV), sans O_2 dissous ni nitrates
3. Zone III : eaux très anciennes (10 000 à 35 000 ans BP) correspondant à une recharge en conditions périglaciaires, réductrices.

Il y a donc, dans cet aquifère, juxtaposition d'eaux de compositions chimiques et d'âges différents. Face à la complexité de ce système, aucun argument ne permet alors de conclure à l'existence d'une dénitrification. La diminution de la teneur en nitrates peut

tout aussi bien être le résultat d'un mélange entre des eaux anciennes pauvres en nitrates et des eaux récentes plus chargées.

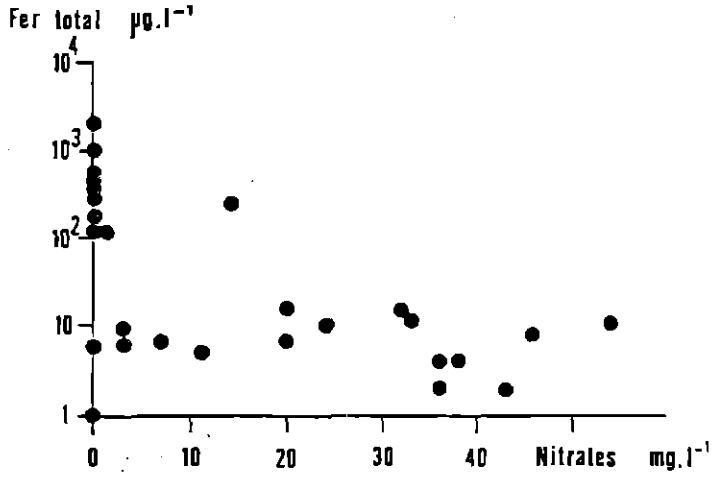


Figure 16 : aquifère des grès triasiques des Midlands de l'Est (Angleterre). Diagramme semi-logarithmique concentration en nitrates – fer total dissous. D'après Edmunds et al., 1982 dans Mariotti, 1986.

Comment identifier une dénitrification à partir de la mesure du $\delta^{15}N$?
Simon (1986) a étudié l'évolution de la teneur en nitrates dans l'aquifère de la craie du Nord de la France. La partie captive de cet aquifère est essentiellement alimentée par la partie libre. Cette dernière contient des teneurs en nitrates parfois supérieures à 50 mg/L. Mais après le passage en captivité, celles-ci diminuent rapidement, et deviennent inférieures à 5 mg/L, voire nulles.

Pour comprendre l'origine de cette baisse, des analyses isotopiques en ^{15}N ont été effectuées sur les nitrates prélevés dans différents points d'eau. Les résultats sont reportés sur un diagramme $\delta^{15}N\text{-}NO_3$ *versus* NO_3 (Figure 17), sur lequel on distingue trois zones :
- La nappe libre : les nitrates y sont abondants et les compositions isotopiques comprises le plus souvent entre +3 et +10 ‰
- Interface nappe libre – nappe captive : les teneurs en nitrates diminuent tandis que la composition isotopique augmente rapidement.
- Zone complètement captive : les teneurs en nitrates n'excèdent ici pas 0.1 mg/L. Les compositions isotopiques en azote-15 sont basses et même souvent négatives.

L'enrichissement des nitrates en isotopes lourds de l'azote au passage libre – captif montre bien qu'il existe des processus de dénitrification. Quant à la diminution du $\delta^{15}N$ dans la zone captive de la nappe (teneurs <0.1 mg/L), elle met en évidence une autre

source de nitrates. Il s'agirait de nitrates synthétisés naturellement par la minéralisation de matière organique de sols non cultivés.

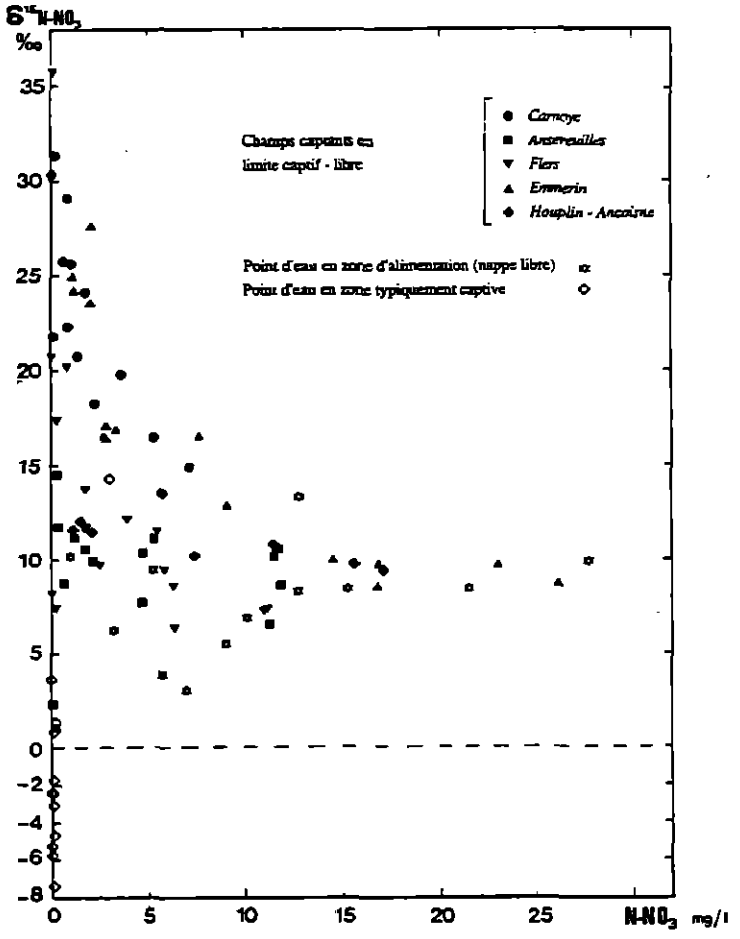


Figure 17 : composition isotopique des nitrates dans la nappe de la Craie du Nord de la France en fonction de leur teneur. D'après Simon, 1986.

Mise en évidence de la dénitrification dans un aquifère en milieu de socle fissuré
Cas d'une dénitrification autotrophe avec utilisation des isotopes du soufre

Landreau et Mariotti (1989) ont étudié les processus de dénitrification dans des aquifères du Massif Armoricain (Finistère et Ile-et-Vilaine). Ils ont mesuré les principaux paramètres physico-chimiques, ainsi que les compositions isotopiques en ^{15}N des nitrates dissous et en ^{34}S des sulfates dissous. Les relations entre différents paramètres fournissent les informations suivantes :

- Relation sulfates – nitrates : les teneurs en sulfates et en nitrates tendent vers une relation inverse. Ceci permet aux auteurs d'émettre l'hypothèse que la dénitrification est biochimique de type autotrophe par oxydation des sulfures de la pyrite dont la présence a été signalée dans certains forages.

- Relation fer - nitrates : pour les eaux dont la teneur en fer ferreux dépasse 0.5 mg/L, les nitrates sont peu abondants (<10 mg/L). Cette observation va dans le sens de l'hypothèse formulée ci-dessus.

- Relation $\delta^{34}S$ – nitrate : Figure 18. Généralement, les sulfates d'origine évaporitique sont marqués par un $\delta^{34}S$ de l'ordre de +10 à +20 ‰. Le $\delta^{34}S$ des sulfures de type pyrite négatif ou proche de zéro. D'après la Figure 18 deux types d'eau peuvent être distingués : (a) des eaux dont la teneur en nitrates est faible, et dont le $\delta^{34}S$ varie entre +7 et +5 ‰ (b) des eaux chargées en nitrates, et enrichies en isotopes lourds du soufre ($\delta^{34}S$ =+10 à +17 ‰). Cette relation est un argument de plus en faveur d'une dénitrification autotrophe à base de pyrite dans la plupart des points de prélèvement.

- Relation $\delta^{15}N$ – nitrate : comme nous l'avons déjà vu, un enrichissement en azote-15 des nitrates est le signe d'une dénitrification. Or la Figure 19 ne montre pas un tel processus. Selon les auteurs, cette observation est le reflet du caractère discontinu des aquifères fissurés de socle. Chaque forage recevrait par ces discontinuités deux types d'eau :
  1. eaux peu profondes et chargées en nitrates,
  2. eaux profondes, moins riches en nitrates, et s'écoulant avec un débit plus important.

Il y aurait donc un effet de dilution sans incidence sur les compositions isotopiques des nitrates.

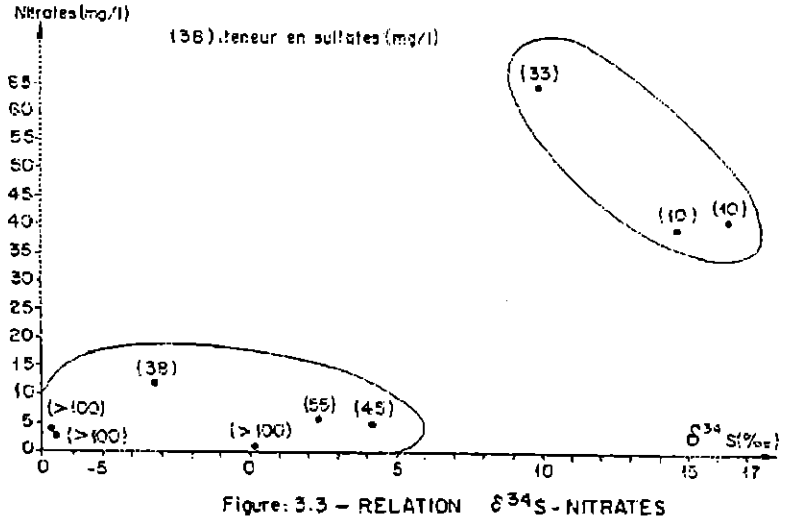


Figure: 3.3 – RELATION $\delta^{34}S$ - NITRATES

Figure 18 : relation $\delta^{34}S$ – nitrate dans des aquifères de socle du Massif Armoricain. D'après Landreau et Mariotti, 1989.

Les processus de dénitrification naturelle dans le Massif Armoricain ont également fait l'objet d'études plus récentes (Pauwels *et al.*, 1995; BRGM, 1997b; Cheverry, 1998; Pauwels, 2000). Celles-ci confirment la prédominance de la dénitrification autotrophe et le rôle de la pyrite. En outre, elles montrent que la dénitrification naturelle est

temporaire. Les réactions débutent quand la nappe atteint les premiers niveaux de pyrite. Il se forme alors un front de dénitrification qui, au fur et à mesure de la consommation de la pyrite, s'enfonce progressivement. Il apparaît également que le fer et les sulfates dissous pendant la dénitrification reprécipitent en majorité dans l'aquifère sous forme d'hydroxydes.

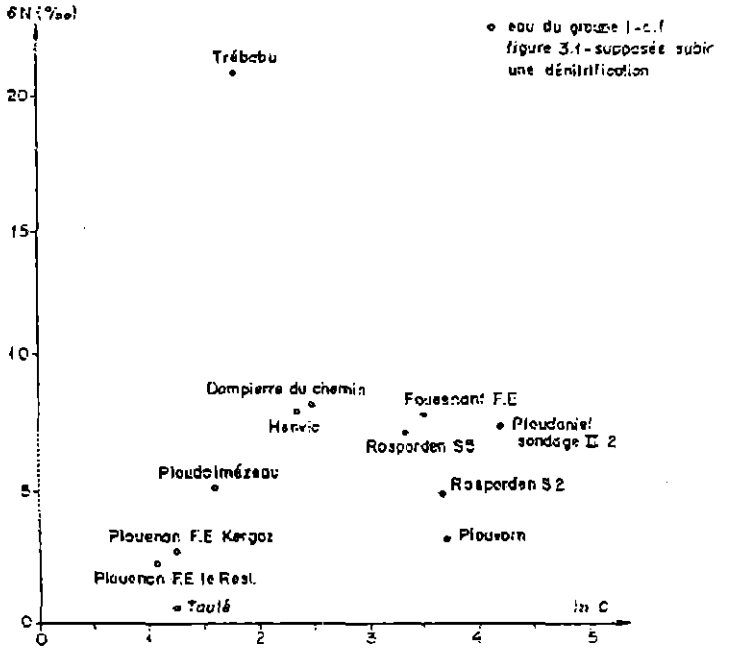


Figure 19 : relation $\delta^{15}N$ – nitrate dans des aquifères de socle du Massif Armoricain. D'après Landreau et Mariotti, 1989.

Cas des zones humides : les zones humides de fond de vallée auraient des capacités épuratrices vis à vis des nitrates, et ont à ce titre fait l'objet de nombreuses études. Pauwels et Talbo (2001) ont fait une synthèse du sujet à partir d'études de cas en région Bretagne. Dans ces zones, la dénitrification est principalement hétérotrophe car elle bénéficie de l'abondance de la matière organique. Mais elle n'est pas la seule cause de la diminution de la teneur en nitrates. Il faut aussi tenir compte des effets de dilution, et des processus de dénitrification autotrophe faisant intervenir la pyrite.

3.1.4. Cas de dénitrification naturelle en France

Les études sur la dénitrification en France sont le plus souvent réalisées dans les régions comme la Bretagne, où l'agriculture intensive est source de fortes pollutions nitratées. Une récente synthèse (Pauwels, 2000) fait le point sur les cas de dénitrification en France, et montre l'intérêt de ce processus naturel pour restaurer la qualité de l'eau.

Mayenne : une étude sur la qualité des eaux dans ce département (Duermael, 1997) a montré qu'il existait de bons indices de dénitrification naturelle dans les schistes et calcaires cambriens, et dans les Grès du Gahard.

Bassin versant du Coët Dan : ce bassin versant expérimental (BVRE) a fait l'objet de nombreuses études sur les relations entre agriculture intensive et qualité des eaux. L'ouvrage édité par Cheverry (1998) synthétise ces travaux. A propos de la dénitrification naturelle, on citera les travaux de Pauwels *et al.*, 1995 et 1996. Dans l'aquifère schisto-gréseux de ce bassin versant, la dénitrification autotrophe utilisant la pyrite est prédominante. Le schéma de circulation des fluides est le même que celui décrit précédemment à propos des aquifère fissurés du socle du Massif Armoricain. Les eaux les plus superficielles sont plus riches en nitrates que les eaux profondes bénéficiant des processus de dénitrification et d'une dilution par des eaux anciennes peu chargées.

Calcaires oolithiques du Jurassique moyen : cette nappe du département du Calvados est en partie captive (ou semi-captive). D'après Le Bideau *et al.* (2000), la mise en captivité de l'aquifère induit des processus de dénitrification naturelle.

Nappe de la Beauce : la forte variabilité des concentrations en nitrates serait causée par des processus de dénitrification naturelle (Martin, 1990).

Craie du Bassin Artois-Picardie : des réactions de dénitrification naturelle au passage libre – captif de la nappe sont signalées par Vallee (1999). Elles sont couplées à l'oxydation de la pyrite ou de la marcassite, abondantes dans les niveaux crétacés du Nord de la France.

3.1.5. Résumé

Le Tableau 4 résume la démarche à suivre pour interpréter une diminution de la teneur en nitrates dans un aquifère captif.

<table>
<tr><th colspan="3">Baisse de la teneur en nitrates</th></tr>
<tr><th colspan="3">HYPOTHESES</th></tr>
<tr><th>Dilution</th><th>Assimilation</th><th>Dénitrification</th></tr>
<tr><th colspan="3">METHODES D'IDENTIFICATION</th></tr>
<tr><td>Suivi des paramètres physico-chimiques</td><td rowspan="2">Comparaison de la limite libre - captif avec le couvert végétal</td><td>Hydrogéochimie (suivi des paramètres chimiques et du gradient de potentiel redox)</td></tr>
<tr><td>Isotopes stables de l'azote
Nitrates enrichis en ^{15}N</td><td>Suivi de l'excès de N_2</td></tr>
<tr><td rowspan="3">Isotopes radioactifs
Datation des eaux
(^{3}H et ^{14}C)</td><td rowspan="3">Isotopes stables de l'azote
$\delta^{15}N$ des nitrates constant</td><td>Isotopes stables de l'azote
Nitrates résiduels enrichis en ^{15}N, et N_2 produit appauvri</td></tr>
<tr><td>Isotopes stables de l'oxygène
Nitrates résiduels enrichis en ^{18}O</td></tr>
<tr><td>Isotopes stables du soufre
Identification d'une dénitrification autotrophe avec pyrite</td></tr>
</table>

Tableau 4 : synthèse des hypothèses et des outils servant à interpréter une baisse de la teneur en nitrates dans un aquifère captif.

3.1.6. Conclusions

Finalement, les méthodes d'investigation disponibles pour comprendre l'origine d'une baisse de la teneur en nitrates dans un aquifère captif sont nombreuses et variées. Il faut, cependant, rajouter qu'elles doivent être utilisées avec la plus grande précaution. Tout d'abord, utilisées seules, elles ne sont pas suffisamment fiables. Le recours à des méthodes croisées est indispensable pour éviter les erreurs d'interprétation. Au delà de ce problème, subsiste la validité des conclusions. En effet, selon Mariotti (1986), rares sont les situations où celles-ci peuvent être fournies de façon définitive.

3.2. MISE EN SOLUTION D'ELEMENTS METALLIQUES

3.2.1. Principe

Au passage nappe libre – nappe captive, la modification des conditions d'oxydoréduction, (variations du pH et du Eh) provoque non seulement des réactions de dénitrification, mais aussi la mise en solution d'éléments métalliques. Le milieu devient en effet plus réducteur (le Eh diminue), si bien que la répartition des espèces présentes en solution est modifiée dans le sens de la libération des ions métalliques.

Le fer et le manganèse sont les principaux éléments concernés par ce phénomène.

Un phénomène similaire a lieu dans les nappes alluviales. C'est l' « effet de berge ». Dans la zone adjacente à la rivière, la dégradation de la matière organique apportée par la rivière entraîne la consommation de l'oxygène dissous et des nitrates. Il y a ainsi diminution du potentiel d'oxydoréduction et libération du manganèse et/ou du fer contenu dans les alluvions. Mais grâce à la réoxygénation de la nappe par l'infiltration d'eau depuis la surface, les conditions d'oxydoréduction changent et autorisent la précipitation du manganèse et/ou du fer. La Figure 20 résume l'ensemble de ces processus. Lorsque la matière organique dégradée est, non plus issue de la rivière, mais directement présente dans les vases sédimentaires ou à la surface des sédiments actuels, au sein de l'aquifère alluvial, on parle d' « effet de vase ». Afin de préserver la qualité des eaux destinées à la consommation, il est donc indispensable d'identifier ces processus. Il est alors recommandé, pour l'implantation de nouveaux captages, de choisir des zones éloignées de la rivière et, de façon plus générale, des zones où le potentiel rédox est suffisamment élevé.

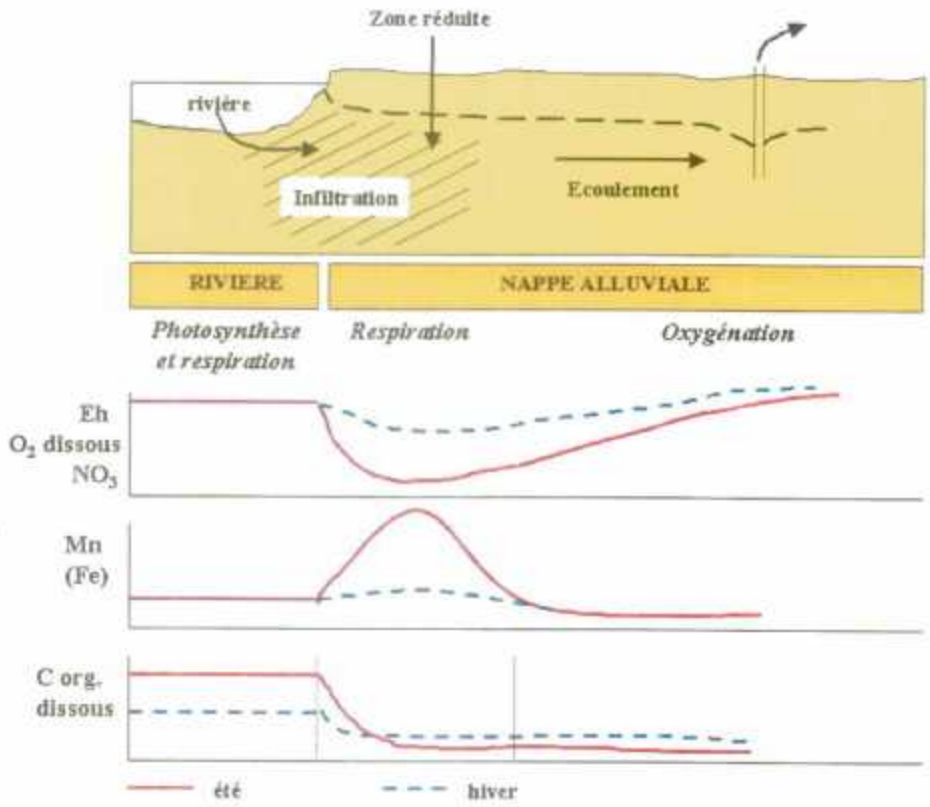


Figure 20 : effet filtre des berges. Schématisation des mécanismes mis en jeu. D'après Chery et Mouvet, 2000.

3.2.2. Outils

Les outils servant à identifier la mise en solution d'éléments métalliques au passage nappe libre – nappe captive sont basés sur le suivi des conditions d'oxydoréduction. Ces outils sont :

- la mesure des paramètres physico-chimiques : Eh, O_2 dissous, ...,
- les teneurs en éléments métalliques et leur corrélation avec les nitrates,
- la mesure du carbone organique dissous ou de l'oxydabilité,
- les outils servant à identifier une dénitrification.

3.2.3. Exemples

Nappe de la Craie du Nord de la France : une mise en solution du nickel contenu dans des pyrites a été identifiée par Vallee (1999) au passage libre – captif de cette nappe (cf. volume 2, § 2.6.). De même la corrélation $\delta^{15}N$ *versus* NO_3 a permis à Simon (1986) de reconnaître le passage libre – captif de cette nappe (Figure 17).

Vallée du Lot : la présence excessive de manganèse a été signalée dans les eaux des forages du champ captant alimentant la ville de Capdenac-Gare dans l'Aveyron (Garcia *et al.*, 1994). La solubilisation de cet élément a été attribuée à un effet de vase et à un effet de berge, selon les captages.

4. Mise en évidence d'une drainance

4.1. DEFINITIONS

Le terme « drainance » désigne un flux, généralement vertical, entre deux aquifères séparés par une couche semi-perméable.

La plupart des aquifères sont concernés par la drainance. Dans le cas d'un flux entrant, il est très important d'identifier la provenance de cette masse d'eau et ses caractéristiques chimiques pour évaluer son impact sur la composition chimique de l'aquifère récepteur. L'eau de ce dernier est alors un mélange entre une eau résultant des interactions avec l'encaissant et une eau en provenance d'un autre aquifère.

4.2. OUTILS

Les méthodes servant à identifier une drainance sont basées sur l'analyse des éléments dont les différences de teneurs d'un aquifère à l'autre permettent de savoir si il y a eu mélange, et donc drainance. Autrement dit, il s'agit de montrer que la concentration d'un de ces éléments dans une nappe ne s'accorde pas avec les caractéristiques intrinsèques de l'aquifère, et qu'il existe un apport extérieur. Ces éléments sont :

- Les éléments majeurs : ils sont parfois caractéristiques d'une lithologie donnée ou d'un certain milieu. Par exemple, une forte concentration en sulfates dans un aquifère strictement carbonaté laisse supposer qu'il existe un apport depuis un système contenant des évaporites. La teneur en nitrates peut elle aussi apporter de précieuses informations et mettre en évidence un mélange entre des eaux superficielles riches en nitrates et des eaux profondes peu chargées.

- Les éléments traces comme, par exemple le sélénium. La présence de ces éléments dans un aquifère est rare et correspond à un contexte géologique particulier. Leur occurrence dans une nappe dont la lithologie de l'encaissant ne leur est pas favorable indique qu'il y a eu drainance depuis un autre aquifère.

- Les isotopes stables : à partir des compositions isotopiques des eaux de deux nappes, il est possible de reconnaître s'il y a eu mélange entre ces eaux, et donc drainance. Il est possible d'utiliser les isotopes stables de la molécule d'eau, mais aussi les isotopes des espèces dissoutes. L'étude des sulfates dissous permettra, par exemple, d'identifier une origine marine de l'eau qui, si elle n'est pas compatible avec les caractéristiques de l'aquifère, suggère un apport par drainance

- Les isotopes radioactifs : le tritium et le carbone-14 permettent de dater l'eau d'un aquifère, et d'identifier d'éventuels mélanges. Après identification des deux pôles, il est même possible de quantifier la participation de chaque réservoir. Selon certains auteurs (Herczeg *et al.*, 1996), l'utilisation du chlore-36 et du rapport isotopique $^{234}U/^{238}U$ permet également d'identifier un flux de drainance.

Rappel : le ^{36}Cl est l'isotope radioactif du chlore. Il est naturellement produit dans l'atmosphère à partir du bombardement de l'argon-40 par les rayons cosmiques. Comme dans le cas du tritium, les essais thermonucléraires représentent une source artificielle importante de chlore-36. Il peut ainsi servir à dater la recharge d'un aquifère. Mais sa longue demi-vie (environ 300 000 ans) fait qu'il est d'avantage utilisé dans la datation d'eaux très anciennes.

Le Tableau 5 résume l'ensemble de ces outils.

OUTILS			*APPLICATIONS*
Eléments majeurs		Cl, SO_4, NO_3,...	Marqueurs du contexte géologique d'origine
Eléments traces		Se, As, F, ...	Marqueurs du contexte géologique d'origine
Isotopes	Stables	^{18}O, ^{2}H, ^{34}S	Marqueurs des interactions avec le milieu
	Radioactifs	^{3}H, ^{14}C, ^{36}Cl, ^{238}U	Datation des eaux, calcul de mélanges

Tableau 5 : résumé des principaux outils disponibles pour mettre en évidence une drainance.

4.3. EXEMPLES

Aquifère Infra-Toarcien en région Poitou-Charente : les eaux de cet aquifère sont riches en fluor (2.5 à 3 mg/L en moyenne ; Lemordant, 1996). La présence de fluor-apatites dans la matrice aquifère de l'Infra-Toarcien ne suffit pas à expliquer de telles concentrations. Ceci suggère l'existence d'une drainance depuis l'aquifère du Dogger. Le lessivage des minéraux fluorés des marnes toarciennes sus-jacentes serait la source de fluor (Chabault, 2001).

Aquifères Eocène (départements de l'Essonne et de la Seine-et-Marne) : des anomalies en sélénium ont été identifiées dans les différentes unités hydrogéologiques de ce système (Vernoux *et al.*, 1998). Dans l'Eocène inférieur ou Yprésien, ces anomalies sont liées à la nature lithologique de l'aquifère (dépôts fluviatiles à restes de plantes contenant de la ferrosélite $FeSe_2$). Dans les niveaux supérieurs (Lutétien et Bartonien), le contexte géologique n'est pas favorable à la présence de sélénium dans les eaux. Pourtant il n'existe aucun apport anthropique (absence de corrélation entre les teneurs en sélénium et les teneurs en nitrates, en cadmium, ou encore en zinc). Il existe donc une drainance ascendante depuis l'Yprésien vers le Lutétien et le Bartonien.

Aquifère Eocène (Nord-est de l'Ile-de-France) : une étude basée sur l'analyse des éléments majeurs (Barbier, 1997) a montré que la composition chimique des eaux des systèmes aquifères de l'Eocène résultait d'un mélange avec des eaux provenant d'unités hydrogéologiques supérieures.

5. « Drainage acide »

5.1. SYNTHESE DES CONNAISSANCES

5.1.1. Introduction

Dans ce paragraphe, sera évoqué l'impact naturel des activités extractives (mines et carrières) sur la qualité des eaux souterraines. En effet, la mise à nu de certaines roches associée aux variations du niveau des nappes est à l'origine de l'amplification du phénomène naturel communément appelé « drainage acide ». Il s'agit d'une mise en solution d'éléments métalliques et/ou d'une acidification des eaux et, qui ont lieu principalement grâce à l'oxydation des sulfures métalliques de la roche ainsi exposée à l'air libre. Les conséquences de ce phénomène sont suffisamment importantes pour justifier la nécessité, pour les professionnels de l'eau, de s'y intéresser : dégradation de la qualité de l'eau (pH acide, teneurs « hors norme » en métaux toxiques). Elles concernent non seulement l'eau destinée à la consommation humaine (contamination de nappes captées pour l'AEP), mais aussi l'ensemble de la vie aquatique, allant jusqu'à la disparition de certaines espèces. Dans l'exposé suivant seule la problématique liée aux eaux souterraines sera abordée.

Il est bien clair que les mécanismes qui seront ici évoqués sont naturels. Dans la mesure où ne seront considérés que les effets liés à l'excavation des roches, et non ceux liés aux apports anthropiques que de telles activités induisent, il ne s'agit pas de pollutions.

Dans certaines régions, où les mines et/ou les carrières sont, ou ont été, nombreuses, une bonne connaissance des conséquences naturelles des activités extractives est indispensable pour identifier le fonds géochimique naturel d'un aquifère, et pour le distinguer des apports anthropiques.

5.1.2. Définitions

Le terme de « drainage acide » est le plus souvent utilisé à propos des activités minières. On parle alors de « Drainages Miniers Acides » ou DMA. Ils désignent des écoulements acides, souvent chargés de sels métalliques, qui apparaissent ou s'amplifient lorsque les travaux miniers (excavation et pompages) perturbent l'équilibre chimique des gisements de sulfures métalliques en les plaçant brutalement en conditions oxydantes. Mais, en réalité, l'extraction de roche en carrière contribue également à l'acidification des eaux souterraines. En outre, il existe des cas (roches carbonatées) où la mise en solution des métaux ne s'accompagne pas d'une acidification de l'eau dont le pH se maintient autour de la neutralité. Les termes de « drainage acide » et de « DMA », sont donc employés de manière abusive pour désigner l'impact naturel des carrières et des mines sur les eaux.

5.1.3. Impact des mines sur la qualité des eaux souterraines

Un état des connaissances sur les drainages miniers acides a été réalisé par Brunet (2000). Dans la partie suivante, l'essentiel des informations en sont issues.

- Origine :

Comme il a déjà été dit, les drainages acides miniers ou DMA sont le résultat de l'oxydation de sulfures métalliques présents dans la roche suite à l'exposition de cette dernière à l'air libre. Ces dépôts sulfurés se sont formés sur les fonds océaniques grâce à deux processus :

- un apport de fluides hydrothermaux chargés en sulfures,
- une activité biologique, responsable de la réduction des sulfates (bactéries sulfato-réductrices).

En France, ces minerais se sont déposés, pour la plupart, à l'ère primaire. Le sulfure de fer FeS_2 est le minéral le plus abondant (en particulier la pyrite). Le fer sera ainsi le métal le plus abondant dans les eaux de mines contaminées. Mais il n'est pas le seul à entrer dans la composition des minéraux sulfurés (Tableau 7).

Minéral	*Composition*	*Teneur en sulfure (%)*
Arsénopyrite	FeAsS	19.7
Chalcopyrite	$CuFeS_2$	35
Cinabre	HgS	13.8
Cobaltite	CoAsS	19.3
Dimorphite	As_4S_3	24.3
Galène	PbS	13.4
Orpiment	As_2S_8	39
Pyrite	FeS_2	53.4
Réalgar	AsS	29.9
Sphalérite	ZnS	33
Stannite	Cu_2FeSnS_4	29.8

Tableau 6 : principaux minéraux sulfurés. D'après Brunet, 2000.

- Caractéristiques physico-chimiques des eaux des DMA :

Brunet (2000) donne une composition chimique caractéristique d'eaux ayant circulé dans une mine de charbon et dans une mine métallique (Tableau 8 et Tableau 9). Mais il ne distingue pas les eaux souterraines des eaux de surface. Il est donc recommandé d'utiliser ces valeurs avec la plus grande précaution, même si elles donnent une idée de la tendance générale.

Paramètre	*Unité*	*Minimum*	*Maximum*
pH	unité pH	1.4	6.2
Fe	mg/L	1	10 000
Al	mg/L	1	2 000
Mn	mg/L	1	50
SO_4	mg/L	1	20 000
Matière en suspension	mg/L	5	3 000

Tableau 7 : caractéristiques des DMA dans les mines de charbon. D'après Brunet, 2000.

Paramètre	*Unité*	*Minimum*	*Maximum*
pH	unité pH	1	5
Eh	mV	-	>500
Conductivité	µS/cm	>500	3 000
Fe	mg/L	1	30 000
SO_4	mg/L	1	50 000
Al, Mn	mg/L	1	2 000
Zn, Cu	mg/L	-	200
As, Cd, Cr, Pb, Sb	mg/L	1	20
Sels dissous	mg/L	100	30 000

Tableau 8 : caractéristiques des DMA dans les mines métalliques. D'après Brunet, 2000.

D'autres éléments dissous caractérisent les eaux de DMA, mais dans une moindre mesure : Ca, Na, Mg, K, Si, parfois même Co, Ni, Sr, U, et exceptionnellement Li et Hg.

- Mécanismes de formation des DMA :

Après leur formation, les minéraux sulfurés sont maintenus intacts par confinement. En les plaçant rapidement à l'air libre, les travaux d'excavation permettent leur oxydation. Quand, plus tard la mine est abandonnée et que le niveau de la nappe, qui avait été pompée pendant les travaux d'extraction, remonte, il y a acidification de l'eau et libération des éléments métalliques contenus dans les sulfures. Mais la particularité des DMA est l'amplification de ces processus par des mécanismes biologiques et chimiques.

Les bactéries agissent comme catalyseur au cours de l'oxydation des sulfures. Ce sont généralement des thiobacilles, bactéries acidophiles, dont le développement est principalement assuré entre 25 et 35°C.

D'un point de vue chimique, la réaction d'oxydation du fer inclus dans la pyrite est la principale réaction. Elle s'écrit :

$$FeS_2 + 7/2\ O_2 + H_2O \longrightarrow Fe^{2+} + 2\ SO_4^{2-} + 2\ H^+$$

Mais cette réaction varie en fonction du pH du milieu. De même d'autres réactions faisant intervenir le fer ont lieu. Celles-ci sont présentées en annexe de ce volume.

- Facteurs influençant les DMA :

Les paramètres influençant la formation des DMA sont résumés dans le Tableau 10.

Facteurs primaires (déclenchant)	disponibilité de l'eau pour l'oxygène et le transport disponibilité de l'oxygène caractéristiques physiques du solide température pH activité microbiologique
Facteurs secondaires (agissent une fois l'acidification initiée)	présence de minéraux neutralisant l'acidité (carbonates) influence du pH sur Fe(II)/Fe(III) pression partielle de O_2 (accélère l'oxydation)
Facteurs tertiaires (non influencés en retour)	climat, météorologie taux d'oxydation de la surface des minéraux circulation de l'air chimie de l'eau réceptrice

Tableau 9 : facteurs influençant la formation des DMA. D'après Brunet, 2000.

- Exemples :

Bien que le territoire français compte un certain nombre de mines, il existe encore peu d'études traitant des conséquences de leur exploitation sur les eaux souterraines. C'est pourquoi, dans les exemples suivants, figurent également des travaux internationaux dont les conclusions ont été jugées suffisamment pertinentes pour être intégrées dans cette étude.

1. Dans sa synthèse sur les DMA, Brunet (2000) cite trois exemples de mines françaises gérées par le BRGM et concernées par le problème des DMA. Le Tableau 10 indique les paramètres chimiques les plus significatifs de ces mines.

Commune	Chessy	Lopérec	Bodennec
Département	Rhône	Finistère	Finistère
Ressource exploitée	Cu, Zn	Or	Cu, Ag, Zn
pH	2	5.5	4.5
SO_4^{2-} (mg/L)	3 000 à 5 000	10 à 50	30
Zn (mg/L)	300 à 600	-	1
Fe (mg/L)	300 à 1 500	6 à 8	2
Al (mg/L)	100 à 200	-	-
Cu (mg/L)	50 à 200	-	-
Mn (mg/L)	6 à 11	0.5 à 1.5	0.23
As (mg/L)	-	0.2 à 1.5	-

Tableau 10 : exemples de sites touchés par des écoulements acides. D'après Brunet, 2000.

2. En 1988, cinq ans après l'abandon de la mine de plomb de Largentière en Ardèche, une contamination des eaux, et en particulier des systèmes aquifères des grès du Trias, est signalée (Schmitt et Combes, 1996). Dans les sources voisines, des concentrations en zinc de l'ordre de 100 mg/L sont relevées. Les teneurs en fer et en sulfates se situent respectivement autour de 60 mg/L, et 1800 mg/L. De 1988 à 1995, la qualité de l'eau s'est progressivement améliorée pour se stabiliser à une dizaine de mg/L pour le zinc, 19 mg/L pour le fer, et 1000 mg/L pour les sulfates. Le ruissellement de l'eau sur les parois des vides miniers combiné à des interactions avec l'air encore présent, est à l'origine de l'oxydation des sulfures, et donc de la mise en solution des métaux (Figure 21).

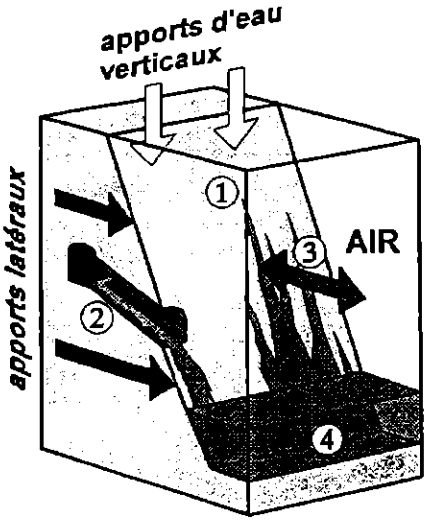


Figure 21 : modèle hydrogéochimique conceptuel de remplissage des travaux miniers.

L'eau ruisselle sur les parements ①, ou sur la sole des galeries ②. Elle réagit avec les sulfures présents tout en se rééquilibrant ③ avec l'air. Ce mécanisme produit une eau de remplissage initial ④ très chargée en métaux. D'après Schmitt et Combes, 1996.

3. Mais le cas le plus extrême connu à l'heure actuelle a été identifié par Nordstrom *et al.* (2000). Dans une mine de Californie exploitant le cuivre, le zinc, l'or, l'argent, et la pyrite, ces auteurs ont mesuré des pH négatifs (jusqu'à –3.6). La concentration totale en métal dissous atteint 200 g/L, celle en sulfates 760 g/L. L'oxydation de la pyrite et l'évaporation seraient à l'origine de telles valeurs.

5.1.4. Impact des carrières sur la qualité des eaux souterraines

Dans ce paragraphe, de nombreuses informations sont empruntées à l'étude de Barbier (1998).

- Origine et contexte géologique :

Dans le cas des carrières, les perturbations naturelles liées à l'exploitation ne sont pas uniquement des problèmes d'acidité et de mise en solution d'éléments métalliques. Selon le contexte (nature de la roche, niveau hydrostatique), d'autres modifications du fonds géochimique des eaux souterraines peuvent survenir.

Du point de vue de la nature chimique de la roche, les deux paramètres importants sont : roche calcaire ou non, présence ou absence de sulfures. Quatre cas doivent donc être envisagés :
- Matériaux calcaires **sans sulfures** : l'extraction de roches massives ne semble avoir aucune influence sur le chimisme des eaux souterraines. Si en revanche la roche est meuble (gravières, ballastières) et que le niveau hydrostatique est tel qu'un lac a pu se former, plusieurs modifications ont lieu en aval du lac : le pH diminue, les teneurs en sulfates et en nitrates diminuent, celles en fer et en manganèse augmentent. Ces tendances sont le résultat de « l'effet de berge » induit par les matières imperméables présentes au fond du lac.
- Matériaux non calcaires **sans sulfures** : il s'agit de certains sables et grès, mais surtout de granites. Malgré l'absence de sulfures, le caractère naturellement acide de ces eaux (autour de pH=5-6) autorise des concentrations élevées en aluminium, fer, manganèse, et azote ammoniacal. Dans ce contexte, l'impact des activités extractives est relativement bénéfique. Il y a, en effet, aération des eaux souterraines, ce qui limite la mise en solution des éléments cités précédemment.
- Matériaux non calcaires **avec sulfures** : dans ce contexte, l'impact d'une carrière sur les eaux est le phénomène de « drainage acide ». Il y a ainsi acidification des eaux (pH=2-3) et mise en solution de différents métaux.
- Matériaux calcaires **avec sulfures** : dans ce cas, les eaux sont relativement neutres malgré la présence de sulfures. L'acidité provoquée par ces derniers est rapidement tamponnée pas les carbonates.

En ce qui concerne les effluents acides de carrière, on observe une évolution caractéristique de certains éléments (BRGM, 1997c) :
- augmentation des teneurs en éléments métalliques parallèlement à la diminution du pH. Par ordre d'importance :

Fe>Al,Mn>Zn,Cu,As>Cd,Co,Ni>Sb,Cr, Pb, ...

- augmentation de la teneur en sulfates. C'est un indicateur de la quantité de sulfures oxydés. Ainsi, pour une concentration initiale en sulfates de 20 mg/L, la présence de 500 mg/L de sulfates indique l'oxydation de 300 mg de pyrite (BRGM, 1997c),
- le rapport Fe/SO_4 ne suit pas la courbe d'évolution théorique de la pyrite (Figure 22). C'est le signe d'une reprécipitation rapide du fer sous forme d'hydroxydes,
- le rapport SO_4/Ca est élevé à pH acide (Figure 23).

Ces tendances, également valables dans le cas des mines, seront des éléments de base pour identifier l'influence des activités extractives sur le fonds géochimique d'un aquifère.

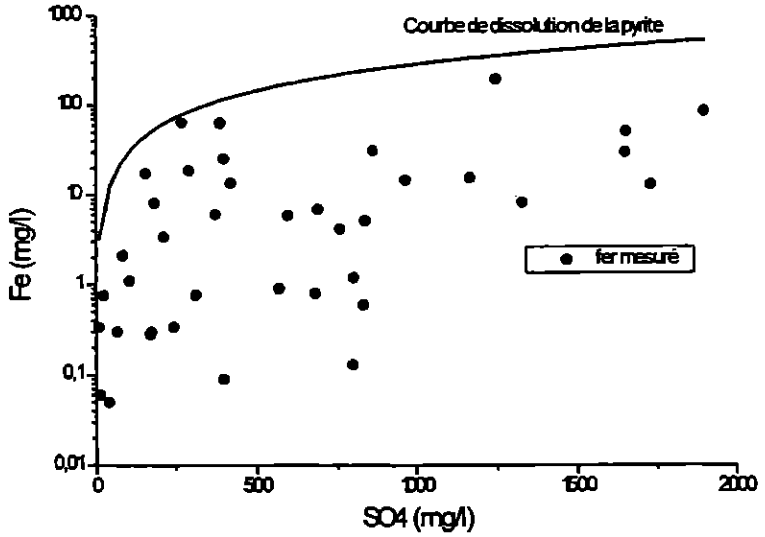


Figure 22 : évolution des teneurs en fer et en sulfate dans des effluents de carrière. D'après BRGM, 1997c.

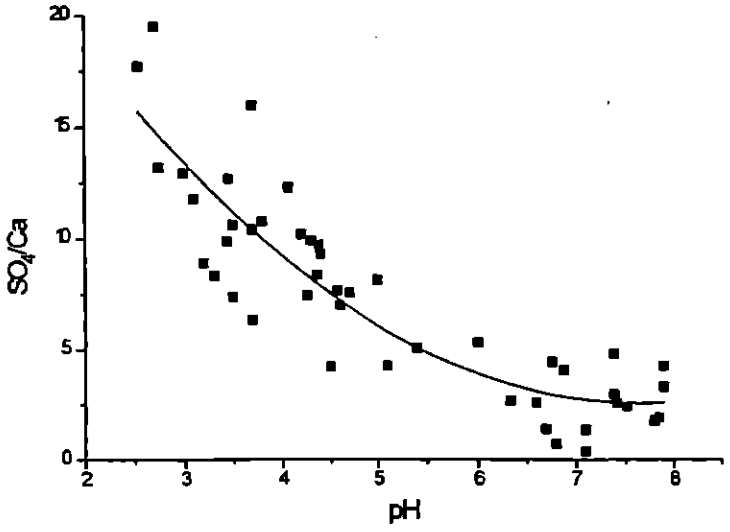


Figure 23 : évolution du rapport sulfate/calcium en fonction du pH dans des effluents de carrière en Bretagne, Basse-Normandie, et Pays de Loire. D'après BRGM, 1997c.

- Exemples :

Comme dans le cas des mines, les études sur l'impact des activités extractives en carrière sont rares en France.

En Bretagne, 25 à 30 sites d'extraction de roches massives seraient concernés par le drainage acide (Vannier, 1996). La nature des roches du Massif Armoricain (grès, granites, gneiss, schistes,...) serait une des principales causes pour expliquer la vulnérabilité de la région. Ces roches sont, en effet, favorables à des eaux acides et ne contiennent pas, ou très peu, d'éléments susceptibles de neutraliser les réactions, tels des carbonates. Dans sa synthèse sur l'impact hydrochimique de l'exploitation de carrières de roches massives en Bretagne, Vannier (1996) expose les résultats d'analyses chimiques effectuées sur différents sites (Tableau 13). Ces valeurs, sans être uniques, donnent les ordres de grandeur des concentrations des principaux éléments.

	pH	Conductivité	SO_4	Fe	Al	Mn	Zn	Cu	Ni	Pb
unité	unité pH	25°C (µS/cm)	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L
Site 1 (cornéennes briovériennes)	3.83	803	368	16.7	7	3	068	0.07	0.51	0.013
Site 2 (cornéennes briovériennes)	3.32	2054	1286	20.4	7.8	19.7	1.59	0.06	1.24	0.012
Site 3 (schistes paléozoïques)	3.34	1556	631	27.3	17.9	11.3	2.15	0.24	1.23	0.01
Site 4 (cornéennes, granites)	4.14	1578	737	10.9	19.6	7.1	1.91	0.28	1.08	0.01

Tableau 11 : concentrations en éléments dissous dans les eaux de différentes carrières en Bretagne. D'après Vannier, 1996.

5.2. METHODOLOGIE

Dans la littérature, il n'existe, à l'heure actuelle, aucune méthode validée permettant de prévoir l'impact des carrières et des mines sur la composition chimique des eaux souterraines, et ce, malgré une bonne connaissance des paramètres mis en jeu. Il existe, cependant, des « tests » servant à diagnostiquer un risque de DMA, mais ceux-ci font l'objet de polémiques. Ces tests concernent essentiellement l'analyse des roches. Ils sont de deux types :

- tests géochimiques statiques : ils sont basés sur la mesure du pH et de la conductivité d'une solution obtenue par traitement d'un échantillon de roche. Mais ces tests ne font pas l'unanimité. Ils ne prendraient pas en compte tou les paramètres,
- tests géochimiques cinétiques : ils permettent de déterminer le taux d'oxydation et le temps nécessaire à la mise en place de la production d'acide. Il est ainsi possible de prédire la vitesse de libération des métaux.

Pour plus de détails sur ces tests, on pourra consulter le site Internet « Enviromine » : www.enviromine.com, rubrique « Acid Rock Drainage ».

Malgré l'absence d'un modèle « quantitatif » d'évaluation du risque lié au drainage acide, une méthodologie « qualitative » servant à évaluer si le fonds géochimique d'un aquifère a été influencé par d'éventuelles activités extractives est ici proposée. Cette méthodologie a été réalisée à partir des informations collectées dans la littérature. Elle est basée sur l'analyse des mécanismes mis en jeu lors du drainage acide. La Figure 24 résume les étapes à suivre. Il est important de souligner que des analyses chimiques ne suffisent pas pour identifier le rôle joué par les activités extractives, et qu'il est indispensable de bien connaître les conditions hydrogéologiques du site étudié. Pour cela, il est recommandé de réaliser les tâches suivantes (Brunet, 2000) :

- relevé des niveaux piézomètriques,
- inventaire des exutoires (nombre, localisation, débit),
- inventaire des utilisations de l'eau sur le site, ainsi qu'en amont et en aval,
- mesure des débits d'étiage des rivières présentes sur le bassin versant du site,
- observation de la pluviométrie,
- mesure de la perméabilité des terrains.

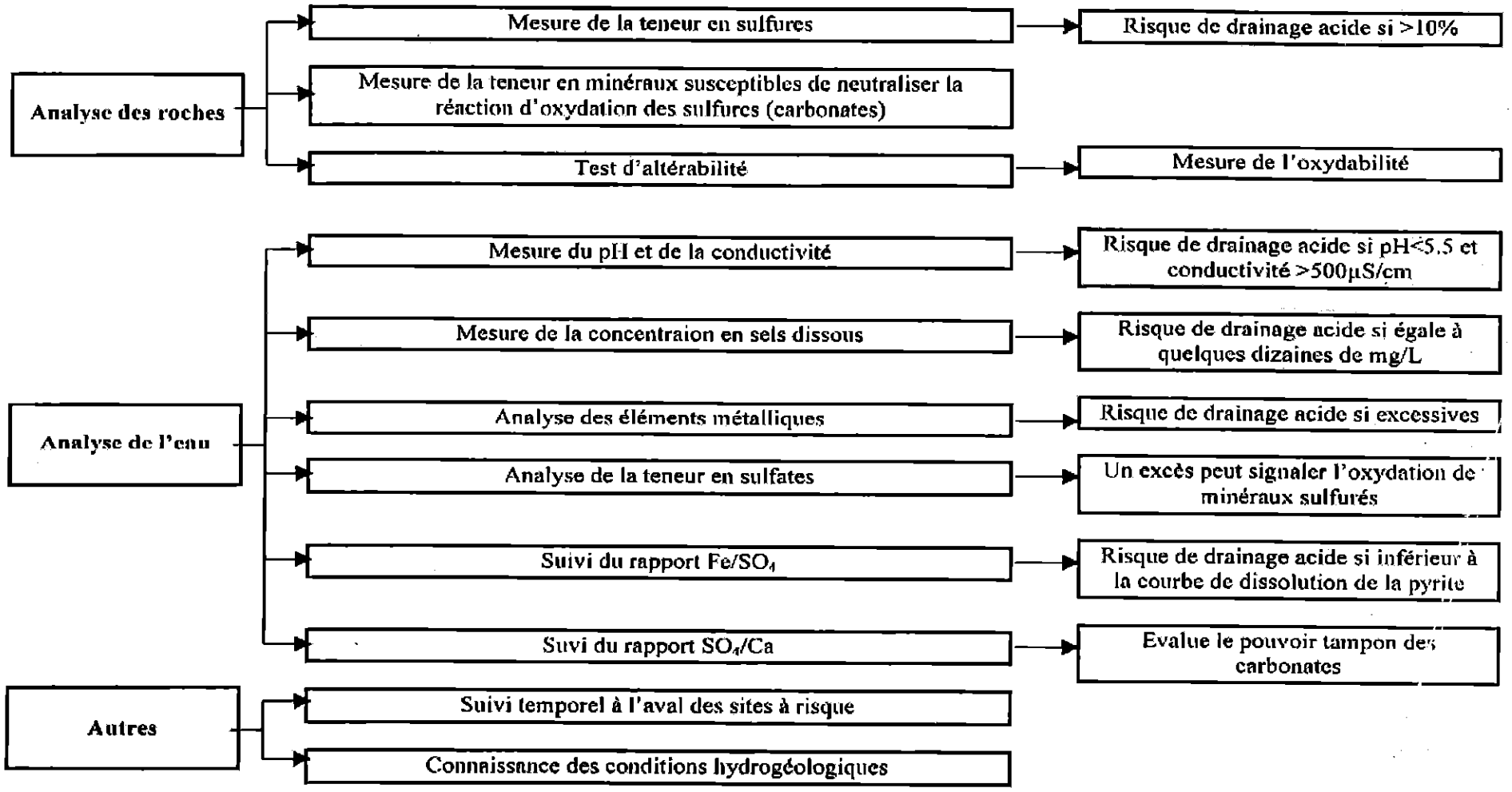


Figure 24 : méthodologie pour identifier un risque de drainage acide.

ANNEXE

Principales réactions chimiques du fer au cours du drainage acide

La réaction d'oxydation du fer inclus dans la pyrite est la principale réaction chimique qui a lieu au cours des DMA. Elle s'écrit :

$$FeS_2 + 7/2\ O_2 + H_2O \longrightarrow Fe^{2+} + 2\ SO_4^{2-} + 2\ H^+$$

Mais cette réaction varie en fonction du pH du milieu.
En milieu peu acide :

$$2\ FeS_2 + 15/2\ O_2 + 7\ H_2O \longrightarrow 2\ Fe(OH)_3 + 4\ SO_4^{2-} + 8\ H^+$$

En milieu de plus en plus acide :

$$2\ FeS_2 + 15/2\ O_2 + 3\ H_2O \longrightarrow 2\ Fe(OH)^{2+} + 4\ SO_4^{2-} + 4\ H^+$$

$$2\ FeS_2 + 15/2\ O_2 + H_2O \longrightarrow 2\ Fe^{3+} + 4\ SO_4^{2-} + 2\ H^+$$

A pH<2 :

$$2\ FeS_2 + 15/2\ O_2 + 3\ H_2O \longrightarrow 2\ Fe^{3+} + 4\ HSO_4^- + 2\ OH^-$$

Mais la réaction déterminante semble être l'oxydation du fer ferreux en fer ferrique :

$$Fe^{2+}\ 1/4\ O_2 + H^+ \longrightarrow Fe^{3+} + 1/2\ H_2O$$

Cette réaction est plus rapide à un pH proche de 5 qu'à un pH compris entre 2 et 3. Le fer ferrique produit lors de cette réaction participera alors à l'oxydation de la pyrite. On assiste là à une véritable réaction en chaîne, qui lui vaut d'être comparé à un incendie (Figure 25).

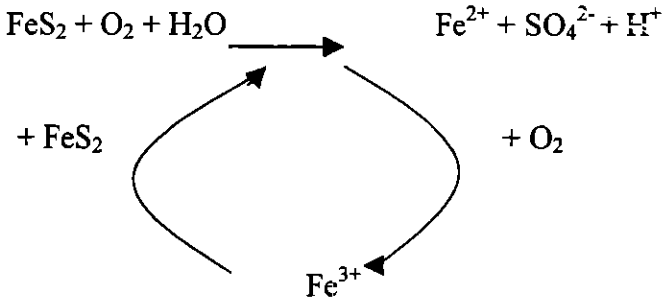


Figure 25 : réactions de régénération du fer II.

Le fer ferrique produit entraîne un autre phénomène aggravant : l'acidification du milieu et la précipitation d'hydroxyde de fer selon la réaction suivante :

$$Fe^{3+} + H_2O \longrightarrow Fe(OH)_3 + 3H^+$$

D'autres réactions faisant intervenir le fer contenu dans d'autres minéraux sulfurés ont lieu, même si elles sont secondaires. Ces réactions sont variées : oxydation, précipitation, dissolution, recristallisation (Figure 26).

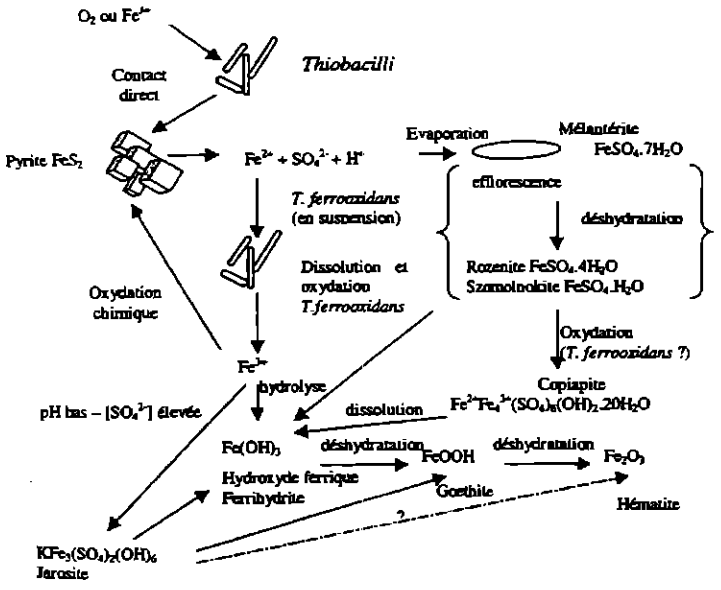


Figure 26 : schéma récapitulatif des réactions primaires et secondaires qui se déroulent au cours d'un phénomène de DMA. D'après Nordstrom (1982) dans « coal mine drainage prediction and pollution prevention in Pennsylvania ».

DOCUMENT PUBLIC

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

Volume 5 : Application de la méthodologie à des zones de test

Etude réalisée dans le cadre des opérations de Service public du BRGM 00EAU318
***Convention* BRGM/MATE 013/01**

A. Blum, L. Chery, J. Barbier, D. Baudry, E. Petelet-Giraud
avec la collaboration de
N. Ruppert, J-J. Seguin, P. Vigouroux

Août 2002
BRGM/RP-51549-FR

Mots clés : fonds géochimique, qualité des eaux souterraines, géochimie, éléments traces, éléments majeurs, Aquifère du Jurassique, Lot-et-Garonne, Dordogne, Coirons.

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

Blum A., Chery L., Barbier J., Baudry D., Petelet-Giraud E. (2002) – Contribution à la caractérisation des états de référence géochimique des eaux souterraines. Outils et méthodologie. Rapport final, Rapport BRGM RP-51549-FR, 5 volumes.

© BRGM, 2002, ce document ne peut être reproduit en totalité ou en partie sans l'autorisation expresse du Ministère de l'Ecologie et du Développement Durable, Direction de l'Eau et du BRGM.

Sommaire

1. Le massif des Coirons 9
1.1. Contexte géologique et hydrogéologique 9
1.1.1. Contexte géologique 9
1.1.2. Contexte hydrogéologique 13
1.2. Le choix du massif des Coirons 16
1.3. Résultats et application de la méthodologie 17
1.3.1. Les données 17
1.3.2. Analyse des éléments majeurs 20
1.3.3. Analyse des éléments mineurs 30
1.3.4. Identification des processus (analyse des isotopes du strontium) 34
1.3.5. Compléments sur l'origine des eaux dans le Massif des Coirons 38
1.4. Synthèse sur le fonds géochimique des eaux du Massif des Coirons 43
2. Aquifère du Jurassique moyen et supérieur en Lot & Garonne et Dordogne 45
2.1. Contexte géologique et hydrogéologique 45
2.1.1. Contexte géologique 45
2.1.2. Contexte hydrogéologique 45
2.2. Le choix de l'aquifère du Jurassique 51
2.3. Résultats et applications de la méthodologie 51
2.3.1. Les données 51
2.3.2. Analyse des éléments majeurs 55
2.3.3. Analyse des éléments mineurs 63
2.3.4. Identification des processus 67
2.3.5. Compléments sur l'origine des eaux 78
2.4. Synthèse sur le fonds géochimique de l'aquifère du Jurassique moyen et supérieur 90
3. Conclusions 94

Annexe 1 : Résultats des analyses chimiques et isotopiques

Annexe 2 : Données de la base SISE-EAUX, Massif des Coirons

Annexe 3 : Présentation des modèles de correction de l'activité initiale pour le calcul de l'âge par le carbone-14

Table des illustrations

Figures

Figure 1 : Contexte géologique des Coirons. 10
Figure 2 : Essai d'interprétation structurale du plateau des Coirons. D'après Naud (1971). 11
Figure 3 : les trois types de sources des Coirons. D'après Naud (1971) et Grillot (1971) dans Boissin (1975). 15
Figure 4 : étapes de la méthodologie consacrées à l' étude des éléments majeurs dans les sources de l'aquifère basaltique des Coirons. 21
Figure 5 : diagramme de Piper de dix sources du Massif des Coirons. 26
Figure 6 : relation chlorure - sodium dans le Massif des Coirons. 28
Figure 7 : relation sulfate – chlorure dans les sources du Massif des Coirons. 29
Figure 8 : relation nitrate – chlorure dans des sources du Massif des Coirons. 29
Figure 9 : étape de la méthodologie consacrée à l'analyse des éléments mineurs dans le Massif des Coirons. 31
Figure 10 : diagramme $^{87}Sr/^{86}Sr$ versus 1/Sr dans les sources des Coirons. 35
Figure 11 : diagramme $^{87}Sr/^{86}Sr$ versus Ca dans les sources des Coirons. 37
Figure 12 : Diagramme $\delta^{2}H(H_2O)$ versus $\delta^{18}O(H_2O)$ dans les sources des Coirons. ..39
Figure 13 : relation altitude - $\delta^{18}O(H_2O)$ dans les eaux des Coirons. 41
Figure 14 : corrélation tritium versus ^{18}O dans les sources des Coirons. 42
Figure 15 : relation tritium versus sodium dans les sources des Coirons. 42
Figure 16 : contexte géologique de l'aquifère du Jurassique moyen et supérieur en Lot-et-Garonne et localisation des points de prélèvements. 46
Figure 17 : coupe géologique schématique SW-NE dans le département de la Dordogne. D'après Mauroux et Platel, 2001. 47
Figure 18 : coupe géologique schématique SW-NE dans le département de la Dordogne. D'après Mauroux et Platel, 2001. 48
Figure 19 : carte piézométrique schématique de la nappe du Jurassique moyen et supérieur en 1996. D'après Mauroux et Platel, 2001. 49
Figure 20 : étape de la méthodologie consacrée à l'analyse des éléments majeurs dans l'aquifère du Jurassique. 56
Figure 21 : diagramme de Piper de 16 points d'eau de l'aquifère du Jurassique moyen et supérieur en Lot-et-Garonne et Dordogne. 58
Figure 22 : évolution des teneurs en sodium, calcium, sulfate, et chlorure en fonction de l'écoulement dans l'aquifère du Jurassique. 59
Figure 23 : évolution de la teneur en nitrate dans l'aquifère du Jurassique en fonction de la distance par rapport à la zone de recharge potentielle. 60
Figure 24 : relation chlorure – sodium dans l'aquifère du Jurassique. 61
Figure 25 : relation chlorure –sodium dans l'aquifère du Jurassique (hors domaine minéralisé). 61
Figure 26 : relation nitrate – chlorure dans l'aquifère du Jurassique. 62
Figure 27 : relation sulfate – chlorure dans l'aquifère du Jurassique moyen et supérieur (hors domaine minéralisé). 63

Figure 28 : étapes de la méthodologie consacrées à l'analyse des éléments mineurs.....64
Figure 29 : évolution de la teneur en fluor en fonction de l'écoulement dans l'aquifère du Jurassique. 65
Figure 30 : évolution du potentiel d'oxydoréduction en fonction de la distance d'écoulement dans le Jurassique. 68
Figure 31 : évolution de la teneur en oxygène dissous en fonction de la distance d'écoulement dans l'aquifère du Jurassique.....69
Figure 32 : évolution de la teneur en fer en fonction de la distance d'écoulement dans l'aquifère du Jurassique.....70
Figure 33 : diagramme$\delta^{34}S$ (SO_4) versus $\delta^{18}O$ (SO_4) dans l'aquifère du Jurassique..73
Figure 34 : diagramme teneur en sulfate versus $\delta^{34}S$ (SO_4) dans l'aquifère du Jurassique. 73
Figure 35 : diagramme $^{87}Sr/^{86}Sr$ versus 1/Sr dans les eaux du Jurassique moyen et supérieur. 77
Figure 36 : : diagramme $^{87}Sr/^{86}Sr$ versus Na dans les eaux du Jurassique moyen et supérieur. 78
Figure 37 : Diagramme $\delta^{2}H(H_2O)$ versus $\delta^{18}O(H_2O)$.....79
Figure 38 : Diagramme tritium versus $\delta^{18}O(H_2O)$ dans le Jurassique. 82

Tableaux

Tableau 1 : moyennes calculées sur différents paramètres à partir des données de la DDASS dans six des sources échantillonnées.....18
Tableau 2 : moyennes des teneurs calculées sur différents paramètres à partir des données de la DDASS dans une cinquantaine de source. 18
Tableau 3 : composition chimique des ruisseaux du Lavézon et du Vernet. D'après Meybeck (1984). 19
Tableau 4 : sources sélectionnées pour l'échantillonnage (novembre 2001).....19
Tableau 5 : paramètres physico-chimiques mesurés dans 10 sources du Massif des Coirons. Novembre 2001. 22
Tableau 6 : teneurs (en mg/L) en éléments majeurs dans 10 sources du Massif des Coirons. 23
Tableau 7 : moyennes et écart-types des paramètres physico-chimiques de 10 sources des Coirons. Novembre 2001. 24
Tableau 8 : moyennes et écart-types (en mg/L) des concentrations en éléments majeurs dans 10 sources du Massif des Coirons.....25
Tableau 9 : teneurs en éléments mineurs dans dix sources du Massif des Coirons. Novembre 2001. 32
Tableau 10 : synthèse du fonds géochimique de l'aquifère basaltique des Coirons.....44
Tableau 11 : points d'eau échantillonnés en novembre 2001. 54
Tableau 12 : moyenne et écart-types des teneurs en éléments majeurs dans l'aquifère du Jurassique. 57

Introduction

Après avoir réalisé une étude bibliographique et statistique sur les niveaux de référence géochimiques dans les eaux souterraines, il est apparu nécessaire d'appliquer sur des cas réels la méthodologie proposée. Deux systèmes aquifères ont donc été retenus : le Massif des Coirons, et l'aquifère du Jurassique moyen et supérieur en Lot-et-Garonne et en Dordogne.

La plateau des Coirons est un petit plateau basaltique situé au Sud de Privas. Il est composé de plusieurs coulées reposant sur un substratum sédimentaire (marnes et calcaires du Jurassique et du Crétacé). Ce site a été choisi pour tester la méthodologie pour différentes raisons. Il s'agit tout d'abord d'un aquifère basaltique. Or, comme l'a montré la synthèse sur le fonds géochimique en éléments mineurs (volume 3), les connaissances sur la composition chimique des eaux souterraines en contexte volcanique sont limitées. Il s'agit pourtant de ressources importantes pour certaines régions. L'eau est souvent de bonne qualité, mais des occurrences significatives, d'origine naturelle, en éléments toxiques ou indésirables sont toutefois possibles. Le Massif des Coirons constitue d'autre part un ensemble bien délimité où les pressions anthropiques sont faibles voire nulles. Enfin, l'existence de différents types d'émergences (à la fois entre les coulées, sous les coulées, et dans le substratum calcaire), permet d'aborder les circulations d'eau au sein du massif.

L'aquifère du Jurassique moyen et supérieur est un aquifère calcaire localement karstifié. Il affleure au Nord dans la région de Périgueux et à l'Est en bordure des Causses du Quercy. Il s'enfonce ensuite progressivement vers le sud et devient rapidement captif. Dans la région d'Agen, il se situe environs entre 400 et 700 mètres de profondeur. Au sud de la Garonne, il existe un domaine minéralisé. Cette nappe a été principalement sélectionnée pour sa grande extension, son passage nappe libre – nappe captive, et son domaine minéralisé. Le fonds géochimique de cet aquifère est, en outre, encore mal connu, alors que son exploitation s'intensifie.

Dans le volume suivant, chacun des deux sites sera étudié en respectant les étapes de la méthodologie proposée. A l'issue de chaque partie, un résumé tentant de décrire le fonds géochimique de chaque aquifère sera proposé.

1. Le massif des Coirons

Avant d'étudier le fonds géochimique des eaux du plateau des Coirons, un résumé du contexte géologique et hydrogéologique du massif est nécessaire. Il sera suivi de la justification du choix de l'aquifère des Coirons en tant que zone de test.

1.1. CONTEXTE GEOLOGIQUE ET HYDROGEOLOGIQUE

Trois thèses ont été entièrement consacrées au massif des Coirons :
- Naud (1971) et Grillot (1971) qui abordent la géologie et l'hydrogéologie du plateau dans sa partie orientale et occidentale respectivement. Ces travaux serviront de référence à l'ensemble de l'étude.
- Frain de la Gaulayrie (1973) : cette thèse axée sur le volcanisme du massif apporte de précieux renseignements géologiques.

1.1.1. Contexte géologique

Géographie

Le massif des Coirons (ou du Coiron) est un petit plateau basaltique d'environ 18 km de long sur 11 km de large situé au sud de Privas dans le département de l'Ardèche (Figure 1). Son altitude moyenne est d'environ 700 mètres avec un point culminant à 1017 mètres (crête de Blandine au NW du massif). Il est bordé à l'Est par la vallée du Rhône et à l'Ouest par une zone faillée marquant les contreforts du Massif Central.

D'un point de vue morphologique, le plateau des Coirons se distingue par l'existence de nombreuses digitations. L'érosion par les rivières est à l'origine de ces indentations.

Le massif des Coirons est une région peu habitée et peu exploitée. Seuls quelques élevages dispersés peuvent être signalés.

Géologie du substratum

Le plateau des Coirons repose sur des terrains secondaires allant du Trias au Nord-Ouest au Crétacé inférieur à l'Est (Figure 2) :

- Le Trias : il est peu abondant et ne supporte que quelques coulées d'âge Miocène qui, dissociées du plateau principal, ne seront pas prises en compte dans cette étude.
- Le Crétacé inférieur : il représente à lui seul la quasi-totalité du substratum du plateau. Il est essentiellement constitué par les marnes valanginiennes et les marnes et calcaires marneux de l'Hauterivien.

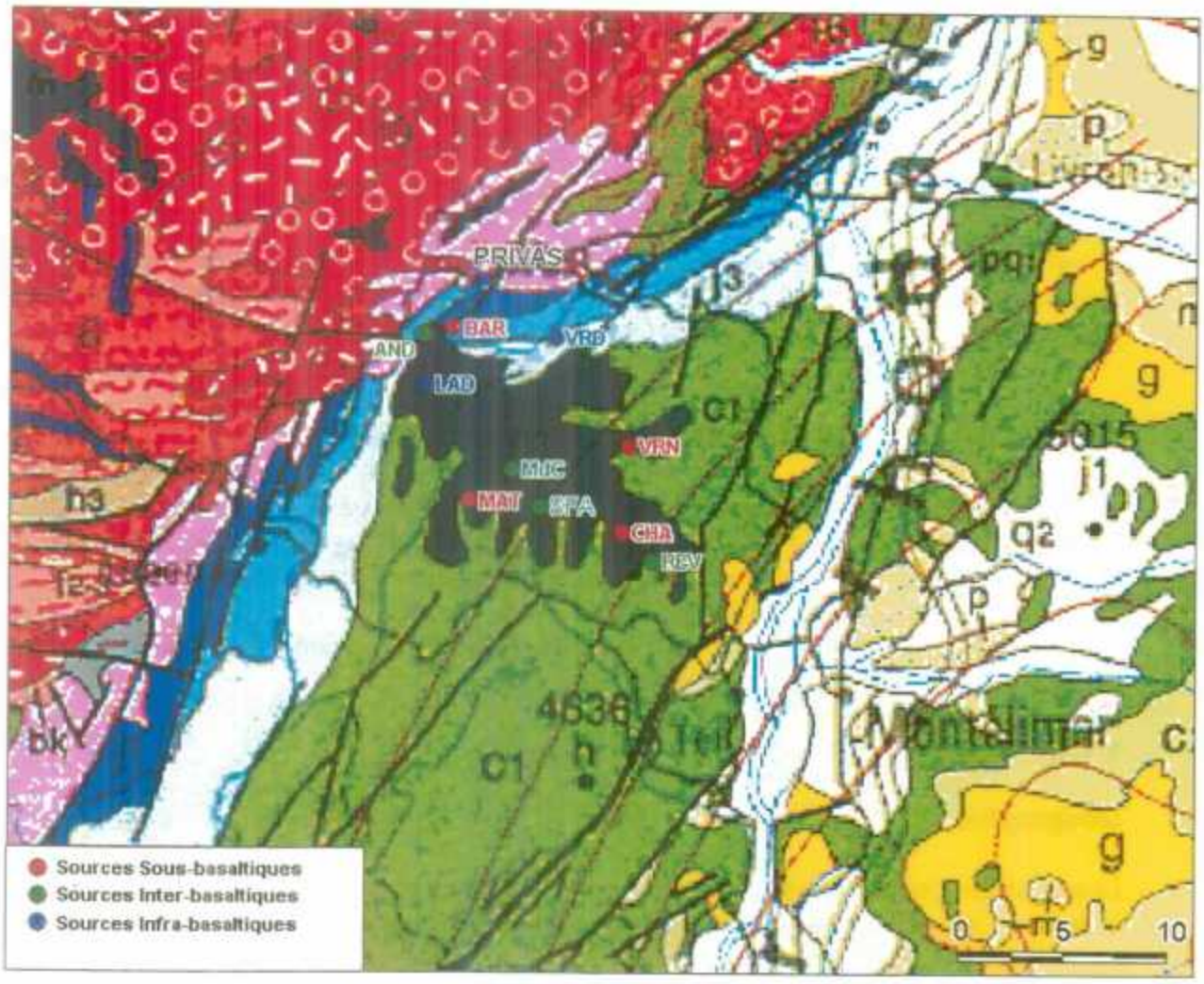
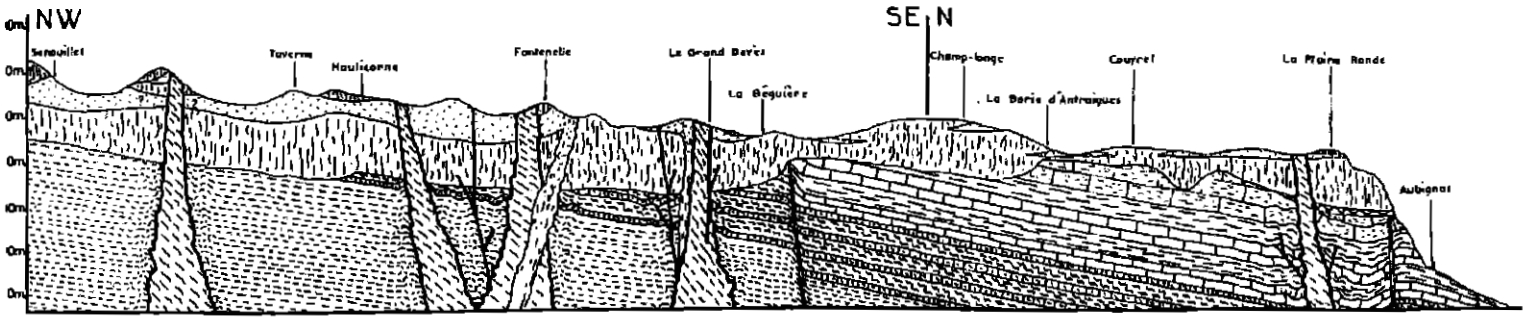
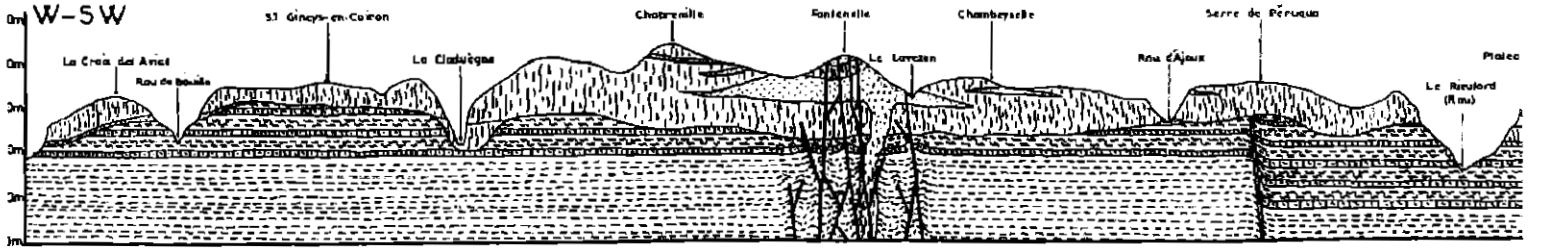


Figure 1 : Contexte géologique des Coirons.



N°1 : Coupe longitudinale.



N°2 : Coupe transversale.

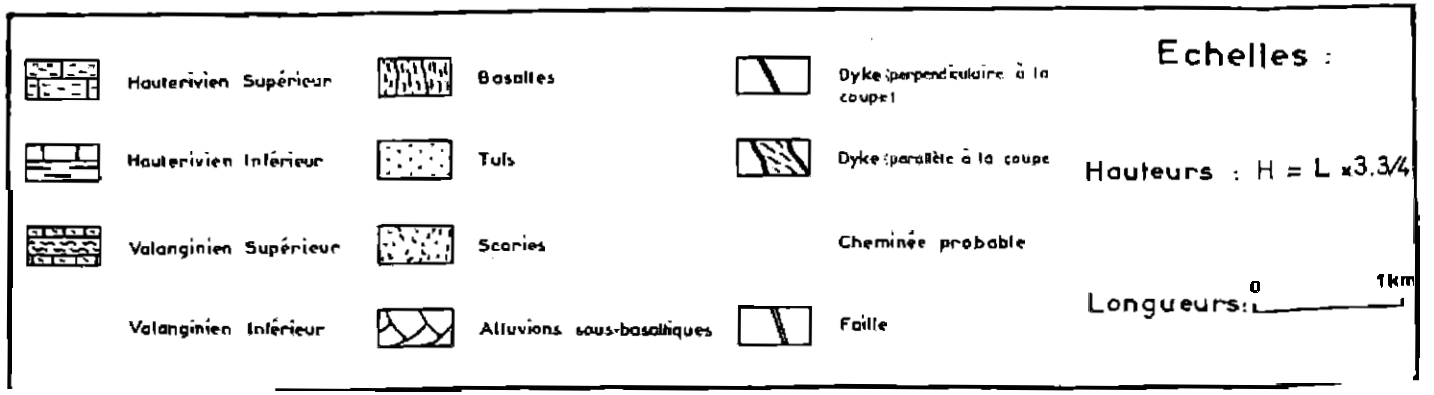


Figure 2 : Essai d'interprétation structurale du plateau des Coirons. D'après Naud (1971).

- Le Jurassique : il borde le plateau au Nord et au Nord-Ouest. Les séries en contact avec les coulées sont des calcaires massifs du Kimméridgien et du Tithonique.

Les basaltes ne reposent pas toujours directement sur leur substratum marneux. Des formation alluviales, volcanosédimentaires (tufs), ou encore des couches rouges s'intercalent parfois entre le substratum et les coulées.

Géologie des formations volcaniques

Les coulées s'empilent horizontalement, parfois de façon monotone, parfois séparées par de minces couches sédimentaires ou volcanosédimentaires. D'un point de vue hydrogéologique, ces intercalations jouent un rôle important puisqu'elles peuvent générer des sources. Nous y reviendrons dans le paragraphe suivant.

A ces coulées massives qui constituent l'essentiel du massif viennent s'ajouter un certains nombre de filons basaltiques, de dykes, et de necks (rocher de Sceautres par exemple).

Age du volcanisme

L'édition la plus récente de la carte géologique du secteur des Coirons (feuille de Privas, 1/80 000, 3ème édition) date de 1967. La chronologie utilisée pour expliquer les différentes phases du volcanisme des Coirons est basée sur d'anciens travaux (Grangeon, 1960) qui ont depuis été revus et corrigés, en particulier par Naud (1971) et Frain de la Gaulayrie (1973). Une nouvelle version, tenant compte de ces travaux, devrait paraître (travaux de J. Dagain, BRGM).

Mais quels que soient les auteurs, tous les travaux montrent que les phases volcaniques se succèdent du Miocène à une période indéterminée mais post-villafranchienne. La fin du volcanisme est en effet difficile à identifier avec précision. D'après Frain de la Gaulayrie (1973), le seul indice intéressant pour dater les derniers épisodes volcaniques serait la présence d'alluvions villafranchiennes entre certaines coulées supérieures (secteur de Mirabel par exemple). Ces observations permettent d'affirmer, sans plus de précision, que les derniers épanchements sont post-villafranchiens. L'auteur affirme également que c'est au Pliocène que se sont épanchés la plupart des basaltes qui constituent le massif.

Type du volcanisme

D'après Frain de la Gaulayrie (1973), le volcanisme des Coirons est de type mixte. Il combine à la fois des éruptions fissurales et des épisodes stromboliens.

Le volcanisme de type fissural est largement prédominant et a produit de grandes coulées basaltiques. Celles-ci se sont principalement épanchées depuis une zone faillée orientée selon un axe NW-SE . Les épisodes stromboliens sont plus rares et localisés.

Eléments pétrographiques

Dans sa thèse, Frain de la Gaulayrie décrit les basaltes des Coirons comme une série de type alcalin à tendance sodique. Cette série est peu différenciée et va d'une ankaratrite (basanite riche en pyroxène) à une doréite avec pour les termes intermédiaires des basanites à néphéline, des basanitoïdes, et des basaltes alcalins. Ces termes intermédiaires sont les plus abondants parmi les roches massives.

1.1.2. Contexte hydrogéologique

En première approximation, le plateau des Coirons peut être assimilé à un vaste impluvium reposant sur les formations imperméables du Valanginien et de l'Hauterivien. Il se caractérise par l'émergence de nombreuses sources, généralement de faible débit (< 1 L/s à quelques L/s pour les plus fortes). La plupart de ces sources sont localisées en bordure du massif.

Rôle hydrogéologique des principales unités géologiques

Trois types de formations jouent un rôle hydrogéologique important : les basaltes, les projections volcaniques, et les intercalations argileuses ou couches rouges.

Les basaltes produits par le volcanisme de type fissural sont prédominants. Dans ces basaltes, Naud (1971) distingue 2 types de perméabilité :
- une perméabilité « en grand » ou perméabilité de fissures dont le rôle hydrogéologique est majeur. Elle est liée à l'abondance des basaltes compacts,
- une perméabilité « en petit » liée à la structure microscopique de certains basaltes (basaltes microfissurés localisés en surface, et basaltes vacuolaires). Ce type de perméabilité est relativement secondaire et joue un rôle très localisé.

Les projections volcaniques produites par le volcanisme strombolien, bien que peu abondantes, ont une certaine importance hydrogéologique. Ces formations perméables s'intercalent entre les coulées et autorisent la circulation de l'eau entre les coulées.

Les couches rouges sont des niveaux argilo-volcaniques totalement imperméables qui joueront un rôle d'écran vis à vis de l'eau qui percole à travers les basaltes.

Caractéristiques hydrogéologiques

D'un point de vue hydrogéologique, le plateau des Coirons se distingue par ses sources dont Naud (1971) identifie 3 types (Figure 3), selon les relations qui s'établissent entre les unités précédemment décrites :

- Les sources inter-basaltiques : elles sont liées à la présence de couches rouges imperméables entre deux coulées.

- Les sources sous-basaltiques : elles émergent à la base du plateau entre le substratum imperméable et les basaltes. Elles sont liées :
  - soit aux couches rouges de base (source du Chai à Sceautres),
  - soit au substratum marneux imperméable (source de Matarou par exemple).

- Les sources infra-basaltiques : après avoir percolé à travers les basaltes, ces sources jaillissent dans le substratum sédimentaire perméable (calcaires du Tithonique et du Kimméridgien) au contact avec les marnes de l'Hauterivien et du Valanginien. Elles sont donc essentiellement localisées en bordure Nord du plateau (sources du Ladou et de Verdus).

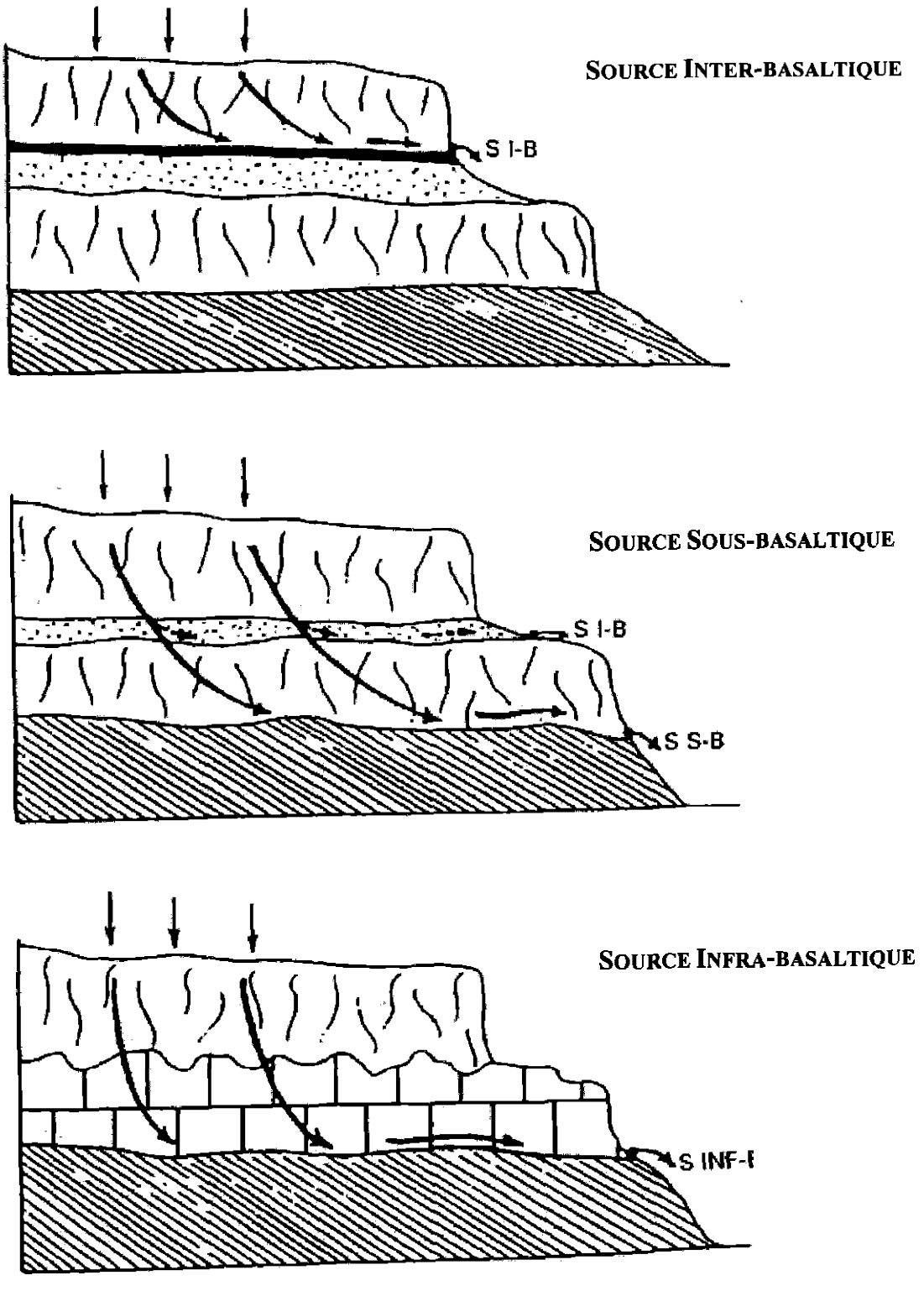


Figure 3 : les trois types de sources des Coirons. D'après Naud (1971) et Grillot (1971) dans Boissin (1975).

1.2. LE CHOIX DU MASSIF DES COIRONS

Plusieurs arguments justifient le choix du massif des Coirons pour tester la méthodologie :

➢ **Une lithologie basaltique**
Comme l'a montré la synthèse bibliographique, les connaissances sur les aquifères basaltiques sont limitées (volume 3). Cette lacune s'explique en partie par la faible exploitation de ces systèmes qui constituent pourtant une ressource en eau intéressante et souvent de bonne qualité.

➢ **Un système bien délimité et relativement homogène**
Cette condition permet, avec un minimum de prélèvements, d'assurer une bonne représentativité des résultats.

NB : dans un souci d'homogénéité, le secteur d'étude a été limité au plateau des Coirons proprement dit. Autrement dit, les coulées isolées comme celle de Gourdon au Nord-Ouest ne seront pas prises en compte.

➢ **Une région peu anthropisée**
La rareté des habitations et des activités agricoles autorise à négliger la pression anthropique.

➢ **Un minimum de données disponibles**
Les trois thèses entièrement consacrées à la géologie et/ou à l'hydrogéologie du massif des Coirons (Naud, 1971 ; Grillot, 1971 ; Frain de la Gauleyrie, 1973) fournissent de précieuses informations pour le choix des points à échantillonner et pour l'interprétation des résultats.

Ces données sont complétées par les analyses de la DDASS de l'Ardèche.

➢ **L'existence de sources nombreuses et variées**
La variété des types de sources (infra-, sous-, et inter-basaltiques) est apparue comme un critère déterminant dans la sélection du massif des Coirons. En effet, un échantillonnage sur les trois types d'émergences permet de caractériser une éventuelle variabilité verticale du faciès des eaux percolant à travers le plateau. Grâce aux sources infra-basaltiques, il est en outre possible de caractériser les relations entre le système basaltique et son substratum sédimentaire.

Enfin ces sources ont l'avantage d'être bien identifiées grâce aux travaux de Naud (1971) et de Grillot (1971).

Les deux principaux inconvénients du système des Coirons sont la mauvaise répartition des sources (le plus souvent en bordure du plateau) et l'absence de forages, type de point d'eau que la méthodologie recommande d'échantillonner. Cependant, la bonne connaissance de l'alimentation des sources permet de négliger le problème de la répartition spatiale et de considérer que les sources prélevées sont représentatives de

l'ensemble du massif. Quant au problème des forages, la variabilité verticale du type des sources permet de s'en affranchir.

1.3. RESULTATS ET APPLICATION DE LA METHODOLOGIE

1.3.1. Les données

Conformément aux recommandations de la méthodologie, l'étude des eaux souterraines du plateau des Coirons a débuté par le recueil des données existantes et l'acquisition de nouvelles données complémentaires.

Recueil des données préexistantes

Ces données sont à la fois bibliographiques et numériques.

- Les données bibliographiques : comme nous l'avons déjà évoqué, trois thèses sont consacrées à la géologie et/ou à l'hydrogéologie du massif des Coirons :
  - Naud (1971), Contribution à l'étude géologique et hydrogéologique du Massif des Coirons (Partie Orientale).
  - Grillot (1971), Contribution à l'étude géologique et hydrogéologique du Massif des Coirons (Partie Occidentale).
  - Frain de la Gauleyrie (1973), Le volcanisme du Massif du Coiron.

On citera également la thèse de Adam (1979) sur la composition chimique des eaux souterraines du département de l'Ardèche, bien que les analyses qui y sont présentées soient essentiellement axées sur les éléments majeurs.

Des recherches dans la BSS ont d'autre part permis de disposer d'un certain nombre de rapports d'hydrogéologues agréés.

Enfin, différentes cartes ont été consultées :
- Elmi *et al.* (1996), Carte géologique de la France à 1/50 000, feuille de Aubenas,
- Carte géologique de la France à 1/80 000, feuille de Privas (1967),
- Boissin (1975), Carte hydrogéologique des Cévennes et du bas Vivarais et de la vallée du Rhône entre Pont-Saint-Esprit et La Voulte, carte à 1/200 000,
- Bornand *et al.* (1977), Carte pédologique de la France à 1/100 000, feuille de Privas,
- Carte hydrogéologique du Massif des Coirons au 1/25 000, publiée par le C.E.R.H. à partir des travaux de Naud et de Grillot.

- Les données numériques : un certain nombre d'analyses chimiques nous ont été fournies par la DDASS de l'Ardèche et l'AERMC (extraction d'un fichier issu de la base SISE-EAUX). Les données ainsi collectées ont l'avantage de fournir des analyses sur plusieurs années et sur plusieurs mois au sein d'une même année hydrologique. Le Tableau 1 présente les moyennes des concentrations en éléments majeurs mesurées dans l'eau de six des sources échantillonnées pour cette étude. Les

analyses détaillées de ces source figurent dans l'annexe 1. Le Tableau 2 contient les moyennes des teneurs relevées dans l'ensemble des sources surveillées par la DDASS.

Ces données sont malheureusement souvent incomplètes. Il est ainsi fréquent que pour une analyse, les concentrations obtenues pour certains paramètres soient manquantes. Les moyennes calculées doivent donc être considérées avec la plus grande précaution. Ces données ont en outre été recueillies dans l'objectif de contrôler l'état sanitaire des eaux destinées à la consommation humaine. Elles présentent donc quelques lacunes par rapport aux objectifs de la présente étude et n'auraient pas suffit à approcher les caractéristiques chimiques des eaux des Coirons dans leur ensemble. Dans le choix des points, il est en particulier apparu nécessaire de sélectionner des sources à la fois bien réparties dans l'espace mais aussi des trois types définis par Naud. Il existe d'autre part un manque de données sur les éléments traces. Enfin, l'acquisition de données isotopiques s'est avérée être un élément potentiellement intéressant pour une meilleure caractérisation des circulations d'eau dans le massif.

Source	*nb éch.*	pH	Cond. 25°C	O2	Ca	Mg	Na	K	Cl	SO_4	NO_3	HCO_3	SiO_2
			µS/cm	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L
Reviscon	2	6,71	109,5										
Verdus	8 à 17	7,52	116,9	9,8	13,8	3,7	5,8	1,3	2,2	4,9	3,3	137,2	24,7
Matarou	4	6,83	97,8										
Ladou	4 à 19	7,23	136,8	8,4	20,0	3,3	4,8	0,9	1,4	4,6	2,3	105,3	29,9
Barbeirol	5 à 42	7,03	112,5	9,0	7,4	2,7	7,6	2,5	2,4	5,3	1,3	61,0	27,5
Chai	8	7,23	101,6										

Tableau 1 : moyennes calculées sur différents paramètres à partir des données de la DDASS dans six des sources échantillonnées.

	pH	Cond. 25°C	O2	Ca	Mg	Na	K	Cl	SO_4	NO_3	HCO_3	SiO_2
		µS/cm	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L
Moyenne	7.26	193.84	10.23	32.44	5.63	4.95	1.23	7.40	9.76	2.50	93.89	23.15
Nb éch.	414	488	29	57	57	57	57	65	258	410	36	57

Tableau 2 : moyennes des teneurs calculées sur différents paramètres à partir des données de la DDASS dans une cinquantaine de source.

- Données sur la composition chimique des pluies : des analyses chimiques ont été réalisées par Meybeck (1984) dans les ruisseaux du Vernet et du Lavézon en tête de bassin (Tableau 3). A défaut de données précises sur les pluies du secteur, ces analyses pourront être utilisées pour connaître la composition chimique moyenne

des pluies qui alimentent le plateau. Elles pourront être comparées aux résultats des analyses.

	Lavézon	*Vernet*
Cl (mg/L)	2.2	2.2
SO_4 (mg/L)	4.1	7.8
Na (mg/L)	5.6	4.1
Mg (mg/L)	3.66	4.81
Ca (mg/L)	9.7	9.84

Tableau 3 : composition chimique des ruisseaux du Lavézon et du Vernet. D'après Meybeck (1984).

Acquisition de données nouvelles

Les données recueillies étant insuffisantes pour caractériser de façon précise le fonds géochimique des eaux du Massif des Coirons, une campagne de prélèvement portant sur dix sources (Tableau 4) a été organisée en novembre 2001, c'est à dire en période d'étiage afin de minimiser les effets de dilution par les pluies.

N° BSS	*Commune*	*Date prélèv.*	*Lieu-dit*	*Abréviation*	*Lambert II étendu*		*Z (m)*	*Type*
					X (m)	*Y (m)*		
08416X0039/HY	ST-ETIENNE-DE-BOULOGNE	29/10/2001	ANDIGE	AND	771134	1969328	870	Inter-B.
08416X0053/HY	ST-LAURENT-SOUS-COIRON	30/10/2001	LADOU	LAD	771163	1966883	670	Infra-B.
08417X0012/HY	ST-PRIEST	29/10/2001	BARBEIROL	BAR	772535	1969650	680	Sous-B.
08417X0015/HY	FREYSSENET	29/10/2001	VERDUS	VRD	777532	1969162	420	Infra-B.
08417X0025/HY	BERZEME	02/11/2001	MOULIN DE CHANCOLANT (SOUS-AIROLLE)	MdC	775392	1962766	580	Inter-B.
08418X0017/HY	ST-PIERRE-LA-ROCHE	31/10/2001	VERNET	VRN	781154	1963913	520	Sous-B.
08653X0009/HY	ST-GINEIS-EN-COIRON	30/10/2001	MATAROU	MAT	773356	1961212	560	Sous-B.
08654X0003/HY	AUBIGNAS	31/10/2001	REVISCON NOUVELLE	REV	782298	1958272	550	Inter-B.
08654X0005/HY	SCEAUTRES	30/10/2001	CHAI	CHA	780766	1959665	570	Sous-B.
08653X0021/S	SAINT-GINEIS-EN-COIRON	31/10/2001	SOUS-FAUGERES	SFA	776712	1961275	600	Inter-B.

Tableau 4 : sources sélectionnées pour l'échantillonnage (novembre 2001).

Les paramètres analysés sur ces sources sont les suivants :
- éléments majeurs,
- éléments mineurs,

- isotopes stables de la molécule d'eau (^{2}H,^{18}O), rapport $^{87}Sr/^{86}Sr$, tritium ^{3}H. Ces analyses s'inscrivent dans le volet de la méthodologie consacré aux processus.

Les résultats bruts de ces analyses sont reportés dans l'annexe 2 du présent volume (volume 5).

1.3.2. Analyse des éléments majeurs

Conformément à la méthodologie, l'analyse des éléments majeurs se fait en trois étapes :

- analyse prédictive des éléments susceptibles d'être présents,
- analyse des données collectées,
- comparaison entre l'approche prédictive et l'analyse des données afin d'identifier d'éventuels apports anthropiques.

Approche prédictive

Etant donné le contexte lithologique du Massif des Coirons (aquifère basaltique sur un substratum sédimentaire), il est possible, en se reportant à la synthèse des connaissances sur les teneurs de référence en éléments majeurs, de prévoir les caractéristiques suivantes :

- une faible minéralisation dans l'ensemble des sources (en particulier inter- et sous-basaltiques),
- la présence significative des éléments Na, SiO_2, et Ca dans les sources inter- et sous-basaltiques,
- un enrichissement en ions Ca et HCO_3 des eaux des sources infra-basaltiques,

Autrement dit, on peut s'attendre à observer une différence de faciès chimique entre les sources inter- et sous-basaltiques et les sources infra-basaltiques marquées par les interactions avec le substratum calcaire.

Il est également possible de prédire l'ordre de grandeur des concentrations en éléments majeurs dans les sources des Coirons à partir des teneurs mesurées dans les pluies. En l'absence de données précises sur ces dernières, il est possible d'utiliser des analyses réalisées sur des petits ruisseaux (Meybeck, 1984 ; Tableau 3). On peut alors estimer que ces valeurs sont représentatives de l'ordre de grandeur des concentrations en éléments majeurs dans les sources du plateau.

Enfin, étant donné la rareté des activités humaines sur le plateau, il ne faut pas s'attendre à observer une augmentation des teneurs en sulfates, en nitrates, ou encore en chlorures. Il est en particulier prévisible que les teneurs en nitrates n'excèdent pas 10 mg/L.

L'ensemble de ces étapes est résumé sur la Figure 4.

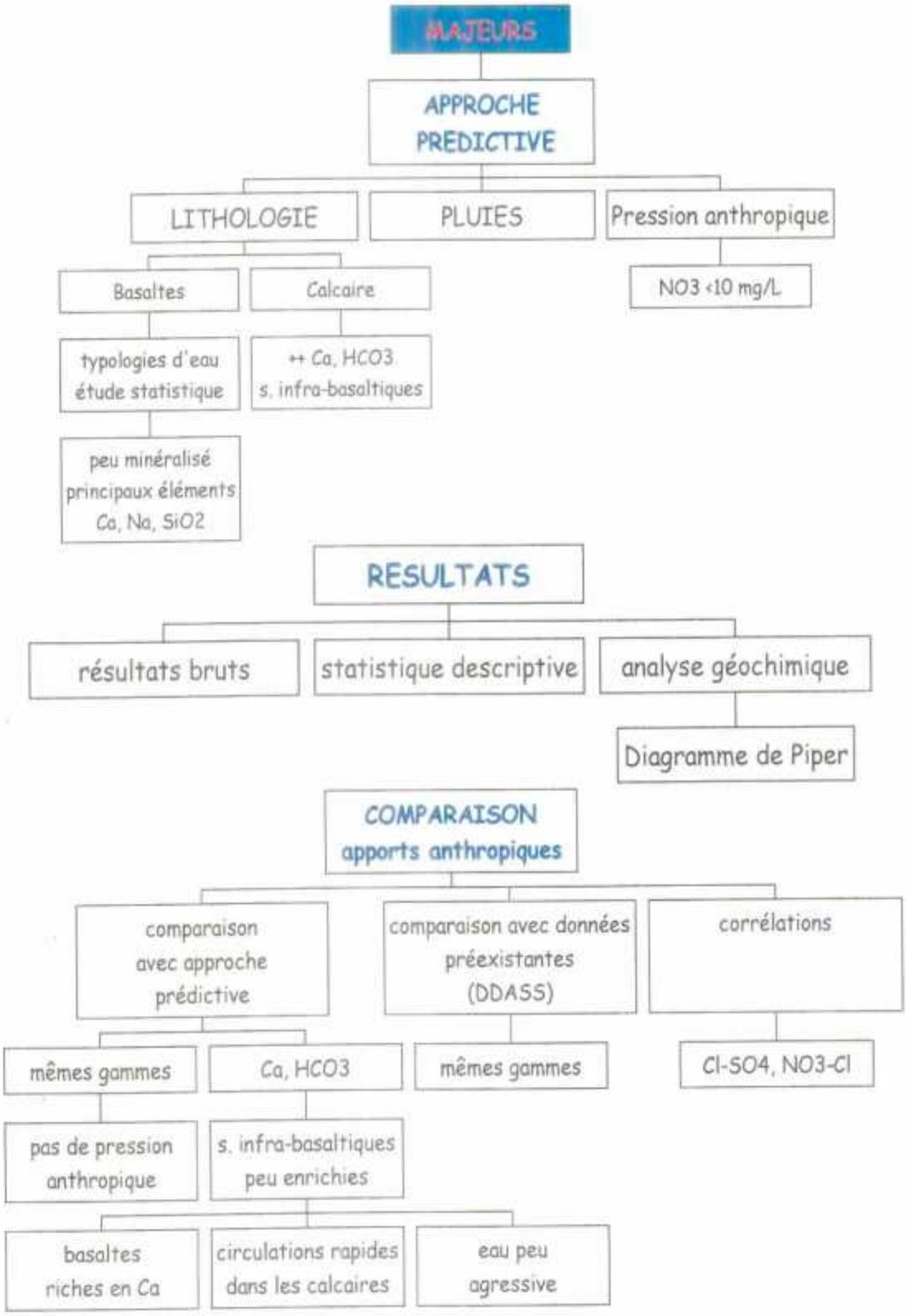


Figure 4 : étapes de la méthodologie consacrées à l' étude des éléments majeurs dans les sources de l'aquifère basaltique des Coirons.

Analyse des données collectées

Résultats bruts

Les données disponibles pour étudier le massif des Coirons sont d'une part celles de la DDASS (cf. annexe 1 du volume 5), et d'autres part celles acquises pour la présente étude lors de la campagne d'échantillonnage de novembre 2001. Les résultats de cette campagne pour les paramètres physico-chimiques et les éléments majeurs sont présentés dans les tableaux suivants (Tableau 5, Tableau 6). Les résultats complets figurent dans l'annexe 1 de ce volume 5.

Source	N° BSS	Date prélèv	Type	pH	Temp.	Eh	Cond. 25 °C	O_2 dissous	alc.
					°C	mV	µS/cm	mg/L	meq/L
ANDIGE	08416X0039/HY	29/10/2001	Inter-basaltique	6.9	8.5	102	106.6	ND	1.36
MOULIN DE CHANCOLANT	08417X0025/HY	02/11/2001	Inter-basaltique	7.28	10.2	104	89.1	ND	0.84
REVISCON NOUVELLE	08654X0003/HY	31/10/2001	Inter-basaltique	6.98	12	121	92.8	9.37	ND
SOUS-FAUGERES	08653X0021/S	31/10/2001	Inter-basaltique	6.6	10.4	139	102.1	ND	1.07
BARBEIROL	08417X0012/HY	29/10/2001	Sous-basaltique	6.88	11.9	226	77.6	9.97	1.4
VERNET	08418X0017/HY	31/10/2001	Sous-basaltique	6.95	13.1	130	108	ND	1.15
MATAROU	08653X0009/HY	31/10/2001	Sous-basaltique	6.57	11.1	101	98.3	8.21	1.21
CHAI	08654X0005/HY	30/10/2001	Sous-basaltique	7.1	11.6	128	71.8	8.81	0.84
LADOU	08416X0053/HY	30/10/2001	Infra-basaltique	6.94	11.6	110	115.5	8.03	1.47
VERDUS	08417X0015/HY	29/10/2001	Infra-basaltique	6.16	11.7	83	96.5	9.46	1.51

Tableau 5 : paramètres physico-chimiques mesurés dans 10 sources du Massif des Coirons. Novembre 2001.

Remarque : ND=Non Déterminé. Cette annotation est utilisée dans les cas où un paramètre n'a pas pu être, pour des raisons techniques, mesuré sur le terrain.

Source	N° BSS	Type source	Ca	Mg	Na	K	CO_3	HCO_3	Cl	NO_3	SO_4	SiO_2
			mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
ANDIGE	08416X0039/HY	Inter-basaltique	22.5	3.5	5.1	1	<3	86	3.1	0.9	10.2	25.9
MOULIN DE CHANCOLANT	08417X0025/HY	Inter-basaltique	12.1	5.5	4.9	1	<3	66	4.4	1.5	5.5	26.3
REVISCON NOUVELLE	08654X0003/HY	Inter-basaltique	13.9	4.6	6.2	0.8	<3	71	3.3	2.8	4.3	37.6
SOUS-FAUGERES	08653X0021/S	Inter-basaltique	15	6.7	4.4	0.5	<3	68	5.2	6.5	6.9	24
BARBEIROL	08417X0012/HY	Sous-basaltique	8.5	3.6	8.1	2.7	<3	61	2.5	<0.1	5.2	28.1
VERNET	08418X0017/HY	Sous-basaltique	14.2	5.3	7.5	1.2	<3	76	3.6	1.8	6.2	35.9
MATAROU	08653X0009/HY	Sous-basaltique	14.2	5.8	5.6	0.7	<3	78	3.5	1.4	4.4	32.9
CHAI	08654X0005/HY	Sous-basaltique	10.1	3.3	5.4	0.8	<3	53	2	0.9	3.8	39.5
LADOU	08416X0053/HY	Infra-basaltique	22.5	5	4.3	0.6	<3	96	2.4	1.3	4.8	24.5
VERDUS	08417X0015/HY	Infra-basaltique	16.4	4.3	5.6	1.2	<3	77	2.9	1.5	4.5	28.1

Tableau 6 : teneurs (en mg/L) en éléments majeurs dans 10 sources du Massif des Coirons.

Analyse statistique

➢ Les paramètres physico-chimiques :

Le Tableau 7 donne les moyennes et les écart-types des paramètres physico-chimiques mesurés au cours de la campagne de novembre 2001.

D'après ce tableau, le pH est, dans l'ensemble des sources, légèrement acide (moyenne de 6.84) et relativement homogène (écart-type de 0.32). Les eaux n'ayant drainé que les basaltes (Sous- et Inter-basaltiques) présentent sensiblement le même pH. Dans les sources infra-basaltiques, ce dernier est en revanche plus acide (6.55). Mais cette moyenne n'est réalisée qu'à partir de 2 échantillons et n'est donc pas très représentative. En outre, la valeur mesurée dans la source de Verdus semble légèrement trop basse (6.16). Les pH relevés par la DDASS dans cette source sur plusieurs années (annexe 4) se situent en effet aux alentours de 7.5.

La température est relativement homogène. Elle oscille entre 8.5 et 13.1°C avec une moyenne de 11.2°C. Aucune variation liée au type des sources n'apparaît.

Le potentiel d'oxydoréduction Eh corrigé est en moyenne égal à 124.5 mV. Il correspond donc à des conditions oxydantes. Il ne varie que très peu d'une source à l'autre, surtout si l'on exclue la source sous-basaltique de Barbeirol pour laquelle une

valeur bien supérieure aux autres sources (226 mV) a été relevée. On pourra donc considérer que les conditions d'oxydo-réduction sont homogènes sur l'ensemble du système.

La mesure de l'oxygène dissous confirme le caractère oxydant des eaux du Massif des Coirons (8.98 mg/l en moyenne). Encore une fois, ce paramètre est peu variable (écart-type de 0.76) et ne met pas en évidence de variabilité liée au type de source.

Enfin, on constate que la conductivité est pour l'ensemble des sources relativement faible (moyenne égale à 95.8 µS/cm). Les sources infra-basaltiques sont légèrement plus minéralisées (106 µS/cm), ce qui n'est pas surprenant compte tenu de leur temps de séjour plus long. En revanche, les sources sous-basaltiques ne sont pas plus minéralisées que les sources inter-basaltiques, alors que la distance parcourue par l'eau est plus grande. Ce phénomène pourrait s'expliquer par l'existence de circulations rapides à travers des fractures dont l'existence est signalée par Naud, Grillot et Frain de la Gauleyrie.

		nbr éch.	pH	Temp.	Eh	cond. 25°C	O2 (d)	alc.
				°C	mV	µS/cm	mg/L	meq/L
Toutes	***Moyenne***	10	6.84	11.2	124.5	95.8	8.98	1.21
	Ecart type		0.32	1.3	39.4	13.6	0.76	0.25
S. Inter-B	***Moyenne***	4	6.94	10.3	116.7	97.7	9.37	1.09
	Ecart type		0.28	1.4	17.2	8.1	ND	0.26
S. Sous-B.	***Moyenne***	4	6.88	11.9	146.4	88.9	9.00	1.15
	Ecart type		0.22	0.8	54.8	17.1	0.89	0.23
S. Infra-B	***Moyenne***	2	6.55	11.7	96.5	106.0	8.75	1.49
	Ecart type		0.55	0.1	19.1	13.4	1.01	0.03

Tableau 7 : moyennes et écart-types des paramètres physico-chimiques de 10 sources des Coirons. Novembre 2001.

➢ Les éléments majeurs :

Le Tableau 8 rassemble les moyennes et les écart-types calculés pour chaque élément. Il montre, comme la mesure de la conductivité, que les teneurs en éléments majeurs sont faibles, y compris dans les eaux émergeant des sources infra-basaltiques.

		nbr éch.	Ca	Mg	Na	K	HCO_3	Cl	NO_3	SO_4	SiO_2
			mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L
Toutes	*Moyenne*	10	14.9	4.8	5.7	1.1	73.2	3.3	1.9	5.6	30.3
	Ecart type		4.6	1.1	1.2	0.6	12.3	1.0	1.8	1.9	5.7
Inter-B	*Moyenne*	4	15.9	5.1	5.2	0.8	72.8	4.0	2.9	6.7	29.6
	Ecart type		4.6	1.4	0.8	0.2	9.1	1.0	2.5	2.5	4.3
Sous-B	*Moyenne*	4	11.8	4.5	6.7	1.4	67.0	2.9	1.0	4.9	33.5
	Ecart type		2.9	1.2	1.4	0.9	12.0	0.8	0.8	1.0	6.9
Infra-B	*Moyenne*	2	19.5	4.7	5.0	0.9	86.5	2.7	1.4	4.7	25.2
	Ecart type		4.3	0.5	0.9	0.4	13.4	0.4	0.1	0.2	1.0

Tableau 8 : moyennes et écart-types (en mg/L) des concentrations en éléments majeurs dans 10 sources du Massif des Coirons.

Les données obtenues peuvent être comparées aux typologies d'eau définies pour chaque lithologie par Barbier *et al.* (2001). D'après le tableau consacré aux aquifères basaltiques (*cf.* volume 1), les mesures effectuées dans les sources des Coirons sont globalement conformes à la typologie définie lors de l'étude statistique, notamment par la faible minéralisation des eaux (teneurs très basses, en particulier pour le potassium, le sodium, les chlorures, et les sulfates). On notera toutefois une légère différence à propos des éléments Ca et HCO_3. Cet écart n'est cependant pas inquiétant car, comme il avait déjà été précisé, cette typologie a été établie à partir d'un nombre restreint d'échantillons (8 au total), et s'avérait peu représentative sur le calcium notamment.

Une comparaison avec les teneurs supposées des pluies (Tableau 3), montre que les eaux du massif ressemblent globalement aux apports atmosphériques. On notera tout de même un enrichissement en calcium qui met en évidence les interactions de l'eau infiltrée avec la matrice rocheuse.

Analyse géochimique

Pour mieux définir les caractéristiques chimiques des sources du Coirons, il est possible d'utiliser un diagramme de Piper (Figure 5). La position des points dans la partie losangique du diagramme montre que les eaux du Massif des Coirons sont de type **bicarbonaté-calcique**. D'après le caractère très concentré des points, il apparaît également que le faciès chimique des eaux est relativement uniforme.

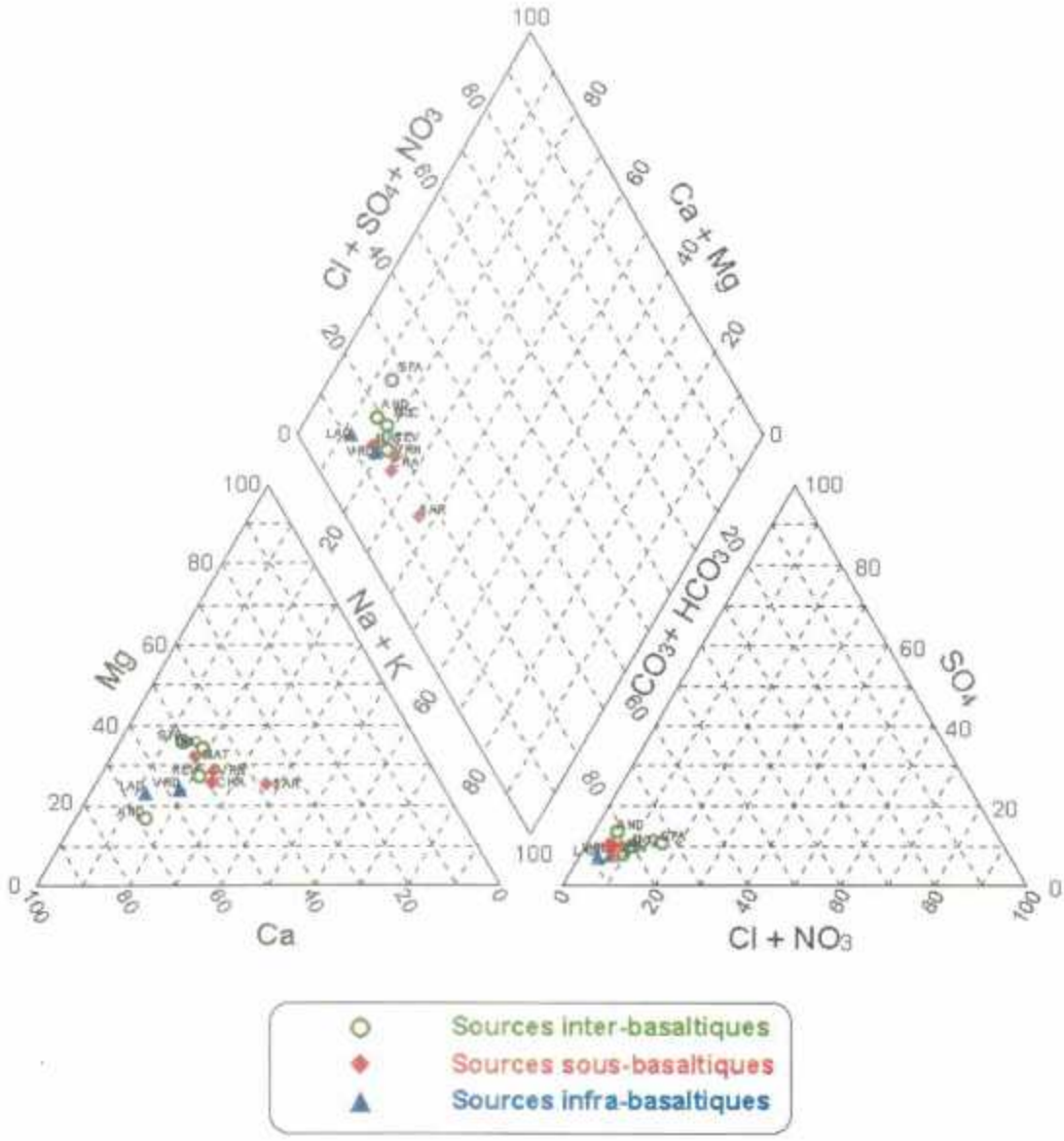


Figure 5 : diagramme de Piper de dix sources du Massif des Coirons.

Comparaison de résultats et identification des éventuels apports anthropiques

Comparaison avec l'approche prédictive

D'une façon générale, les concentrations mesurées lors de la campagne de prélèvements de novembre 2001 s'accordent relativement bien avec les teneurs estimées par l'approche prédictive.

Une analyse plus détaillée montre cependant que contrairement aux attentes, les écarts de chimisme entre les sources infra-basaltiques d'une part, et les sources inter- et sous-basaltiques d'autre part sont faibles. Cette différence est particulièrement marquée pour le calcium et les bicarbonates.

En effet, une analyse plus détaillée des deux triangles du diagramme de Piper montre que, dans le triangle Ca-Mg-(Na+K), bien que les sources infra-basaltiques soient plus proches du pôle Ca que la plupart des autres sources, la différence avec les autres sources restent assez peu marquée. La faible différence des concentrations peut trouver plusieurs origines :

- le temps de contact avec les calcaires est trop faible pour que l'eau ait le temps de se charger en calcium. Cette hypothèse est appuyée par la nature karstifiée des calcaires qui implique un écoulement rapide,
- après avoir traversé le plateau basaltique, l'eau a perdu toute agressivité et dissous difficilement la calcite contenue dans le substratum (Grillot, 1971),
- enfin, comme le rappelle Grillot (1971), les basaltes et les tufs contiennent des éléments susceptibles de libérer du calcium, limitant ainsi les différences de concentrations entre les types de sources.

La position de la source inter-basaltique d'Andige (la plus proche du pôle calcique) confirme d'ailleurs la faiblesse des écarts de concentrations en calcium entre les sources infra-basaltiques et les autres sources. D'après le rapport géologique de Combemorel (1977) le bassin d'alimentation de la source d'Andige n'est constitué que de basaltes. L'origine du calcium dans cette émergence est donc probablement liée à dissolution de minéraux des basaltes et des tufs contenant du calcium.

Dans le triangle (HCO_3+CO_3)-$(Cl+NO_3)$-SO_4, la même différence entre les sources infra-basaltiques et les autres sources apparaît. Celles-ci tendent en effet davantage vers le pôle bicarbonaté, et traduisent les échanges avec le substratum calcaire.

Comparaison avec les données de la DDASS

Les concentrations mesurées en novembre 2001 sont du même ordre de grandeur que les teneurs mesurées par la DDASS de l'Ardèche

Corrélations et identification des apports anthropiques

➢ Les nitrates :

D'après le Tableau 6, les éléments caractéristiques des apports anthropiques et en particulier les nitrates sont très peu concentrés. Les teneurs en nitrates ne révèlent pas d'apports anthropiques (NO_3< 10 mg/L). La seule teneur relativement significative a été relevée dans la source de Sous-Faugères (6.5 mg/L), et s'explique par la proximité, en amont de l'émergence, d'une ferme.

➢ Relation Cl - Na :

La Figure 6 représente la relation entre le sodium et le chlorure dans les sources des Coirons. D'une façon générale, cette figure montre que toutes les sources sont enrichies en sodium par rapport aux pluies. Cette observation met en évidence la prédominance des interactions eau - roche.

Une analyse plus détaillée montre que les sources sous-basaltiques sont plus riches en sodium que les sources inter-basaltiques. Les temps de contact eau - roche, plus longs dans le cas des sources sous-basaltiques, peuvent expliquer cet enrichissement.

Enfin, les sources infra-basaltiques sont appauvries en sodium par rapport aux sources sous-basaltiques. Ces eaux ont pourtant les temps de séjour les plus élevés. Les eaux émergeant de ces sources résultent donc d'un mélange entre des eaux ayant traversé les basaltes, riches en sodium, et des eaux d'une autre origine plus pauvres en sodium.

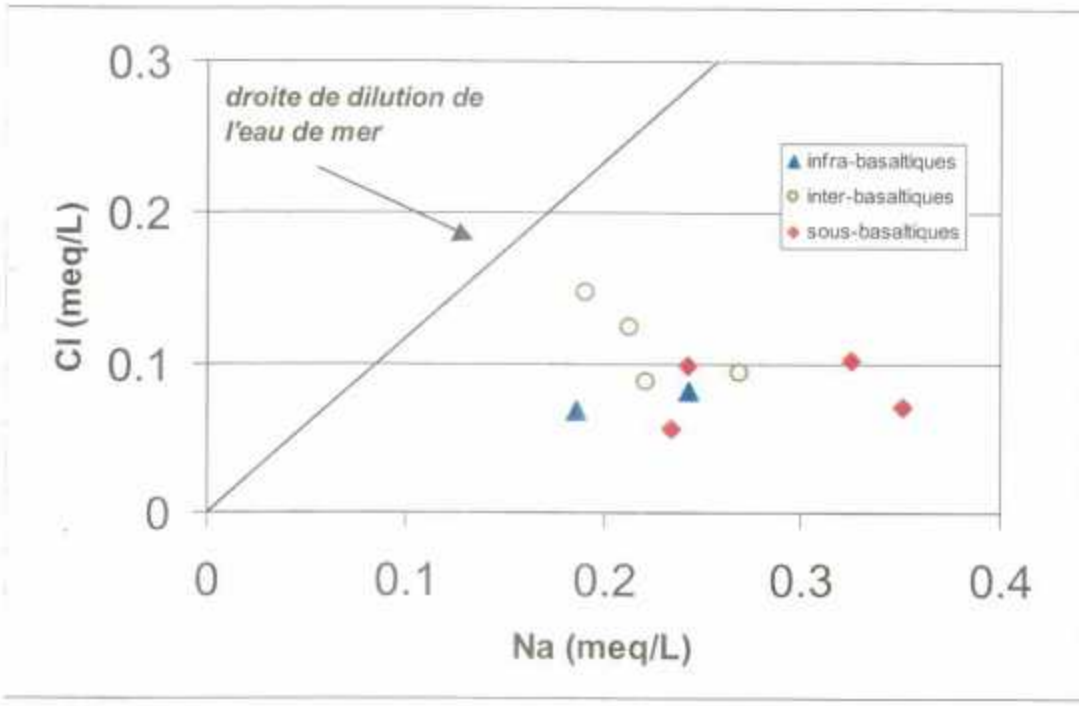


Figure 6 : relation chlorure - sodium dans le Massif des Coirons.

➢ Relations SO_4 – Cl et Cl-NO_3 :

Les figures suivantes (Figure 7, Figure 8) représentent les corrélations entre le chlorure et le sulfate d'une part, et le chlorure et le nitrate d'autre part.

Ces deux figures montrent une légère corrélation entre les paramètres. Cependant, la faiblesse des teneurs (notamment en nitrate, <10 mg/L) ne suffit pas pour conclure à

l'existence d'apports anthropiques. La corrélation entre les deux éléments marque simplement leur origine météorique commune.

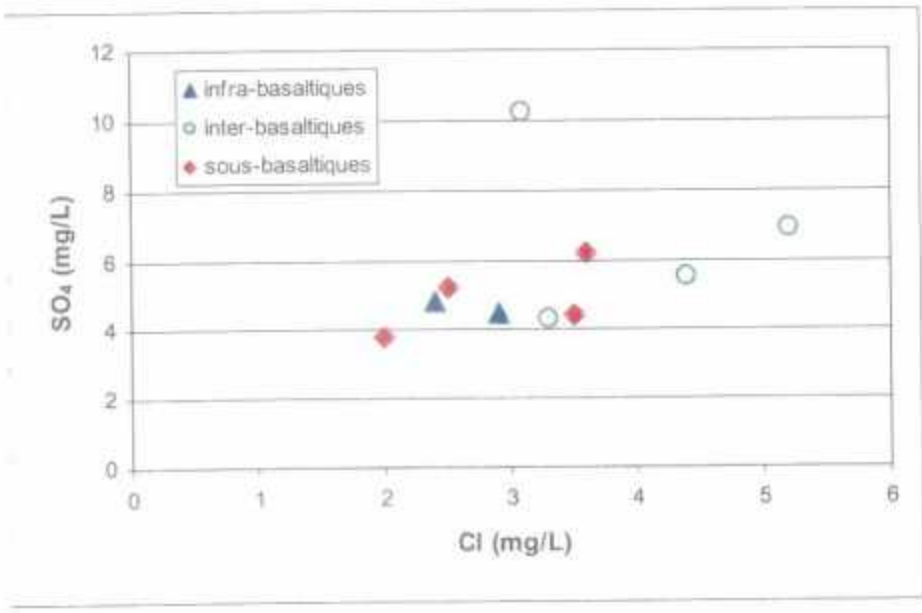


Figure 7 : relation sulfate – chlorure dans les sources du Massif des Coirons.

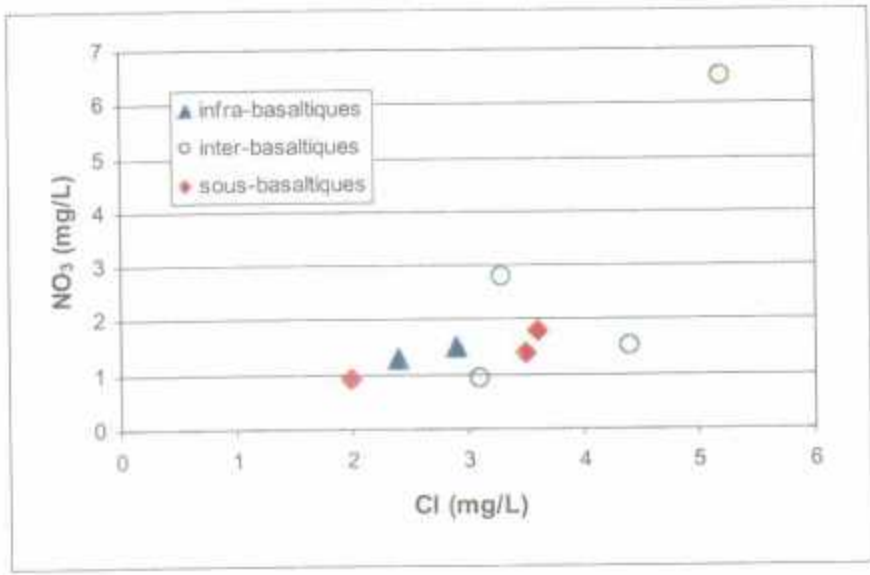


Figure 8 : relation nitrate – chlorure dans des sources du Massif des Coirons.

➢ Conclusion :

En première approximation, les eaux du Massif des Coirons sont peu minéralisées et relativement homogènes. Elles sont de type bicarbonaté-calcique.

Les sources infra-basaltiques se distinguent par un enrichissement en ions Ca^{2+} et HCO_3^- Celui-ci est cependant peu marqué d'une part à cause du faible temps de transit des eaux dans le substratum calcaire, et d'autre part à cause de la libération de calcium par lessivage des basaltes dans les sources inter-basaltiques et sous-basaltiques.

Enfin, aucun élément majeur n'a montré une quelconque pression anthropique.

1.3.3. Analyse des éléments mineurs

La Figure 9 résume les étapes de l'analyse des éléments mineurs dans le Massif des Coirons.

Approche prédictive

D'après le contexte lithologique du Massif des Coirons, il est possible de rencontrer des occurrences en Al, Ni, ou encore Fe liées aux basaltes. En revanche, les calcaires du substratum ne devraient pas constituer une source en éléments mineurs.

En considérant la rareté des pressions anthropiques (absence d'industries et de forages notamment), aucune contamination en éléments traces n'est attendue.

Analyse des résultats

Le Tableau 9 donne les concentrations en éléments mineurs mesurées lors de la campagne de prélèvements de novembre 2001.

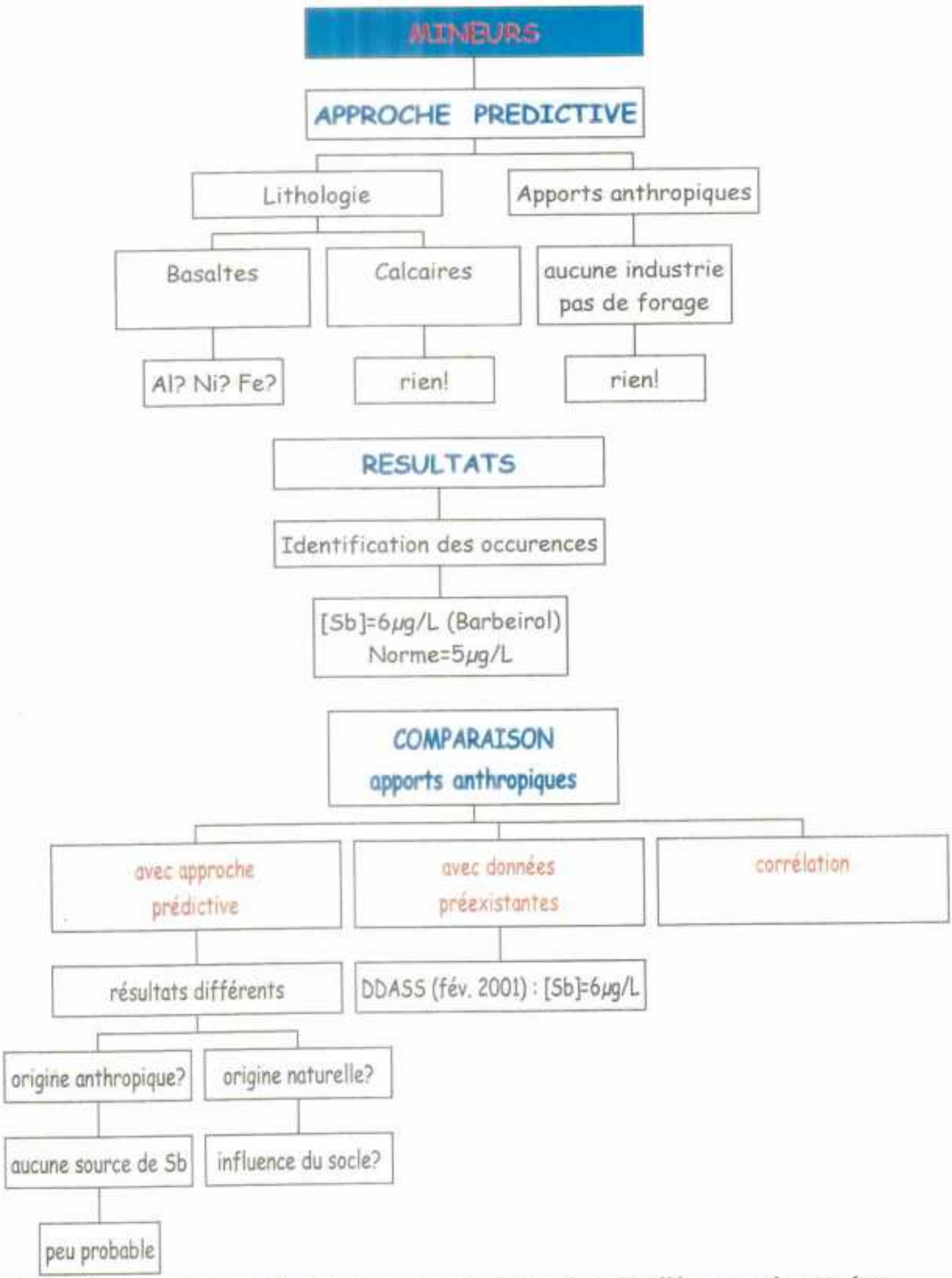


Figure 9 : étape de la méthodologie consacrée à l'analyse des éléments mineurs dans le Massif des Coirons.

Source	N° BSS	Type	F	Ag	Al	As	B	Ba	Be	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Li	Mn	Ni	Pb	Sb	Se	Sr	Zn	CN	Hg
			mg/l	µg/l	mg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	mg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	mg/l	µg/l
ANDIGE	08416X0039/HY	Inter-basaltique	<0.1	<5	<0.03	<10	<20	4	<5	<2	<2	0,1	<2	5	<0.01	<5	0,1	<2	<5	<10	117	<5	<0.05	<0.05
MOULIN DE CHANCOLANT	08417X0025/HY	Inter-basaltique	<0.1	<5	<0.03	<10	<20	1	<5	<2	<2	0,4	<2	10	<0.01	<5	0,3	<2	<5	<10	96	<5	<0.05	<0.05
REVISCON NOUVELLE	08654X0003/HY	Inter-basaltique	<0.1	<5	<0.03	<10	<20	2	<5	<2	<2	0,5	<2	8	<0.01	<5	0,3	<2	<5	<10	117	<5	<0.05	<0.05
SOUS-FAUGERES	08653X0021/S	Inter-basaltique	<0.1	<5	<0.03	<10	<20	4	<5	<2	<2	0,3	<2	10	<0.01	<5	0,2	<2	<5	<10	153	<5	<0.05	<0.05
BARBEIROL	08417X0012/HY	Sous-basaltique	<0.1	<5	<0.03	<10	<20	<1	<5	<2	<2	0,2	<2	8	<0.01	<5	0,3	<2	6	<10	13	<5	<0.05	<0.05
VERNET	08418X0017/HY	Sous-basaltique	<0.1	<5	<0.03	<10	<20	1	<5	<2	<2	0,4	<2	9	<0.01	<5	0,2	<2	<5	<10	134	<5	<0.05	<0.05
MATAROU	08653X0009/HY	Sous-basaltique	<0.1	<5	<0.03	<10	<20	8	<5	<2	<2	0,3	<2	12	<0.01	<5	0,1	<2	<5	<10	138	<5	<0.05	<0.05
CHAI	08654X0005/HY	Sous-basaltique	<0.1	<5	<0.03	<10	<20	1	<5	<2	<2	0,9	<2	8	<0.01	<5	0,2	<2	<5	<10	98	<5	<0.05	<0.05
LADOU	08416X0053/HY	Infra-basaltique	<0.1	<5	<0.03	<10	<20	8	<5	<2	<2	0,4	<2	12	<0.01	<5	0,4	3	<5	<10	93	<5	<0.05	<0.05
VERDUS	08417X0015/HY	Infra-basaltique	<0.1	<5	<0.03	<10	<20	3	<5	<2	<2	0,4	<2	6	<0.01	<5	1,1	<2	<5	<10	74	<5	<0.05	<0.05

Tableau 9 : teneurs en éléments mineurs dans dix sources du Massif des Coirons. Novembre 2001.

Dans ce tableau on ne relève que quatre éléments présents en concentrations significatives :

- 8 µg/L de baryum dans les sources du Ladou et de Matarou
- 6 µg/L d'antimoine dans la source de Barbeirol. Cette concentration est même supérieure à la valeur guide de 5 µg/L fixée par la Directive européenne de 1998 et le décret français de décembre 2001.
- 3 µg/L de plomb dans la source du Ladou. Sans dépasser les normes européenne et française (10 µg/L), cette teneur en plomb est significative.
- fer : les teneurs mesurées sont faibles mais significatives.

Comparaison des résultats

Comparaison avec les données de l'approche prédictive

Conformément aux attentes, la présence de fer est signalée. Mais les valeurs analysées restent très faibles. La présence de fer est ici naturelle et liée aux interactions avec les basaltes.

La présence de baryum n'était pas particulièrement attendue mais la teneur mesurée (8 µg/L) dans la source du Ladou n'a rien d'anormal puisqu'il n'est pas rare de trouver plus de 100 µg/L de baryum dans les eaux naturelles (cf. fascicule 3). En outre, la teneur en sulfates associée à ce point (4.8 mg/L) étant très basse, une teneur bien supérieure à 8 µg/L aurait pu être attendue. L'origine naturelle du baryum dans cette source est donc très probable.

Quant à l'antimoine, sa concentration dépasse la norme (5µg/L) bien que sa présence n'était pas prévisible. Pour identifier l'origine de l'antimoine (6 µg/L) dans la source de Barbeirol, il est tout d'abord possible de consulter les résultats de la synthèse bibliographique consacrée aux éléments mineurs (cf. volume 3). Ces résultats ont malheureusement mis en évidence une lacune des connaissances sur l'existence d'occurrences d'antimoine dans les aquifères basaltiques. Ces informations ne nous permettent donc pas de distinguer l'origine de l'antimoine dans cette source. D'autre part, en s'intéressant aux teneurs mesurées pour les autres éléments dans cette émergence, on constate qu'aucun autre indice d'anthropisation (élément majeur ou métallique) n'est significatif. Il est donc difficile d'expliquer l'origine de l'antimoine dans cette source. Les deux hypothèses possibles sont :

- soit une origine anthropique,
- soit une origine naturelle : les basaltes n'étant pas source d'antimoine, il faut envisager une influence du socle. Celui-ci a en effet pu être lessivé lors des épisodes éruptifs et certains de ses éléments constitutifs (comme l'antimoine) ont pu être charriés vers les basaltes.

Comparaison avec les données de la DDASS

D'après ces données, un prélèvement réalisé en février 2001 a fourni la même concentration en antimoine dans la source de Barbeirol (6 µg/L). Aucune analyse qui

nous permettrait de suivre l'évolution de cette anomalie n'a été réalisée les années précédentes. Il est donc difficile de conclure sur l'origine de l'antimoine dans cette source qui est soit liée à une pollution continue (peu probable étant donnée l'absence de sources de pollution), soit naturelle et alors liée à la présence de minéraux riches en antimoine. Ces minéraux ne sont pas caractéristiques des basaltes et peuvent être issus du socle (proche du massif). La teneur en sodium (8.1 mg/L c'est à dire la plus forte de toutes les sources) va d'ailleurs dans le sens d'une influence du socle.

1.3.4. Identification des processus (analyse des isotopes du strontium)

Dans le contexte des Coirons, il n'y a lieu de rencontrer ni phénomène de salinité, ni confinement (l'aquifère est libre), ni drainage acide. Il existe cependant des phénomènes de mélange dans le substratum calcaire entre les eaux qui ont percolé à travers le plateau basaltique et les eaux qui n'ont drainé que des calcaires. Les isotopes du strontium constituent un outil approprié pour caractériser les eaux des réservoirs calcaires et karstiques, et pour identifier ces mélanges.

Les rapports $^{87}Sr/^{86}Sr$ sont dans l'ensemble typiques d'eaux ayant interagi avec des basaltes (0,7032 à 0,7044). Dans un diagramme $^{87}Sr/^{86}Sr$ versus 1/Sr (Figure 10), on peut identifier 4 groupes de points :

- Un groupe riche en Sr et dont le rapport $^{87}Sr/^{86}Sr$ est faible (1) : ce groupe comprend 3 sources inter-basaltiques (Sous-Faugères, Andige, Moulin de Chancolant) et une source sous-basaltique (Matarou). Ces sources présentent les $^{87}Sr/^{86}Sr$ les plus faibles. Elles ne drainent que des coulées basaltiques et n'ont été en contact avec aucun autre substratum (sauf la source de Matarou qui émerge à la faveur d'une couche rouge). Ces sources caractérisent ainsi un pôle "basalte" pour le secteur.

- Un groupe de sources riches en Sr et dont le rapport $^{87}Sr/^{86}Sr$ est légèrement supérieur à celui du groupe précédent (2). Ce groupe comprend les sources infra-basaltiques, ainsi que la source de Reviscon (inter-basaltique) et de Vernet (sous-basaltique).
  La signature des sources infra-basaltiques (Ladou et Verdus) est ainsi comprise entre un pôle représentant les calcaires Hauterivien et Tithonique formant le substratum ($^{87}Sr/^{86}Sr$=0.70735 d'après Koepnig *et al.*, 1990) et un pôle incluant les sources typiquement basaltiques (premier groupe). Elles reflètent donc un mélange entre des eaux qui ont percolé à travers les basaltes et des eaux qui ont interagi avec les calcaires.

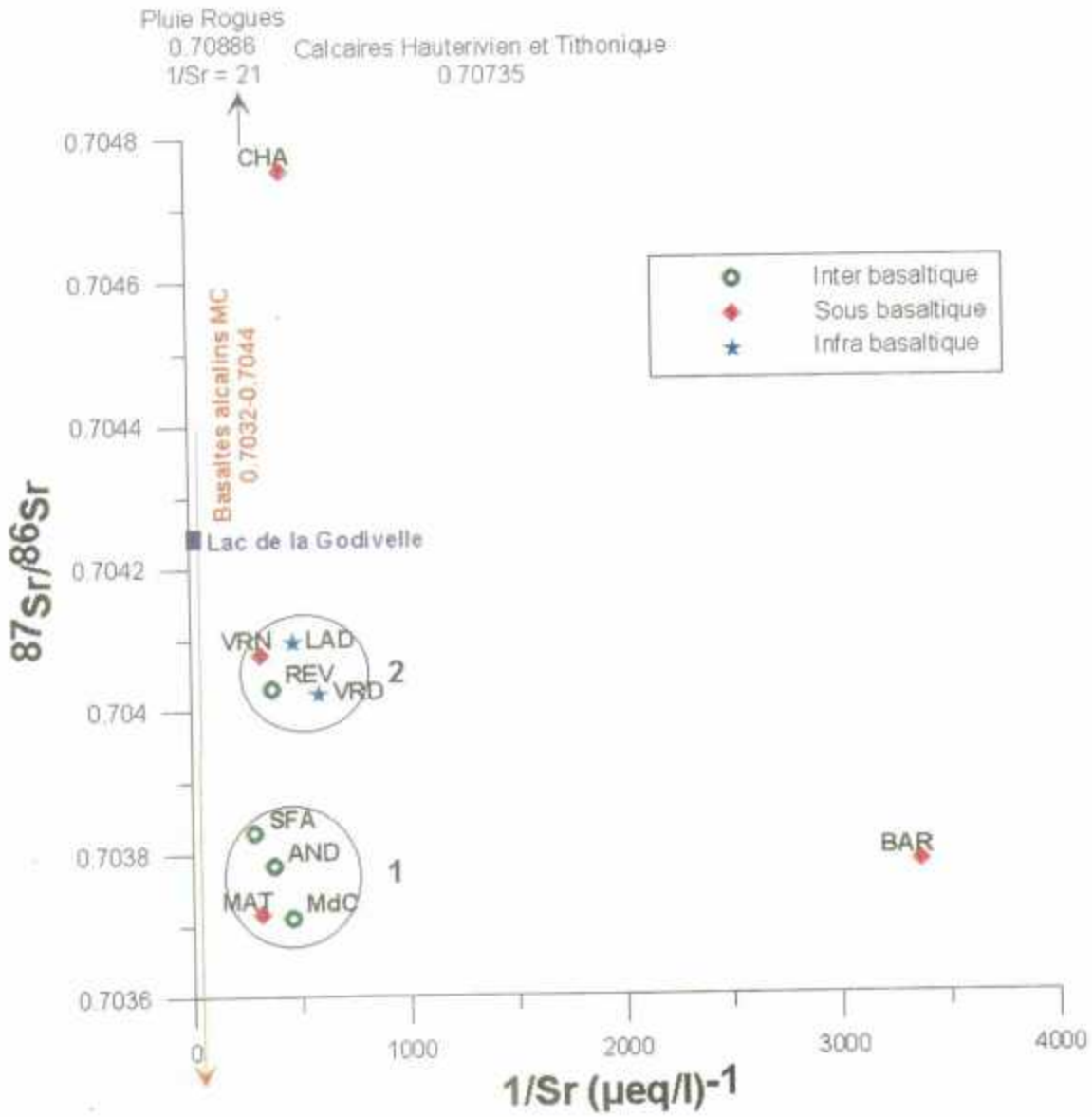


Figure 10 : diagramme $^{87}Sr/^{86}Sr$ versus 1/Sr dans les sources des Coirons.

En ce qui concerne la source de Vernet, on constate une augmentation du rapport $^{87}Sr/^{86}Sr$ par rapport aux sources du premier groupe. Celle-ci peut s'expliquer par des interactions de l'eau avec les marnes valanginiennes dont le rapport $^{87}Sr/^{86}Sr$ est supérieur à celui des basaltes. La source de Vernet est en effet une source sous-basaltique émergeant directement au contact avec le substratum calcaire contrairement aux autres sources pour lesquelles les basaltes sont isolés de celui-ci par une couche rouge.

Enfin, la source de Reviscon présente elle aussi un rapport $^{87}Sr/^{86}Sr$ supérieur à celui des autres sources inter-basaltiques. Cette différence pourrait s'expliquer par la présence, au dessus de l'émergence, d'une épaisseur de 2 mètres de terre végétale. En effet, avant d'émerger, l'eau issue des basaltes percole à travers ces 2 mètres d'horizons de sol dont les minéraux constitutifs sont ceux qui ont résisté aux processus d'altérations physico-chimiques. Ces minéraux résistants sont ceux qui présentent les rapports $^{87}Sr/^{86}Sr$ les plus élevés de la roche mère d'origine. Ainsi, lors du lessivage de ce sol, les eaux, de signature basaltique à l'origine, se chargent en Sr radiogénique ce qui conduit à une augmentation du rapport $^{87}Sr/^{86}Sr$.

- La source de Chai : cette source sous-basaltique se distingue des autres sources par une augmentation du rapport $^{87}Sr/^{86}Sr$. Celui-ci tend vers le rapport caractéristique des sédiments du Jurassique, ce qui laisse supposer une forte influence du substratum sur les eaux de cette source. Autrement dit, l'eau qui traverse le plateau basaltique ne constitue pas la seule alimentation de cette source. Il existe probablement une autre composante, plus lointaine, ayant interagi avec le substratum calcaire. L'eau qui émerge à la source de Chai est alors un mélange entre une eau de signature basaltique et une eau de signature calcaire. Cette hypothèse va dans le sens des observations réalisées par Naud (2001) qui, à partir de la faible variabilité du débit et de la température suppose l'existence d'une alimentation lointaine (rapport d'hydrogéologue agréé, 2001).

- La source de Barbeirol : cette source sous-basaltique présente un rapport $^{87}Sr/^{86}Sr$ caractéristique des sources inter- et sous-basaltiques, mais elle est très appauvrie en strontium. Il en est de même pour le calcium (Figure 11). Les faibles teneur en Ca et en Sr, ainsi que la teneur en tritium caractéristique d'une eau très récente (13 UT), pourraient s'expliquer par des circulations très rapides dans les fractures des coulées basaltiques. Cependant, d'après le diagramme Cl – Na (Figure 6), la source de Barbeirol est très enrichie en sodium par rapport à la droite de dilution de l'eau de mer. L'eau qui émerge de cette source ne peut donc pas être de l'eau de pluie ayant rapidement traversé les basaltes. En outre, elle aurait eu dans ce cas un rapport $^{87}Sr/^{86}Sr$ plus élevé et plus proche de celui de l'eau de pluie ($^{87}Sr/^{86}Sr$=0,70886 à Rogues dans Petelet, 1998). Finalement, la faible teneur en Sr de cette source dont le rapport $^{87}Sr/^{86}Sr$ est caractéristique des basaltes reste à identifier en l'état actuel des connaissances.

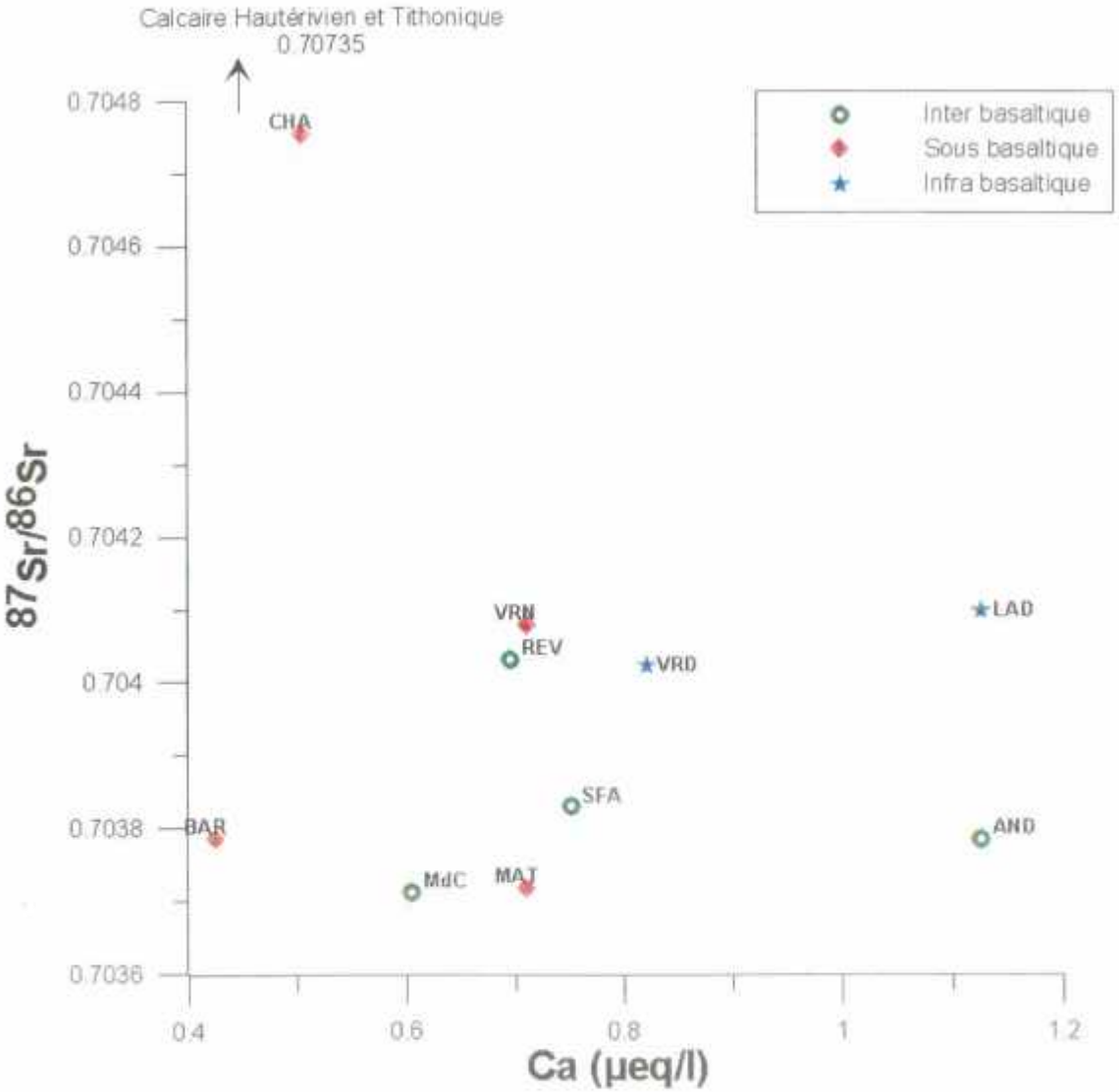


Figure 11 : diagramme $^{87}Sr/^{86}Sr$ versus Ca dans les sources des Coirons.

En conclusion, les isotopes du strontium ont permis de mieux caractériser les sources du Massif des Coirons en distinguant notamment l'influence des deux compartiments géologiques que sont les basaltes d'une part, et le substratum sédimentaire d'autre part. Les analyses chimiques (majeurs et traces) n'étaient pas suffisantes pour identifier les différences. Il a ainsi été mis en évidence que :

- pour toutes les sources, les signatures isotopiques sont typiques de basaltes alcalins, ce qui montre que l'influence des basaltes est prédominante,
- certaines sources sont toutefois influencées par les interactions avec le substratum. C'est le cas des sources infra-basaltiques et de la source sous-basaltique de Chai dont l'augmentation du rapport $^{87}Sr/^{86}Sr$ témoigne de l'influence des calcaires. L'eau qui émerge de ces sources est un mélange entre des eaux qui ont percolé à travers les basaltes et des eaux ayant interagit avec les calcaires du substratum. A Vernet, le

rapport $^{87}Sr/^{86}Sr$ traduit également des interactions avec le substratum (avec les marnes valanginiennes).

1.3.5. Compléments sur l'origine des eaux dans le Massif des Coirons

Utilisation des isotopes stables de la molécule d'eau

La fonction entrée sur la zone d'étude n'est pas connue. On s'appuiera sur des données dans le secteur d'Avignon, et des données obtenues sur le Massif Central. En effet, de par le positionnement géographique de la zone d'étude, il paraît vraisemblable de rechercher une origine des masses d'air à la fois par des origines atlantiques et par le couloir rhodanien.

Les points représentatifs des sources échantillonnées sont représentés dans un diagramme $\delta^2H(H_2O)$ *versus* $\delta^{18}O(H_2O)$ (Figure 12). Dans ce diagramme, nous avons également figuré :

- la droite moyenne mondiale des précipitations d'origine océanique (Craig, 1961), d'équation $\delta^2H = 8\delta^{18}O + 10$, réajustée récemment par Rozanski et al. (1993) avec $\delta^2H = 8\delta^{18}O + 10.8$,
- la droite établie à l'échelle du Massif Central à partir de 105 sources superficielles, d'équation $\delta^2H = 8\delta^{18}O + 13.1$ (Fouillac et al., 1991),
- la droite établie par Celle (2000) pour les précipitations sur le pourtour méditerranéen occidental, d'équation $\delta^2H = 8\delta^{18}O + 13.7$. A Avignon, la valeur de 16.2 pour l'excès en deutérium a été obtenue par Freslon (1980) sur 8 averses.

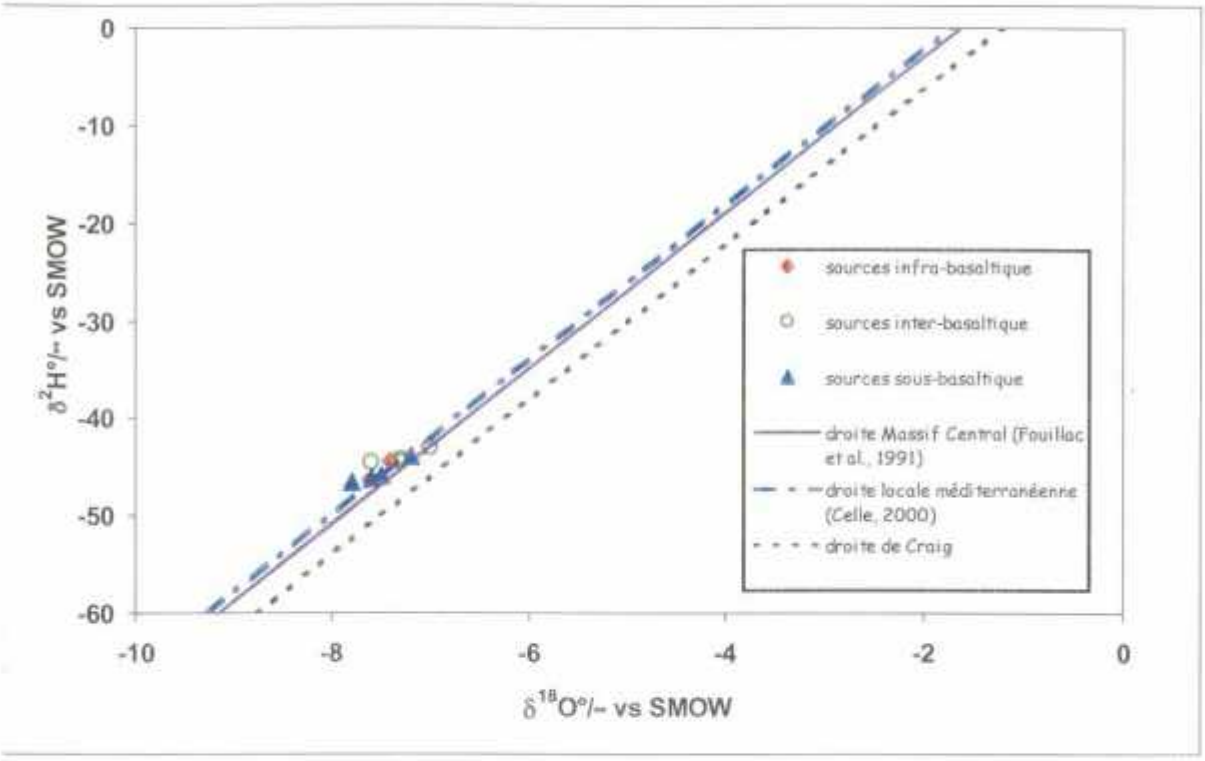
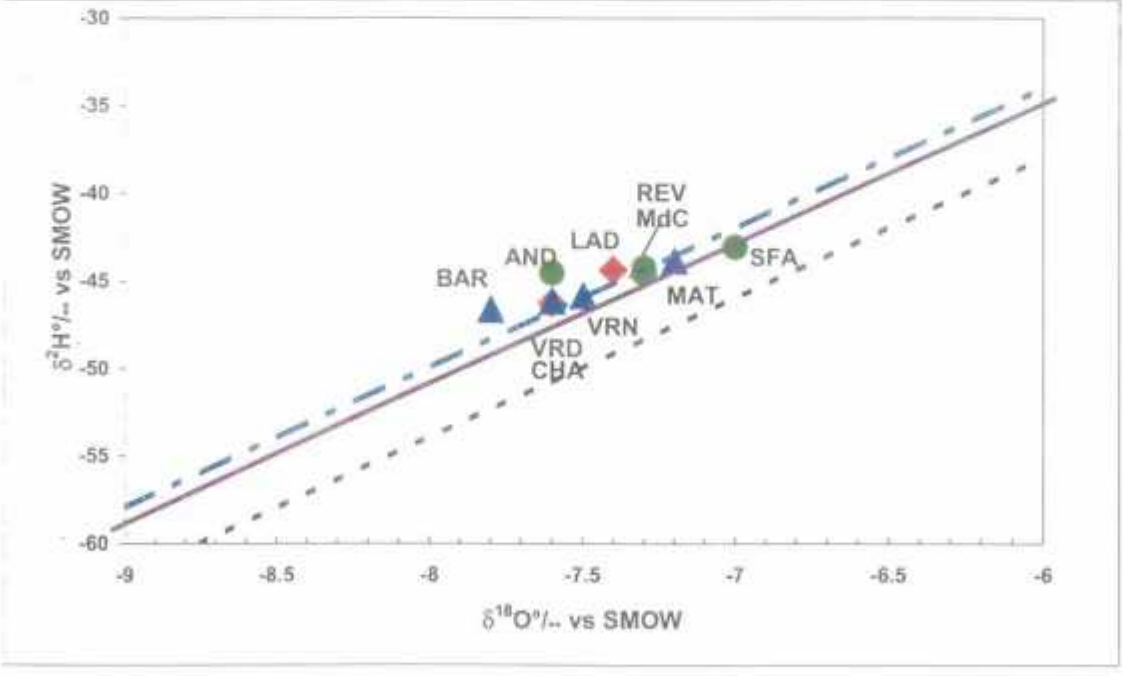


Figure 12 : Diagramme $\delta^2H(H_2O)$ versus $\delta^{18}O(H_2O)$ dans les sources des Coirons.



Zoom. Diagramme $\delta^2H(H_2O)$ versus $\delta^{18}O(H_2O)$ dans les sources des Coirons.

Les points représentatifs des eaux échantillonnées sur le massif des Coirons s'alignent le long de la droite locale des précipitations définie pour le pourtour méditerranéen, définie par Celle (2000), et de celle définie pour les précipitations sur l'ensemble du

Massif Central et donc témoignent d'une origine des masses d'air à la fois de type atlantique et de type méditerranéen.

Ainsi, la composition isotopique des sources de Coirons semble très proche de la composition isotopique de la fonction d'entrée sur la zone d'étude. L'origine des eaux est météorique, avec une influence de masses d'air à la fois atlantique et méditerranéenne. La composition isotopique de l'eau n'a pas été modifiée lors de la circulation en profondeur. Il n'y a pas eu échange entre l'oxygène des eaux d'infiltration et l'oxygène des minéraux des roches traversées au cours du transfert, ni mélange avec d'autres fluides.

La distinction de composition entre les sources infra-basaltiques, sous-basaltiques et inter-basaltiques est difficile à établir. On peut cependant remarquer que la composition isotopique des sources sous-basaltiques apparaît légèrement plus appauvrie en isotopes lourds par rapport aux autres, mais la distinction n'est pas très importante.

La composition isotopique des eaux météoriques est reliée à des paramètres géographiques ou paléogéographiques : latitude, altitude, saison, période climatique (cas d'eaux anciennes précipitées sous un climat qui n'a plus cours actuellement, exemple des eaux héritées des périodes plus froides).

Dans notre cas d'étude, aucun appauvrissement, qui pourrait suggérer un effet paléoclimatique, n'est observé par rapport au signal d'entrée. Ceci est confirmé par la présence de tritium dans ces sources qui témoigne de leur caractère récent.

Plus l'altitude est élevée, plus l'appauvrissement en isotopes lourds est marqué.

C'est ce qu'on observe ici dans la massif des Coirons ; l'appauvrissement est lié à une température plus froide au moment de la recharge, et donc lié à une altitude de cette recharge plus élevée.

La connaissance du gradient local de variation de teneurs en isotopes lourds (oxygène 18 et deutérium) avec l'altitude est essentielle aux interprétations hydrogéologiques et principalement pour estimer l'altitude isotopique de recharge.

Les sources échantillonnées à différentes altitudes peuvent permettre d'estimer le gradient altitudinal local. Dans un diagramme altitude *versus* $\delta^{18}O(H_2O)$ (Figure 13), une corrélation se dessine et on peut calculer un gradient de 0.2 ‰ par 100m, gradient classiquement rencontré en France sur les massifs alpins, pyrénéens :

-0.14 à -0.25 ‰ par 100m pour le Mont-Ventoux (Lastennet, 1994),
-0.29 ‰ par 100m pour le massif du Baget (Eberentz, 1975).

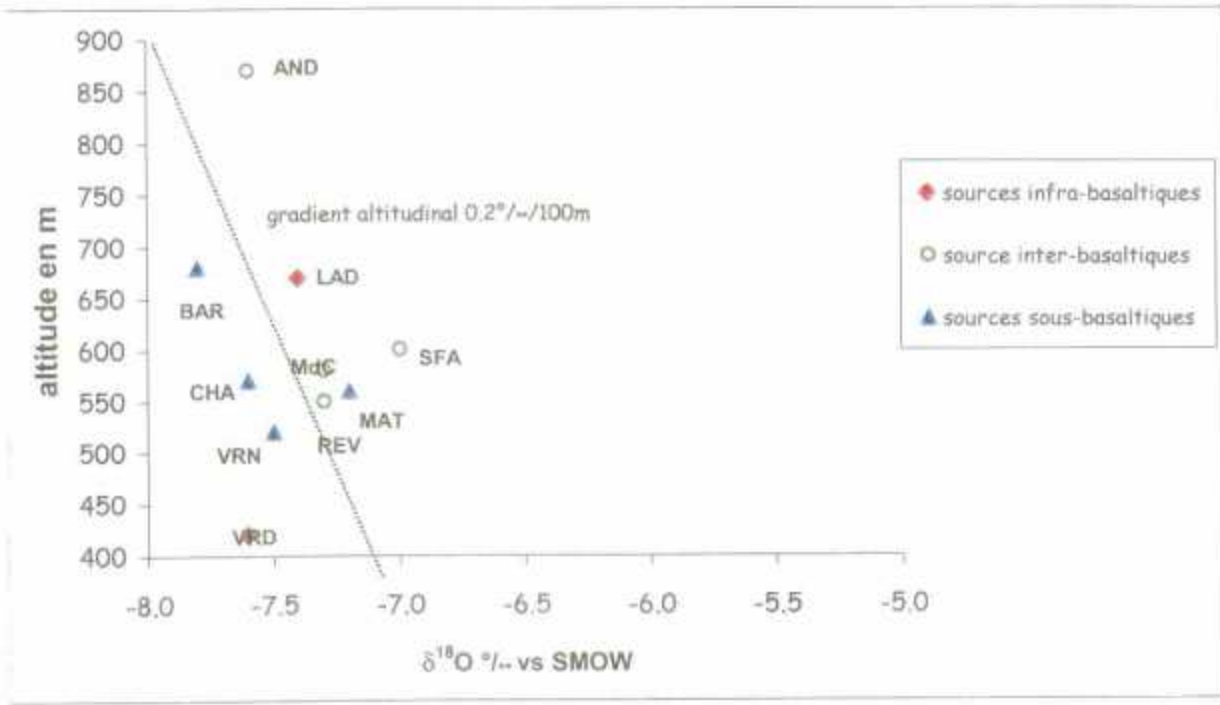


Figure 13 : relation altitude - $\delta^{18}O(H_2O)$ dans les eaux des Coirons.

Ainsi, on peut approcher l'aire de recharge pour une source donnée en connaissant sa composition isotopique. Les sources s'infiltrent directement sur le massif. Quelques problèmes se posent pour la source de Verdus. La zone d'émergence de cette source témoigne déjà peut-être d'un transfert souterrain. Ce cas a déjà été mis en évidence par l'analyse des isotopes du strontium.

Age des eaux

Les eaux des sources des Coirons présentent toutes des teneurs en tritium non négligeables comprises entre 7 et 15 UT avec une précision de ± 2 UT :

- de 9 à 13 UT pour les sources infra- basaltiques,
- de 9 à 15 UT pour les inter- basaltiques,
- de 7 à 13 UT pour le sources sous-basaltiques.

Il est difficile de distinguer la teneur en tritium pour chaque type de sources. Dans un diagramme ^3H *versus* $\delta^{18}O(H_2O)$, aucune corrélation n'est observée (Figure 14). Dans un diagramme ^3H *versus* teneur en sodium, on observe une légère corrélation pour les sources sous-basaltiques, où l'augmentation en sodium semble corrélée à une augmentation de la teneur en tritium (Figure 15).

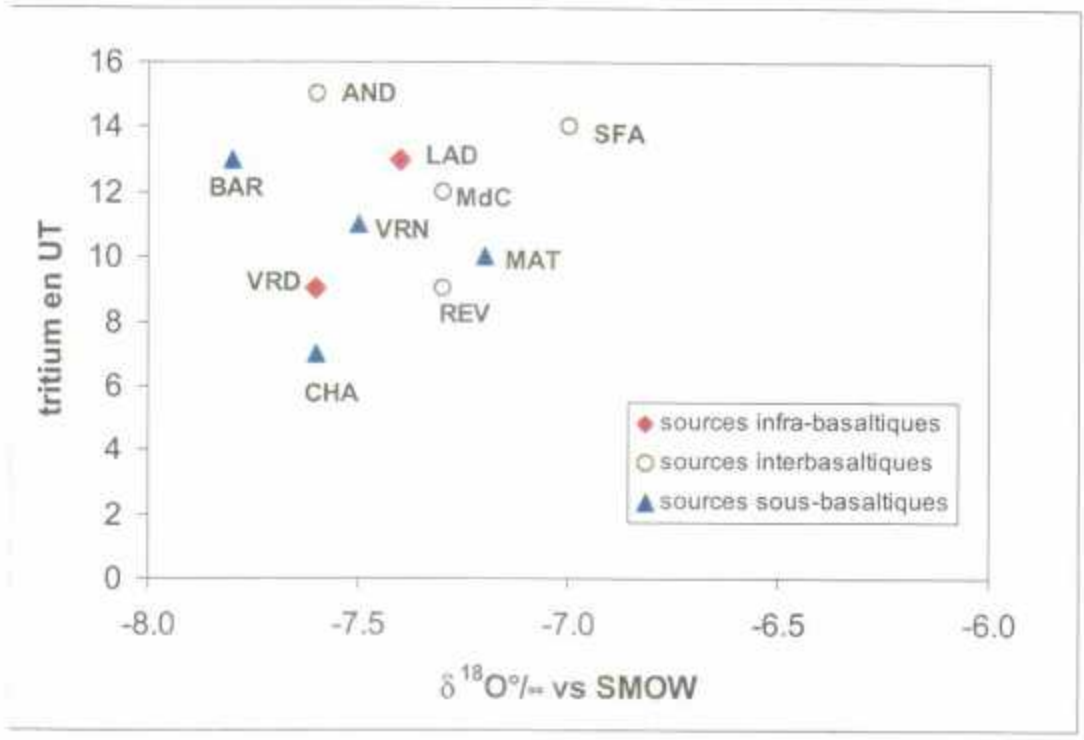


Figure 14 : corrélation tritium versus ^{18}O dans les sources des Coirons.

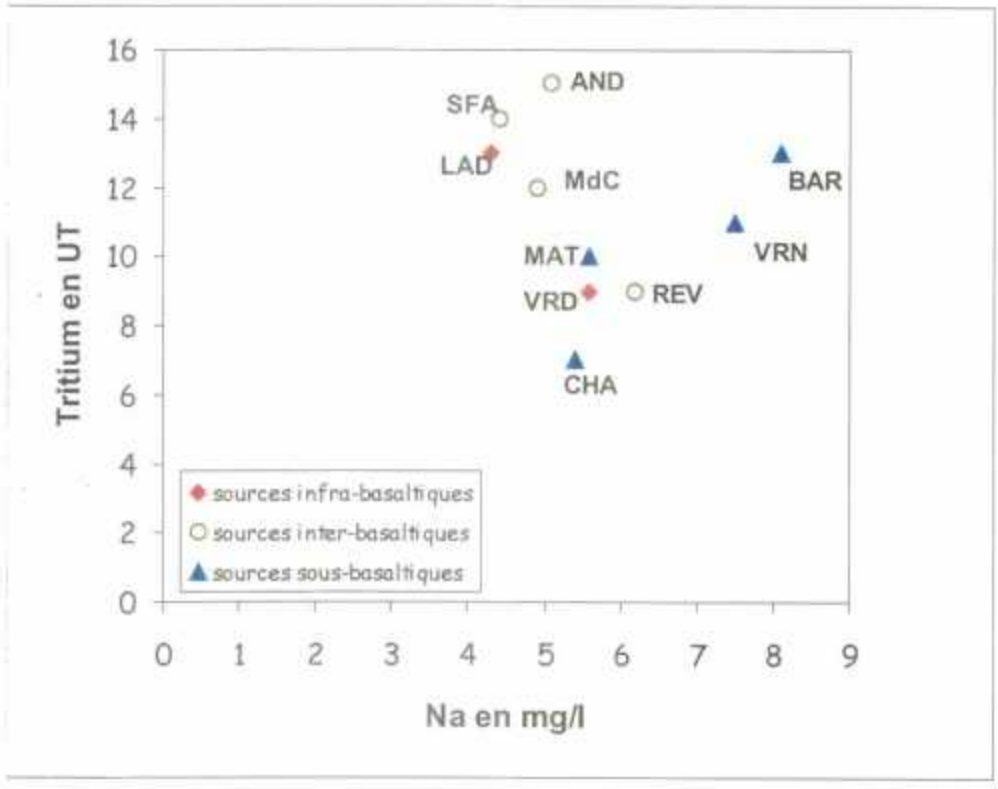


Figure 15 : relation tritium versus sodium dans les sources des Coirons.

La valeur moyenne (pondérée des précipitations) obtenue à Thonon-les-Bains en 2001, soit 8.3 ± 2.5 UT avec des valeurs plus faibles à l'automne et en hiver (entre 6 et 8UT) et des valeurs plus fortes en été et au printemps (de 9 à 14 UT) (les classiques vallées d'hiver et pics de printemps, cf §1.1.). L'étude de Barbaud (1983) a montré que les analyses tritium faites sur les eaux de ruissellement sur le socle de la région de Volvic et d'Argnat (Massif Central) présentaient des valeurs comparables à celles des pluies de Thonon, légèrement plus faibles (coefficient de correction de 0.8).

Les valeurs observées restent donc très proches de celles des eaux de pluies à Thonon prises comme référence, ce qui implique soit un temps de renouvellement court, soit un mélange entre une eau ancienne et une eau plus récente. Etant donnée la composition chimique des sources (faible minéralisation), l'hypothèse 1 est la plus vraisemblable. Le temps de transit de ces sources ne dépasse probablement pas la dizaine d'années, voire moins.

Les sources des Coirons possèdent un temps de transit très court au sein de l'aquifère, au minimum de l'ordre de quelques mois et au maximum de l'ordre de quelques années. Etant donné le caractère chimique des eaux échantillonnées (minéralisation totale faible), on peut penser que ces eaux acquièrent leur minéralisation très rapidement au sein de l'aquifère et que leur minéralisation résulte d'une alimentation sub-actuelle.

1.4. SYNTHESE SUR LE FONDS GEOCHIMIQUE DES EAUX DU MASSIF DES COIRONS

Le fonds géochimique des Coirons est caractérisé par :

- des teneurs en éléments majeurs faibles,
- la quasi absence d'éléments traces en teneur significative (exception de l'antimoine),
- l'absence d'éléments d'origine anthropique (NO_3<10 mg/L),
- une composition moyenne en isotopes stables de l'eau proche de celle des pluies,
- des teneurs en tritium comprises entre 7 et 15 UT c'est à dire proches de celles des pluies actuelles.

Le tableau suivant (Tableau 10) résume les paramètres caractérisant le fonds géochimique des eaux du Massif des Coirons en distinguant l'origine des éléments identifiés (naturelle ou anthropique).

	Eléments naturels				Eléments anthropiques		
	Elément	*Concentration*		*Origine*	*Elément*	*Concentration (mg/L)*	*Origine*
		Min.	*Max.*				
Majeurs (mg/L)	Ca	8.5	22.5	basaltes, calcaires	-	-	-
	HCO_3	53	96		-	-	-
	Na	4.3	8.1	basaltes, pluies	-	-	-
	Mg	3.3	5.8	basaltes, pluies, calcaires			
	SiO_2	24.0	39.5	basaltes	-	-	-
	Cl	2.0	5.2	pluie	-	-	-
	SO_4	3.8	10.2		-	-	-
	NO_3	0	2.8	pluie	NO_3 (1 source)	6,5	ferme agricole
	K	0,5	2.7	pluie	-	-	-
Mineurs (µg/L)	Fe	0	12	basaltes	-	-	-
	Ni	0	1.1		-	-	-
	Sb	0	6	socle	-	-	-
Processus	Origine de l'eau météorique avec des pluies marquées par une origine méditerranéenne				-		
	Temps de transit présence de tritium (7 à 15 UT) : âge de quelques mois à quelques années au plus				-		
	Mélanges possibilité de différencier des sources dont l'eau ne circule que dans les basaltes des sources dont l'eau a percolé dans les calcaires				-		

Tableau 10 : synthèse du fonds géochimique de l'aquifère basaltique des Coirons.

2. Aquifère du Jurassique moyen et supérieur en Lot & Garonne et Dordogne

La deuxième zone de test est l'aquifère du Jurassique moyen et supérieur en Lot-et-Garonne et en Dordogne. Elle s'étend entre Périgueux au Nord et Agen au Sud.

2.1. CONTEXTE GEOLOGIQUE ET HYDROGEOLOGIQUE

2.1.1. Contexte géologique

L'aquifère du Jurassique appartient au Bassin d'Aquitaine (Figure 16). Il affleure au Nord entre Périgueux et Limoges et à l'Est dans le Quercy (Causses). Il s'enfonce ensuite progressivement vers le Sud jusqu'à des profondeurs supérieures à 1000 m (Figure 17, Figure 18).

D'après Aurouze et al. (1996), trois unités d'inégale importance, et parfois séparées par des intercalations marneuses, forment le Jurassique entre le Lias marneux et le toit :

- le Dogger et le Malm inférieur (Oxfordien et Kimméridgien inférieur) : son épaisseur est relativement constante (566 m à 769 m). Cet ensemble est formé de calcaires fréquemment et irrégulièrement dolomitisés. De nombreuses fissures y sont signalées,
- la partie supérieure du Kimméridgien inférieur : il s'agit de calcaires à Lituolidés contenant de nombreux niveaux marneux,
- le Kimméridgien supérieur et le Portlandien : cette formation est constituée de calcaires plus ou moins dolomitiques et de dolomies.

2.1.2. Contexte hydrogéologique

Le Dogger est relativement productif en particulier dans le forage de Réaup au Sud d'Agen. Le Malm inférieur l'est également grâce à la présence de nombreuses fissures et de cavités. Cette karstification a été reconnue dans les forages de Saint-Antoine-de-Ficalba et de Lafitte-sur-Lot. Elle est cependant très hétérogène. Le forage de Savignac, pourtant proche des deux précédents, ne montre ainsi que des pertes limitées dans des carbonates non dolomitisés.

Les calcaires du Kimméridgien, peu épais et fréquemment marneux, sont très peu productifs. Enfin, dans le Portlandien, la perméabilité est également de type karstique.

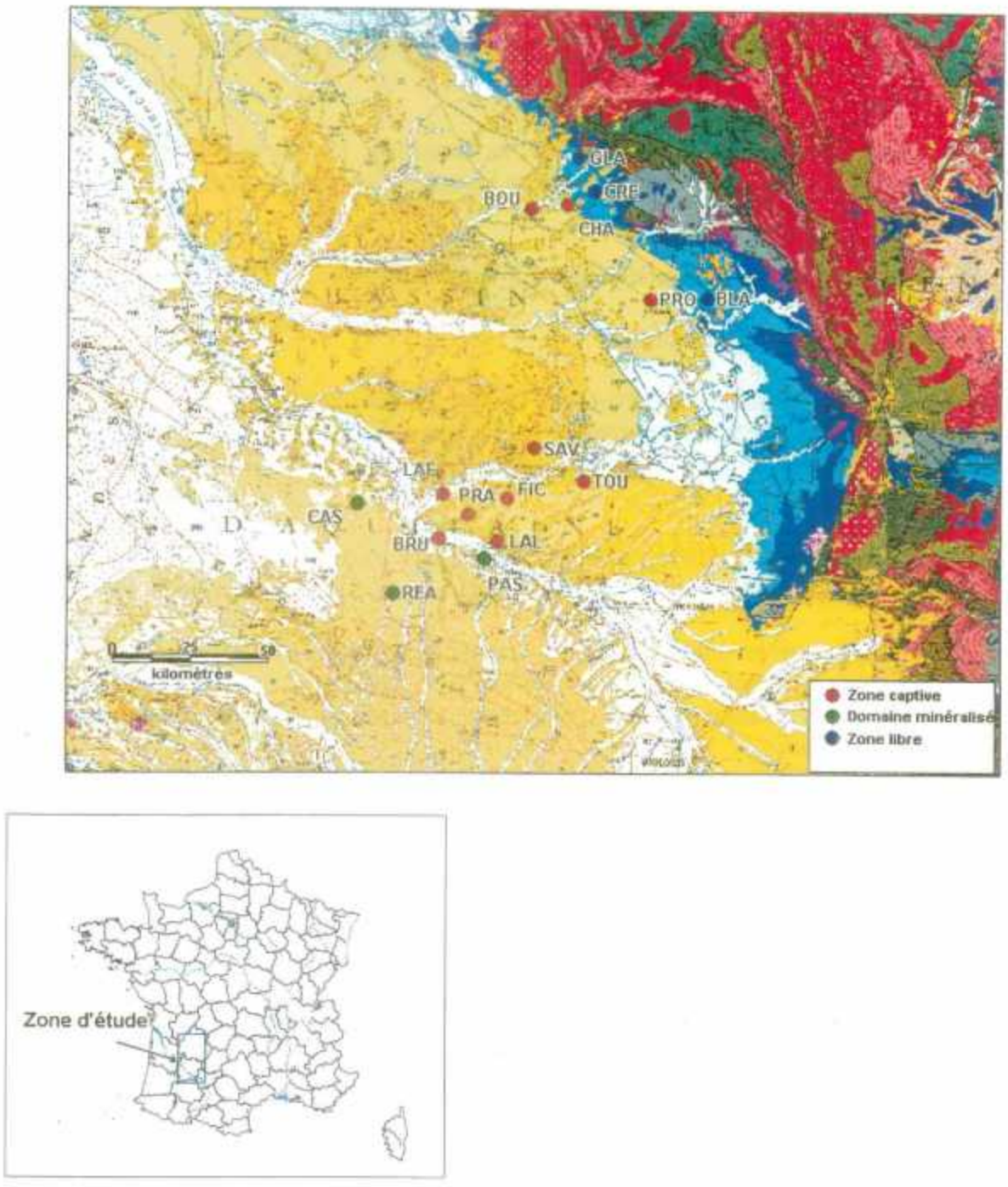


Figure 16 : contexte géologique de l'aquifère du Jurassique moyen et supérieur en Lot-et-Garonne et localisation des points de prélèvements.

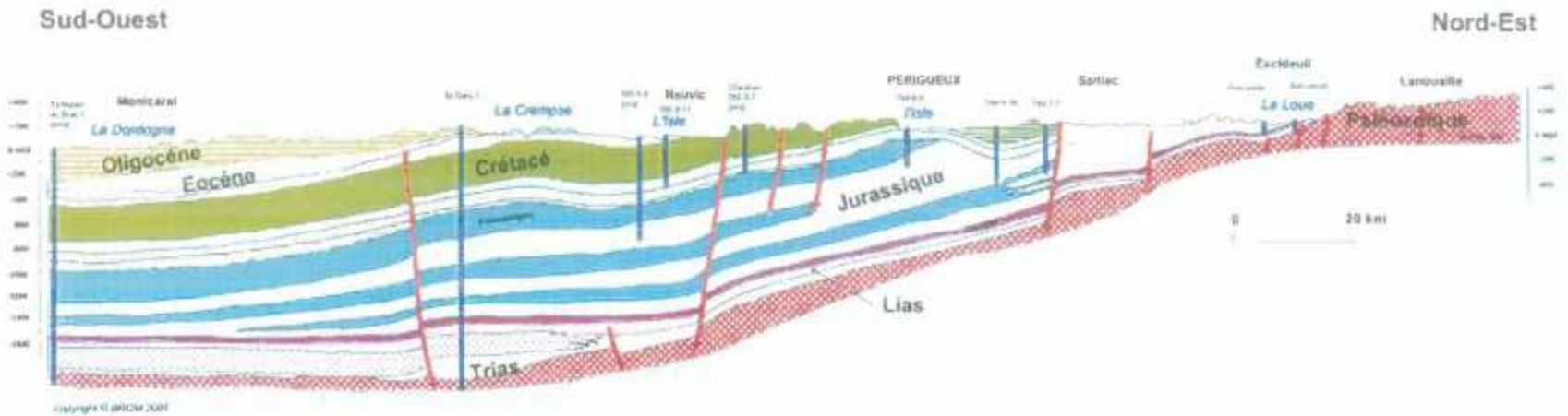


Figure 17 : coupe géologique schématique SW-NE dans le département de la Dordogne. D'après Mauroux et Platel, 2001.

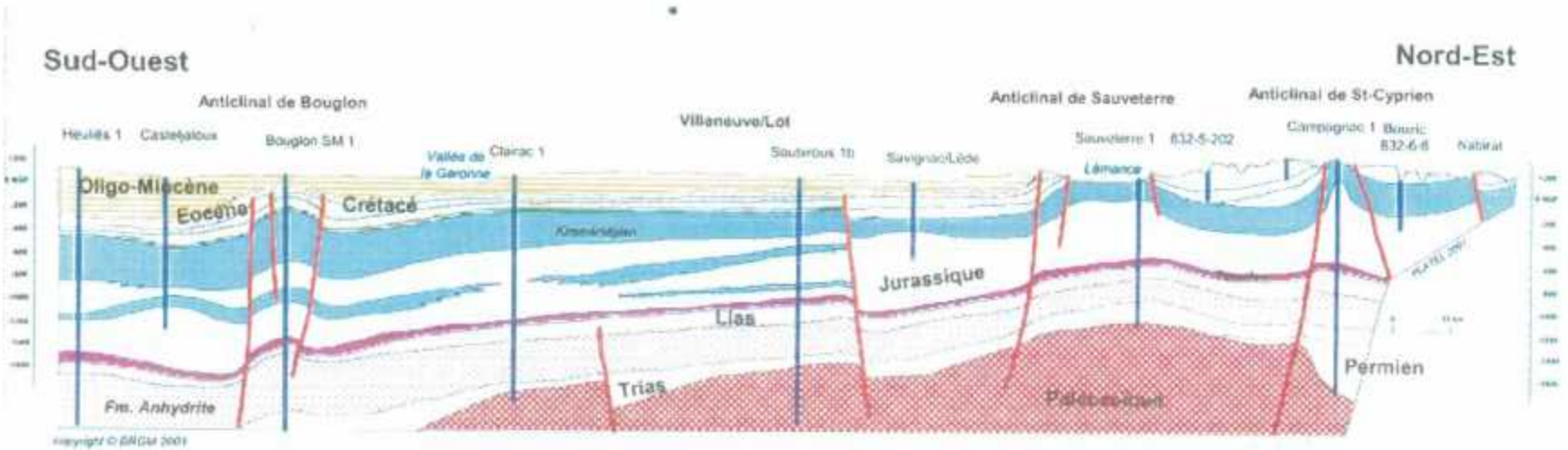


Figure 18 : coupe géologique schématique SW-NE dans le département de la Dordogne. D'après Mauroux et Platel, 2001.

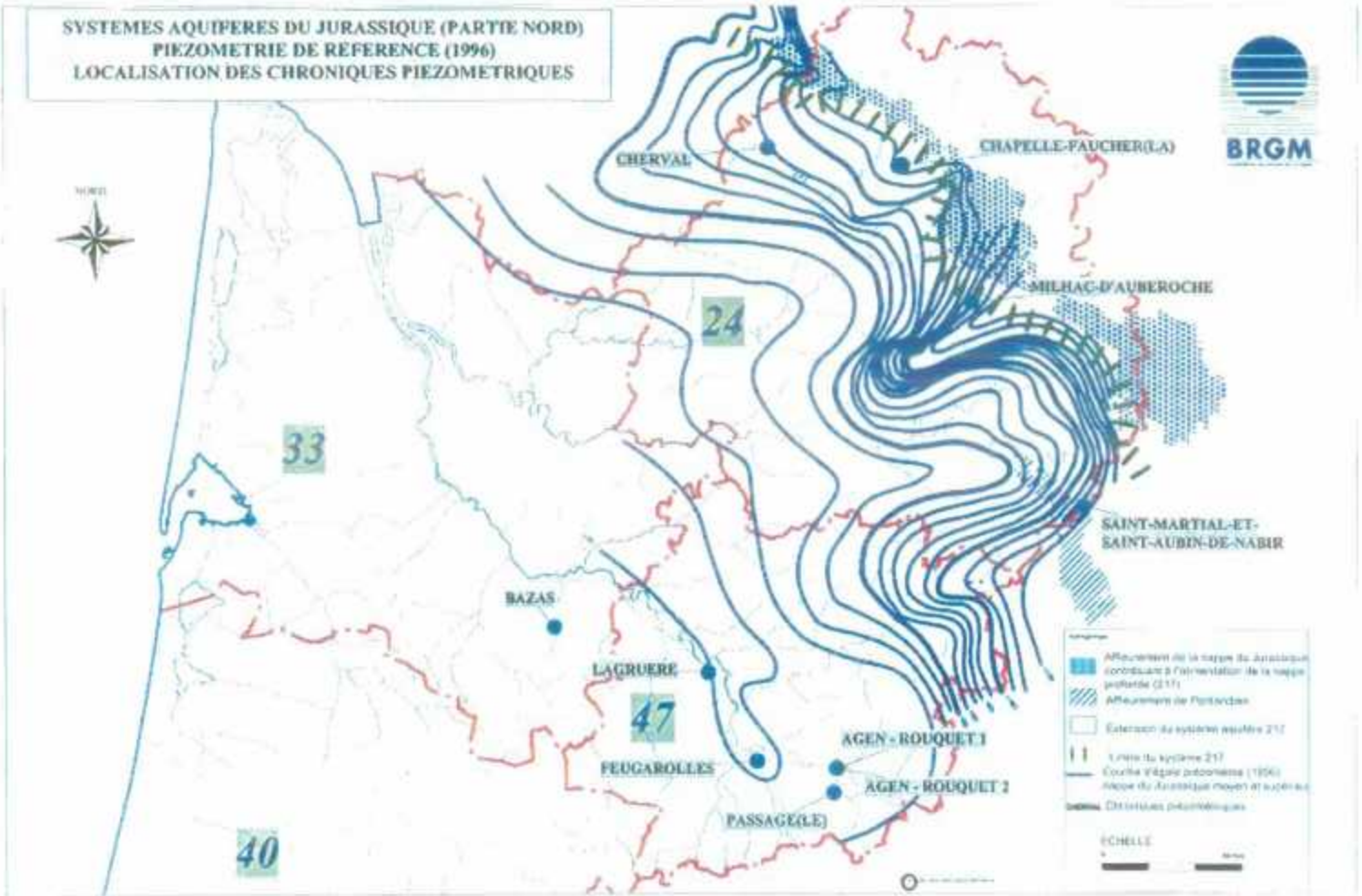


Figure 19 : carte piézométrique schématique de la nappe du Jurassique moyen et supérieur en 1996. D'après Mauroux et Platel, 2001.

Bien que l'aquifère du Jurassique soit encore peu exploité, une baisse du niveau piézométrique de 1 mètre par an a été observée depuis 10 ans dans de nombreux forages. La Figure 19 représente la piézomètrie de l'aquifère en 1996.

2.2. LE CHOIX DE L'AQUIFERE DU JURASSIQUE

Plusieurs critères ont motivé le choix de l'aquifère du Jurassique moyen et supérieur en Aquitaine :

- **une influence anthropique faible,**

- **une zone libre et une zone captive** : cet aspect permet d'appliquer les outils de méthodologie consacrés au confinement des eaux souterraines,

- **un aquifère mal connu malgré un minimum de données disponibles** : les circulations d'eau dans le Jurassique sont encore mal identifiées. Cette nappe est pourtant destinée à être de plus en plus exploitée. De nombreux forages ont ainsi été installés dans le Lot-et-Garonne dans le cadre d'une solution alternative pour l'approvisionnement en eau potable,

- **des sources et des forages** : les captages déjà installés dans le Jurassique permettent de suivre les recommandations de la méthodologie en effectuant les prélèvements à la fois dans des sources et dans des forages. Ces points sont en outre relativement bien répartis dans l'espace, notamment entre la zone libre, la zone captive et le domaine minéralisé.

Les principaux inconvénients de cet aquifère sont :

- une intense karstification impliquant une certaine hétérogénéité. Cet aspect permet cependant aussi d'appliquer les outils de la méthodologie axés sur les processus (outils isotopiques par exemple pour identifier les circulations),

- une certaine hétérogénéité verticale : l'aquifère du Jurassique est en effet composé de niveaux différents qui lui confèrent un aspect de nappe multi-couche.

2.3. RESULTATS ET APPLICATIONS DE LA METHODOLOGIE

2.3.1. Les données

Les données disponibles sur l'aquifère du Jurassique sont peu abondantes et incomplètes. C'est pourquoi, l'essentiel de l'analyse portera sur l'exploitation des données nouvellement acquises.

Les données préexistantes

➢ Les données bibliographiques :

De nombreuses informations sur le contexte géologique et hydrogéologique de l'aquifère du Jurassique dans le département du Lot-et-Garonne sont disponibles dans la synthèse réalisée par Aurouze *et al.* (1996).

En ce qui concerne le département de la Dordogne, il n'existe en revanche aucun ouvrage synthétique. Il faut donc se reporter, lorsque cela est possible, aux données issues du rapport de Aurouze *et al.* (1996), ainsi qu'aux coupes stratigraphiques disponibles dans la BSS.

➢ Les données numériques :

Différentes analyses chimiques des eaux issues du Jurassique ont pu être collectées. Il s'agit soit d'analyses effectuées au moment de la mise en place des forages et rassemblées dans la BSS, soit d'analyses collectées par le Service Géologique Régional (département de la Dordogne).

Les analyses réalisées lors des travaux de forage ont l'intérêt de donner un aperçu de l'état « initial » de l'eau. Elles sont particulièrement utiles pour identifier des apports anthropiques (contamination liée au forage par exemple). De par leur ancienneté, elles sont en revanche souvent insuffisantes (éléments traces rarement dosés).

Les analyses chimiques disponibles au Service Géologique Régional sont plus récentes et contiennent d'avantage de données sur les éléments traces. Elles ont en outre été réalisées sur plusieurs années et permettent donc un suivi de l'évolution des paramètres chimiques de l'aquifère.

Acquisition de données nouvelles

En novembre 2001, une campagne de prélèvements a été organisée sur 16 points d'eau (sources et forages) de l'aquifère du Jurassique moyen et supérieur (Figure 16, Tableau 11). L'échantillonnage a ainsi été réalisé en période d'étiage afin de limiter les effets de dilution par les pluies. Sur l'ensemble des échantillons, les paramètres suivants ont été analysés :

- éléments majeurs,
- éléments traces,
- isotopes stables de la molécule d'eau (^{2}H,^{18}O), rapport $^{87}Sr/^{86}Sr$, tritium ^{3}H.

Dans le cadre de l'étape de la méthodologie consacrée aux processus, des analyses isotopiques complémentaires ont été réalisées sur certains points d'eau :

- (^{34}S, ^{18}O) des sulfates : pour déterminer l'origine du domaine minéralisé,
- ^{15}N des nitrates : pour identifier l'origine d'éventuelles pollutions azotées,

- ^{14}C : pour dater l'âge de la recharge. Dans la zone la plus distale de l'aquifère, les eaux sont probablement très anciennes, et une datation au tritium ne suffit pas. Ces analyses permettent d'aborder la notion de temps de transit et de comparer la vitesse ainsi calculée à celle de Darcy.

Les points sélectionnés pour l'échantillonnage (Tableau 11) s'organisent en trois groupes selon leur position dans l'aquifère :

- sources de la zone **libre** : Crezen, La Glane, Blagour
- forages de la zone **captive** : Proissans, Le Change, Boulazac, Savignac, Tournon, St-Antoine, Lafitte, Prayssas, Bruch, Lalande
- forages de la zone captive dans le **domaine minéralisé** : Casteljaloux, Le Passage, Réaup.

La distinction libre - captive est ici réalisée à partir des données géologiques (identification d'un toit imperméable).

	N° BSS	Lambert II étendu		Z	Date prélèv	Profondeur captée	Commune	Lieu-dit	Abréviation utilisée	Niveau(x) captés	Usage
		X (m)	Y (m)	(m)		(m)					
Libre	07593X0004/HY	490810,509	2037875,604	120	15/11/2001	-	SAINT-JORY-LAS-BLOUX(24)	GLANE	GLA		source AEP
	07598X0002/HY	495962,831	2027220,173	130	13/11/2001	-	SAINTE-EULALIE-D'ANS(24)	CREZEN	CRE	Bathonien	source AEP
	08091X0006/HY	532372	1992857	123	09/11/2001	-	LACHAPELLE-AUZAC (46)	BLAGOUR	BLA	Bathonien sup.	source AEP non exploitée
Captif	07597X0007/A25	487277,826	2022956,295	107	13/11/2001	148 à 330	CHANGE(LE)(24)	LA PRADE	CHA	Bathonien et Oxfordien	AEP
	07595X0022/F	475774,125	2021455,983	85	13/11/2001	108 à 270	BOULAZAC(24)	LA BREZERE NORD	BOU	Bathonien	AEP
	08082X0008/F	514163,913	1992247,148	150	13/11/2001	112 à 240	PROISSANS(24)	MOULIN DE FAGEAT	PRO	Oxfordien	AEP
	08555X0006/F	476954,969	1944071,443	80	09/11/2001	412 à 645	SAVIGNAC-SUR-LEYZE(47)	MONPLAISIR	SAV	Kimméridgien?	AEP
	08794X0004/F	493009,186	1933399,378	124	08/11/2001	200 à 401	TOURNON-D'AGENAIS(47)	CAMP DE GARDE	TOU		AEP
	08788X0003/F	468307,678	1927740,725	110	09/11/2001	340 à 400	SAINT-ANTOINE-DE-FICALBA(47)	GAZELLE, VALLEE DU MAIL	FIC ou ANT	Kimméridgien	AEP
	08785X0010/F	447665,537	1929038,06	38	08/11/2001	340 à 571	LAFITTE-SUR-LOT(47)	LA GRAVETTE	LAF	Kimméridgien inf.	AEP
	08786X0003/F	455946,147	1922528,243	90	09/11/2001	552 à 640	PRAYSSAS(47)	L.D.NEGUENOU	PRA	Kimméridgien?	AEP
	09021X0013/BRUCH2	446588,951	1914920,931	38	08/11/2001	413 à 503	BRUCH(47)	LE PAGE / FORAGE BRUCH 2	BRU	Malm (Kim. sup. et Portlandien?)	AEP
	09024X0022/F	465566,726	1913830,164	89	08/11/2001	342 à 450	AGEN(47)	AGEN 3 LALANDE	LAL		AEP
Captif, Domaine minéralisé	09027X0042/F	460981,573	1908264,008	90	29/11/2001	578 à 715	PASSAGE(LE)(47)	BADIMONT	PAS	Kimméridgien?	non exploité
	09273X0205/F	431862,863	1897209,208	71	28/11/2001	130 à 675	REAUP-LISSE(47)	LA BARTHETE	REA		non exploité
	08776X0003/GCX1	420357,078	1925932,981	64.4	14/11/2001	941 à 1237	CASTELJALOUX (47)	LA BARTERE,FORAGE GEOTHERMIQUE	CAS	Dogger et Malm inférieur (Oxfordien et Kim. inf.)	exploité thermalisme

Tableau 11 : points d'eau échantillonnés en novembre 2001.

2.3.2. Analyse des éléments majeurs

Les étapes de la méthodologie consacrées à l'analyse des éléments majeurs sont résumées sur la Figure 20.

Approche prédictive

L'ordre de grandeur des concentrations attendu dans l'aquifère du Jurassique correspond aux typologies définies lors de l'étude statistique (volume 2) pour des aquifères calcaires libre et captif à plus de 100 km des côtes.

On peut également se baser sur l'analyse des pluies et ainsi estimer que, dans la zone libre, les teneurs en chlorures et en sulfates seront respectivement de l'ordre de 2-5 mg/L et 2-3 mg/L (d'après Meybeck, 1984).

Enfin, du point de vue des pressions anthropiques, on peut s'attendre dans la zone libre à rencontrer des nitrates (mais pas de façon excessive). Il est également possible d'observer des perturbations liées aux forages (mélange entre deux horizons aquifères différents).

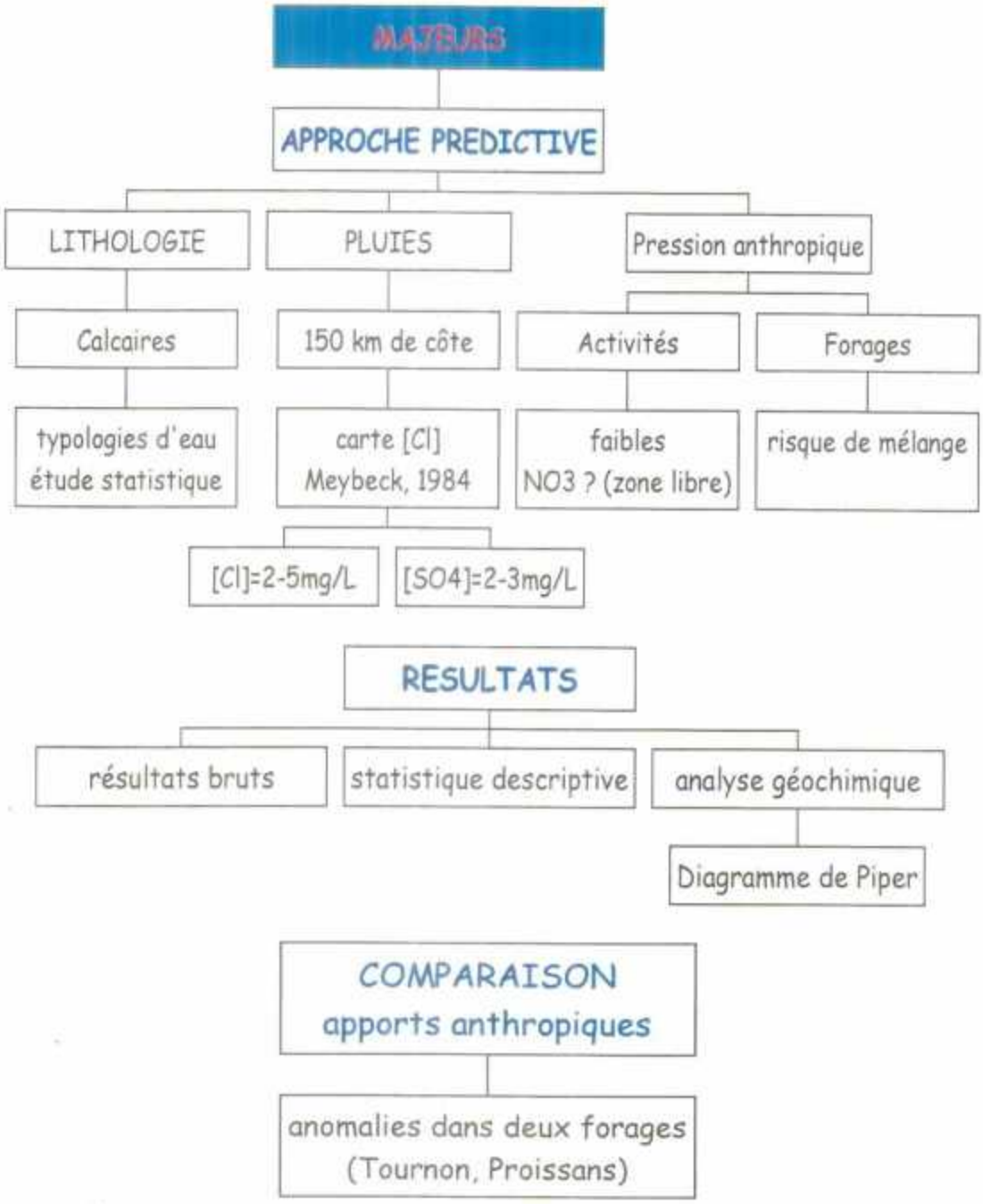


Figure 20 : étape de la méthodologie consacrée à l'analyse des éléments majeurs dans l'aquifère du Jurassique.

Analyse des résultats

Résultats bruts

Les résultats de la campagne de prélèvements effectuée en novembre 2001 figurent en annexe 1 du présent fascicule.

Analyse statistique

Les moyennes et écart-types des résultats en éléments majeurs sont reportés dans le Tableau 12. Ces valeurs peuvent être comparées aux typologies définies lors de l'étude statistique. Les valeurs mesurées dans le Jurassique se situent dans les gammes de concentrations définies par l'étude statistique.

Il semble donc, à ce stade de la méthodologie, que les eaux du Jurassique sont peu ou pas influencées par les activités humaines. Le seul indice en faveur d'une pression anthropique est la présence significative de nitrates, en particulier dans la zone libre (teneur moyenne > 10 mg/L).

			pH	T	Eh	Cond. (25°C)	Ca	Mg	Na	K	HCO3	Cl	NO3	SO4	SiO2
	Nb éch.	*unité*		°C	mV	µS/cm	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L
Tous	16	*Moyenne*	7.34	23.1	145.6	715	87.5	17.4	49.2	4.4	307.3	33.9	5.5	82.2	11.3
		Ecart-type	0.23	8.3	209.3	358	32.1	10.4	75.4	6.4	57.9	43.4	8.2	134.8	4.4
Libre	3	*Moyenne*	6.97	13.1	408.3	549	120.3	3.9	4.1	1.6	334.0	8.3	15.7	6.0	5.4
		Ecart-type	0.16	0.3	252.3	49	17.0	0.5	0.9	0.6	39.7	1.8	6.2	0.7	0.7
Captif	10	*Moyenne*	7.41	23.1	151.9	557	79.9	17.4	21.6	2.2	311.7	15.9	4.1	26.3	11.5
		Ecart-type	0.19	6.6	94.1	67	33.2	6.3	18.9	1.0	55.2	5.1	7.5	21.4	3.1
Min.	3	*Moyenne*	7.33	33.2	-137.9	1410	79.9	31.1	186.3	14.5	266.0	119.5	0.0	344.8	16.3
		Ecart-type	0.10	4.7	26.0	212	22.5	8.5	77.4	10.7	78.6	19.8	0.0	80.0	3.8

Tableau 12 : moyenne et écart-types des teneurs en éléments majeurs dans l'aquifère du Jurassique.

Analyse géochimique

L'analyse globale du faciès chimique des eaux peut être réalisée à partir d'un diagramme de Piper (Figure 21).

D'après le losange supérieur de ce diagramme, les eaux issues des parties libre et captive de la nappe sont de type **bicarbonaté-calcique**. Les eaux du domaine minéralisé sont en revanche de type **sulfaté-calcique** (Réaup) et **sulfaté-sodique** (Casteljaloux et Le Passage).

Dans les triangles inférieurs, l'évolution du faciès chimique des eaux en fonction de la distance parcourue depuis la zone de recharge est évidente. De la partie libre (zone de recharge) à la partie la plus profonde de l'aquifère (domaine minéralisé), on observe :

- une diminution des teneurs en calcium et en bicarbonate,
- une augmentation des teneurs en sodium, en chlorure et en sulfate.

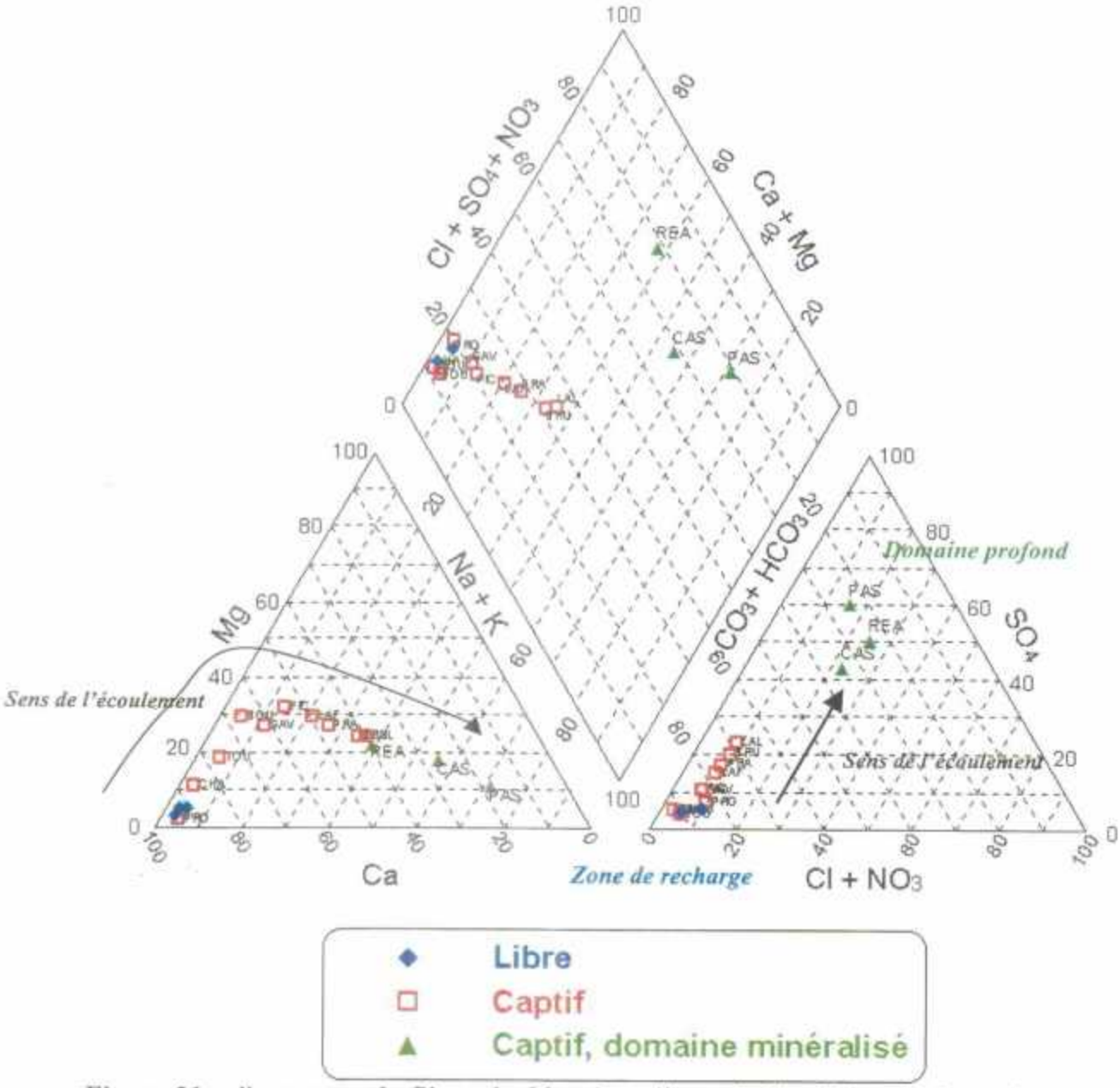


Figure 21 : diagramme de Piper de 16 points d'eau de l'aquifère du Jurassique moyen et supérieur en Lot-et-Garonne et Dordogne.

Comparaison des résultats, corrélations, et interprétations

➢ Evolution de Na, Ca, Cl, SO_4 en fonction de l'écoulement :

La Figure 22 montre les mêmes tendances que le diagramme de Piper. Au fur et à mesure de l'écoulement, la teneur en **calcium** diminue et traduit une baisse de l'agressivité de l'eau vis à vis de la calcite. Inversement, la teneur en **sodium** augmente et met en évidence l'existence d'échanges de base avec l'encaissant, et dans le domaine minéralisé un apport lié vraisemblablement à la présence de sels (cf. paragraphes suivants).

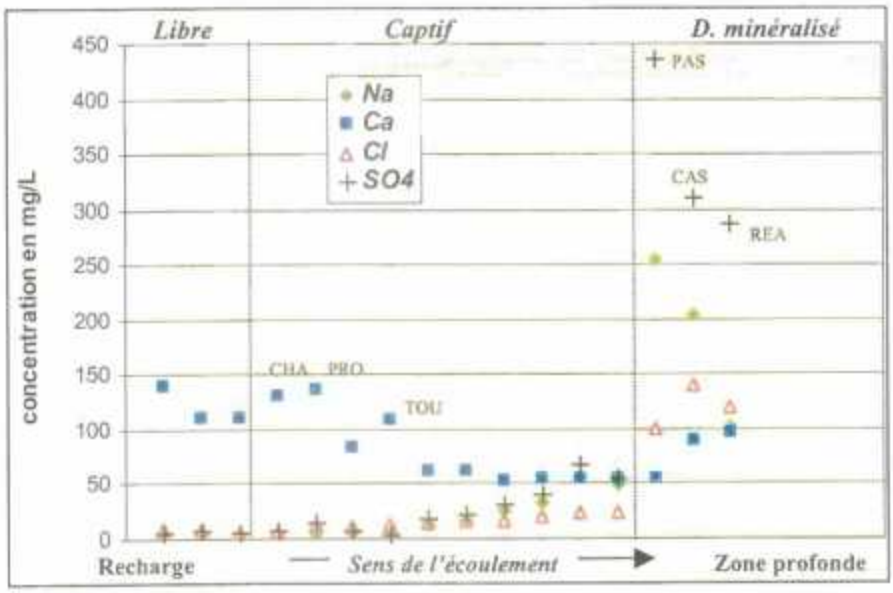


Figure 22 : évolution des teneurs en sodium, calcium, sulfate, et chlorure en fonction de l'écoulement dans l'aquifère du Jurassique.

Dans le domaine minéralisé, l'augmentation de la teneur en **sodium** n'est pas le seul résultat des échanges de base, et doit être liée à la dissolution de minéraux évaporitiques comme la halite. La hausse de la concentration en **sulfate**, supérieure à celle du sodium, laisse cependant supposer que le gypse est plus abondant que la halite dans le domaine minéralisé. Les analyses des isotopes stables des sulfates devraient permettre une meilleure estimation de l'origine de ces sulfates.

L'évolution de la teneur en **calcium** met toutefois en évidence quelques exceptions. Les échantillons prélevés à Tournon, Proissans, et Le Change sont légèrement plus riches en calcium que les autres échantillons. L'examen des teneurs en **nitrate** (Figure 23) conduit aux mêmes remarques pour les forages de Tournon et de Proissans. Il est difficile d'expliquer l'origine de ces anomalies compte tenu du caractère captif de l'aquifère dans cette zone. L'une des hypothèses possibles est l'existence de mélanges dans chaque forage entre les eaux du Jurassique, pauvres en calcium et en nitrates, et des eaux d'aquifères superficiels plus riches en calcium et polluées par les nitrates. Dans le cas de Tournon, Aurouze *et al.*, (1996) montrent que deux horizons aquifères ont été

recoupés (les calcaires à Lituolidés et le Malm) et ils suggèrent que la fissuration des Calcaires à Lituolidés relie le forage à la faille de Tournon qui joue alors un rôle de drain en amenant au captage des eaux des niveaux aquifères du Tertiaire. Nous reviendrons sur ce problème dans le paragraphe consacré aux processus et plus particulièrement au confinement.

D'une façon plus générale, la teneur en **nitrate** diminue progressivement de la zone libre vers la zone la plus profonde de l'aquifère (Figure 23). Dans la partie libre, les concentrations dépassent toutefois 10 mg/L et ne sont donc pas uniquement d'origine naturelle. Enfin, l'absence de nitrates dans la zone captive (en dehors des forages probablement mélangés de Tournon et Proissans) est probablement le résultat non pas d'une absence de nitrate dans la fonction entrée, mais de l'existence d'une dénitrification. Cet aspect sera développé dans le paragraphe consacré aux processus.

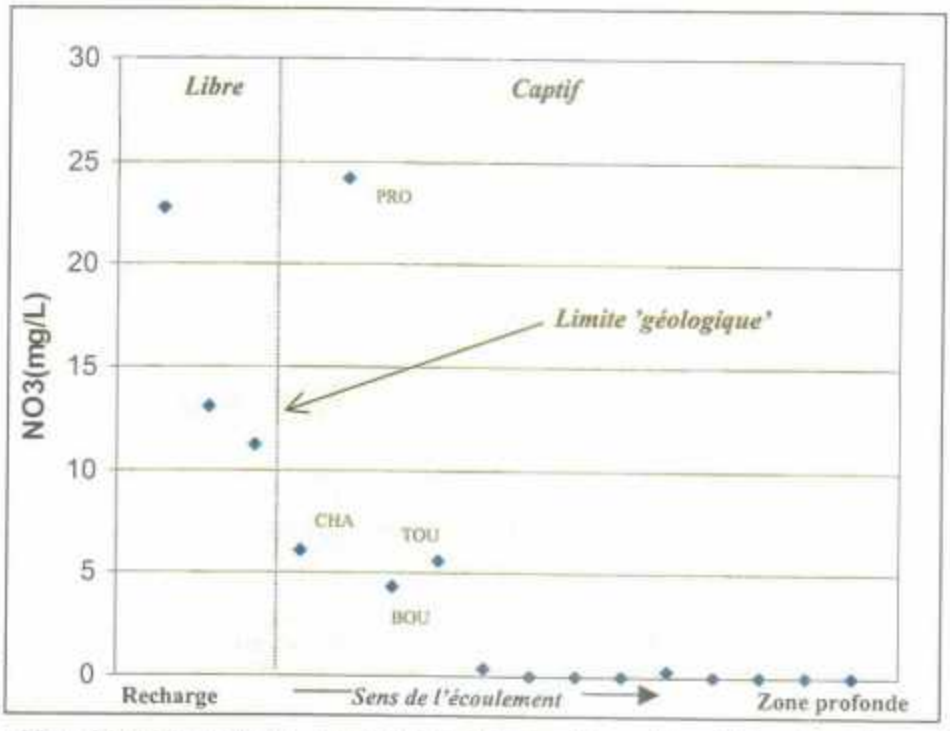


Figure 23 : évolution de la teneur en nitrate dans l'aquifère du Jurassique en fonction de la distance par rapport à la zone de recharge potentielle.

➢ Corrélation Na – Cl :

La Figure 24 représente la relation chlorure – sodium dans l'aquifère du Jurassique. En comparant les points représentatifs de l'aquifère avec la droite de dilution de l'eau de mer, il apparaît globalement que la nappe est enrichie en sodium. Les interactions eau – roche prédominent donc sur les apports anthropiques.

Une observation plus détaillée (Figure 25) montre que, dans la zone proximale de l'aquifère, les points s'alignent sur la droite de dilution de l'eau de mer. Ils traduisent

ainsi la recharge de l'aquifère par la pluie. En effet, étant donné la distance à la côte (150 à 200 km), la teneur en chlorure observée dans les sources de la zone libre est compatible avec une seule et unique origine, celle des pluies sans apport marqué en chlorures d'origine anthropique éventuellement associé à une hausse de la teneur en nitrates. Il apparaît cependant une fois de plus que quatre forages (Boulazac, Tournon, Le Change, et Proissans), reconnus comme captifs d'après les données géologiques, se situent dans la zone libre. Il y a donc là un argument de plus en faveur d'un mélange, dans ces forages, entre les eaux du Jurassique et des eaux d'aquifères supérieurs.

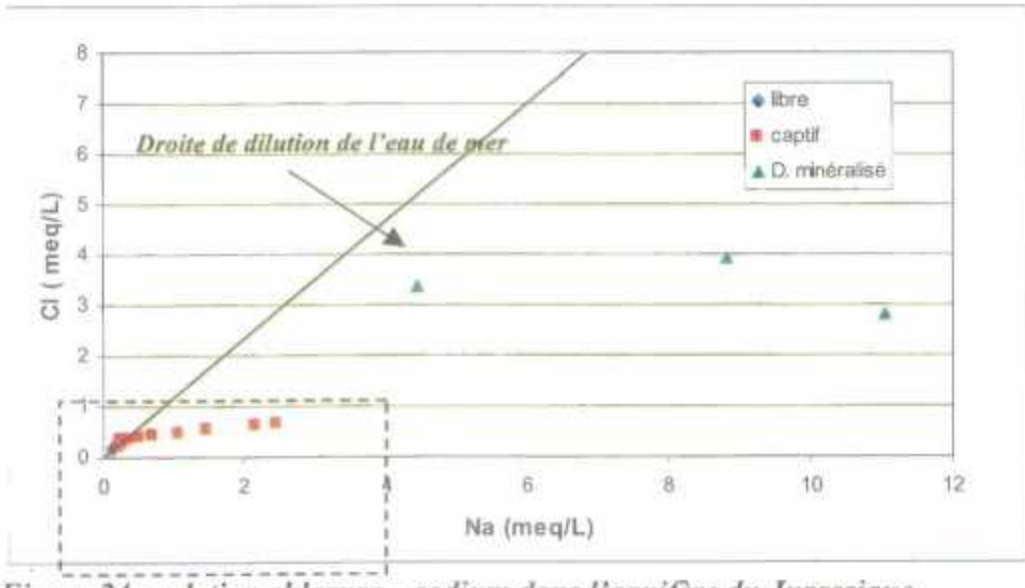


Figure 24 : relation chlorure – sodium dans l'aquifère du Jurassique.

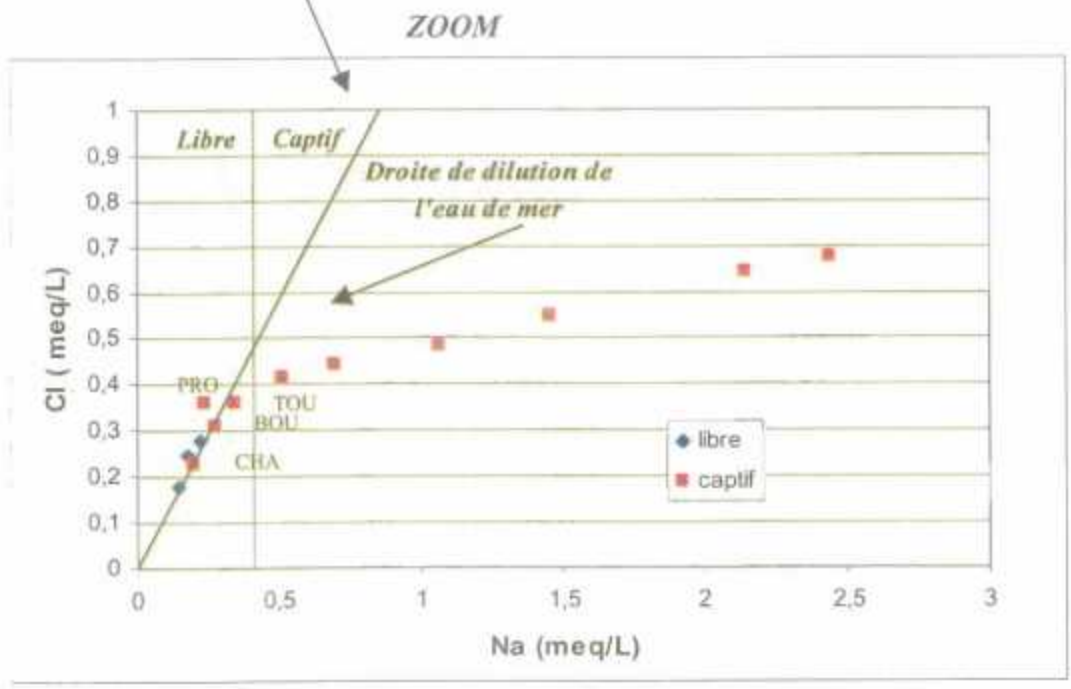


Figure 25 : relation chlorure –sodium dans l'aquifère du Jurassique (hors domaine minéralisé).

➢ Corrélation NO_3 *versus* Cl :

D'après la Figure 26, dans les forages contenant des concentrations significatives de nitrate, il n'existe aucune corrélation entre le chlorure et le nitrate susceptible de montrer une origine anthropique du chlorure.

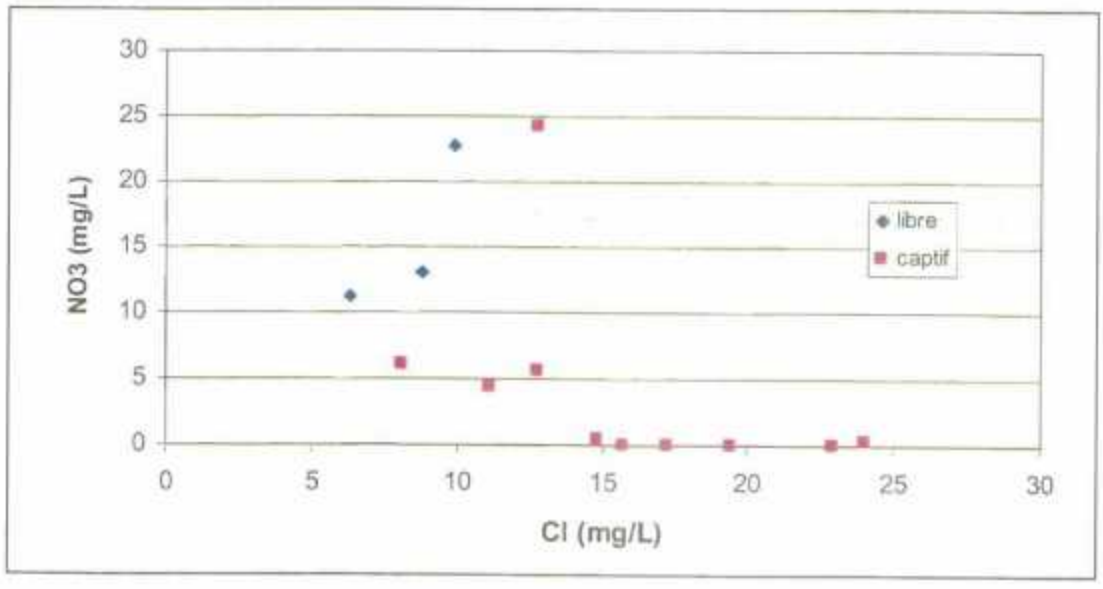


Figure 26 : relation nitrate – chlorure dans l'aquifère du Jurassique.

➢ Corrélation SO_4 versus Cl :

La Figure 27 représente la corrélation entre les teneurs en sulfate et en chlorure pour les forages et les sources situés dans la zone libre et dans la zone captive (hors domaine minéralisé).

Les forages plus riches en chlorure qu'en sulfate définissent la zone libre de l'aquifère (signalée par la droite en pointillés). Il apparaît alors que trois forages pourtant identifiés comme captifs par les données géologiques (Boulazac, Tournon, et Le Change, déjà cités précédemment à propos des nitrates) se situent dans la partie « libre » de l'aquifère. Il semble donc, une fois encore, qu'une eau caractéristique d'une nappe libre se mélange avec l'eau du Jurassique dans ces forages.

Au delà de la limite nappe libre – nappe captive, les teneurs en chlorure et en sulfate sont corrélées et laissent supposer que l'eau dissout des minéraux évaporitiques comme le gypse et la halite.

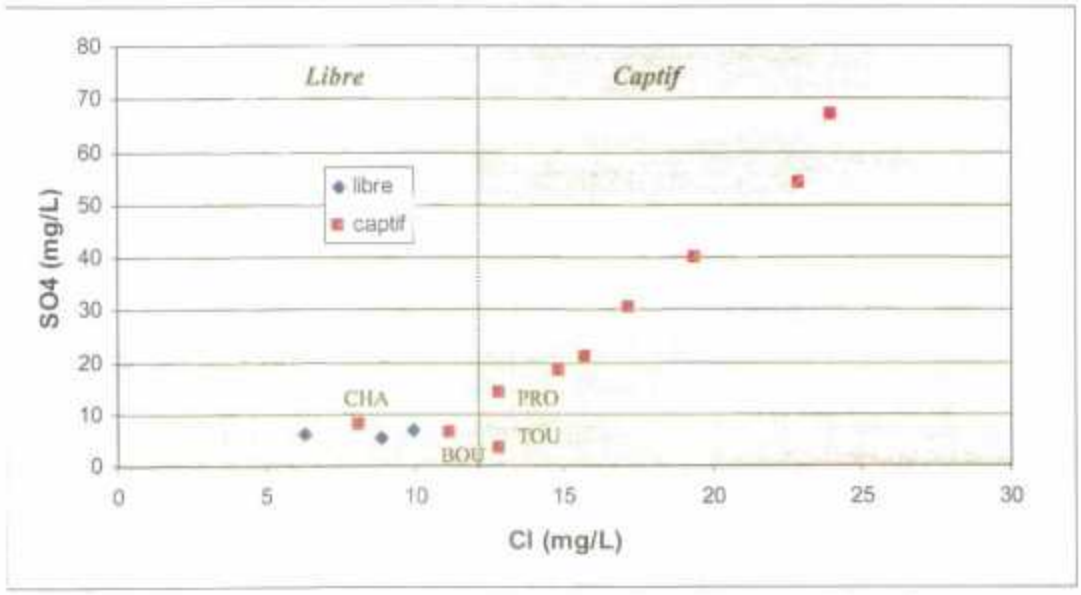


Figure 27 : relation sulfate – chlorure dans l'aquifère du Jurassique moyen et supérieur (hors domaine minéralisé).

➢ Conclusions sur l'analyse des éléments majeurs :

L'analyse des éléments majeurs montre une variabilité spatiale des concentrations. Celles-ci évoluent depuis la zone de recharge (région de Périgueux) vers la zone la plus profonde de l'aquifère (domaine minéralisé au Sud de la Garonne).

Le faciès chimique des eaux est caractéristique d'une eau d'aquifère calcaire. Les caractéristiques chimiques de ce système sont donc essentiellement d'origine naturelle. On observe un mélange dans les forages captifs de Tournon, Proissans, Boulazac, et Le Change entre les eaux du Jurassique (appauvries en calcium et en nitrates, et enrichies en sodium et en sulfates) et des eaux d'aquifères superficiels libres (riches en nitrate et en calcium). L'origine de ce mélange sera discutée dans le paragraphe consacré aux processus.

2.3.3. Analyse des éléments mineurs

La Figure 28 résume les étapes de la méthodologie pour l'analyse des éléments mineurs.

Approche prédictive

D'après le contexte géologique de l'aquifère, la présence dans le domaine captif de concentrations significatives en fluor, bore, fer, manganèse est attendue.

En considérant d'éventuelles contaminations par les captages, il est également possible de mesurer d'importantes teneurs en éléments métalliques.

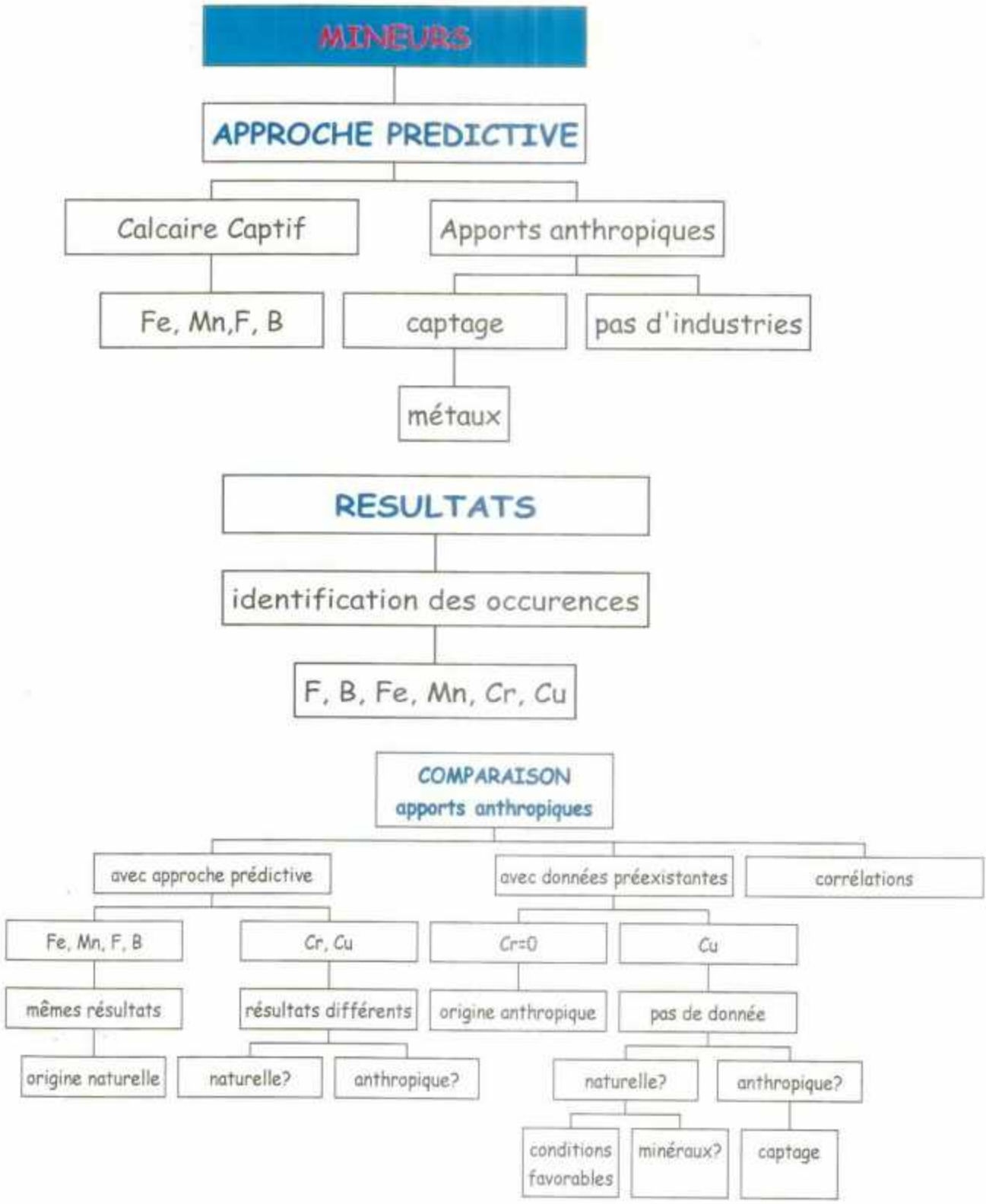


Figure 28 : étapes de la méthodologie consacrées à l'analyse des éléments mineurs

Analyse et comparaison des résultats

Les résultats bruts des analyses en éléments traces figurent dans l'annexe 1 de ce volume. Certains éléments ont des teneurs significatives qui dépassent parfois les normes française et européenne. Ces éléments sont :

Le fluor : la teneur en fluor augmente au fur et à mesure que l'eau s'écoule vers la zone la plus profonde de l'aquifère (Figure 29). Dans la partie libre, les concentrations sont à peine significatives (<0.2 mg/L). Elles le sont en revanche dans la partie la plus distale de la zone captive (0.5 à 0.9 mg/L). Enfin, dans le domaine minéralisé, le fluor est nettement plus concentré et dépasse même la norme de 1.5 mg/L dans les forages de Casteljaloux et Réaup.

D'après les résultats de la synthèse bibliographique (cf. volume 3), l'origine du fluor est très probablement naturelle. Il a en effet été montré que les aquifères captifs des grands bassins sédimentaires sont favorables à la présence de fluor. En outre d'autres exemples d'anomalies en fluor sont connues en France dans le Jurassique moyen et supérieur (dans le Maine-et-Loire, la Meuse et la Normandie). La source de fluor serait alors la dissolution de fluorapatite.

La hausse de la teneur en fluor avec la distance d'écoulement, c'est à dire avec l'âge de l'eau, traduit l'importance du temps de contact eau – roche dans la dissolution des minéraux fluorés.

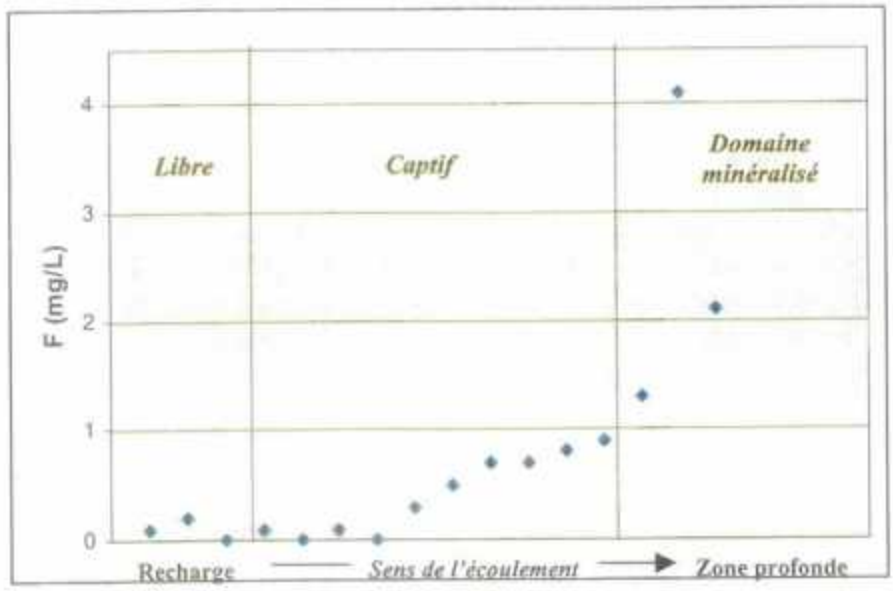


Figure 29 : évolution de la teneur en fluor en fonction de l'écoulement dans l'aquifère du Jurassique.

- Le bore : les teneurs en bore sont significatives dans le domaine minéralisé (231 à 757 mg/L). Etant donnée la profondeur de la nappe dans ce domaine (jusqu'à 1230 m à Casteljaloux), il n'est pas raisonnable d'envisager une origine anthropique du bore dans ces trois forages. Et si l'on se réfère aux résultats de la synthèse bibliographique, les deux sources possibles de bore dans ce contexte sont :
  - une dissolution de formations évaporitiques riches en bore,
  - la présence d'argiles marines.

Or le domaine minéralisé se caractérise par la présence de dépôts évaporitiques. En outre, les logs géologiques comme celui de Casteljaloux signalent des niveaux argileux (à l'Oxfordien notamment). Le bore peut provenir potentiellement de ces deux sources.

- Chrome :

Certains points d'eau présentent des teneurs en chrome significatives. On relève ainsi de 6 à 23 µg/L dans les forages du domaine minéralisé et dans celui de Lalande. D'après les résultats de la synthèse bibliographique sur les éléments traces, il est rare de trouver plus de 1 ou 2 µg/L de chrome dans les eaux souterraines. En outre, la présence de chrome nécessite un milieu oxygéné et un contexte géologique bien particulier (roches volcaniques et ophiolites notamment). Etant donné l'environnement des points d'eau concernés (aquifère captif et sédimentaire), une origine anthropique du chrome doit être envisagée. La contamination des eaux de forage par le chrome est d'ailleurs un fait reconnu (tubages). Cette hypothèse est soutenue par l'absence de chrome au moment de l'installation des forages de Lalande et du Passage (analyses chimiques disponibles dans la BSS).

La présence de chrome est également signalée dans la source de Blagour. Encore une fois, le contexte géologique n'est ici pas favorable à la présence de chrome. D'après les matrices activités – polluants (annexe 4 du volume 1), aucune activité humaine présente dans le secteur de cette source n'est susceptible de rejeter du chrome. Il existe en revanche une source piscicole à proximité immédiate de l'émergence. Il y a donc des installations métalliques d'adduction d'eau qui sont peut-être à l'origine de cette occurrence. Mais cela reste très incertain.

- Cuivre :

Certains forages (Proissans, Tournon, Lalande, et Le Passage) contiennent de 2 à 6 µg/L de cuivre. L'origine du cuivre est ici difficile à déterminer. Les conditions captives de l'aquifère sont favorables à une présence naturelle du cuivre (solubilisation d'oxydes de fer et de manganèse contenant du cuivre). Une pollution liée à l'état des captages est cependant également possible, en particulier pour les forages de Lalande et du Passage, pour lesquels le chrome a mis en évidence une telle contamination.

➢ Fer :

L'essentiel des points d'eau situés dans la zone captive de la nappe contiennent des teneurs significatives en fer (de 40 µg/L à 3060 µg/L). Les conditions réductrices du milieu sont ici favorables à une origine naturelle du fer.

A l'inverse, étant donné leur caractère captif, il est surprenant de ne pas rencontrer de fer dans les forages de Tournon, Boulazac, Proissans, Le Change et Savignac. Pour les quatre premiers forages, les conditions d'oxydoréduction ne sont pas caractéristiques d'une nappe captive (Eh= 239 à 263 mV). En outre, il a déjà été démontré que dans ces forages, l'eau du Jurassique se mélange avec des eaux d'aquifères superficiels. L'eau d'exhaure n'est donc pas favorable à la présence de fer dont l'absence est alors normale. Dans le cas du forage de Savignac, l'eau prélevée est plus réductrice car, non seulement Eh=186 mV, mais aussi aucun mélange avec des eaux issues de nappes libres n'a été mis en évidence. L'absence de fer doit dans ce cas être attribuée à l'absence de minéraux riches en fer.

➢ Manganèse :

Dans le domaine minéralisé, les teneurs en manganèse sont significatives voire supérieures à la norme (18 à 81 µg/L). Comme pour le fer, les conditions réductrices du milieu suggèrent une origine naturelle du manganèse dans ces eaux.

2.3.4. Identification des processus

L'aquifère du Jurassique a permis de tester deux des processus évoqués dans la méthodologie : le passage nappe libre – nappe captive et la drainance (et/ou les mélanges).

Passage nappe libre – nappe captive

D'après les données géologiques initialement collectées sur l'aquifère du Jurassique, la nappe est libre au Nord et au Nord-Est (sources de Crezen, Blagour, et La Glane) et progressivement captive au Sud (Figure 19).

D'après la méthodologie, les analyses chimiques mettent également à disposition plusieurs outils pour identifier le passage libre – captif de la nappe. Ces outils sont : les paramètres physico-chimiques (Eh, O_2 dissous,...), les éléments métalliques, le carbone organique dissous, ou encore les nitrates. Les résultats ainsi obtenus pourront être comparés aux données géologiques et hydrogéologiques.

➢ Evolution des paramètres physico-chimiques :

Les figures suivantes représentent l'évolution des principaux paramètres physico-chimiques en fonction de la distance parcourue par l'eau dans l'aquifère, depuis la zone de recharge vers la zone la plus profonde.

D'après ces figures, au fur et à mesure qu'elle s'écoule, l'eau de la nappe devient de plus en plus réductrice (Eh et O_2 diminuent). Sur la Figure 30, le Eh diminue brutalement entre les forages de Tournon et de Savignac. Cette chute est caractéristique d'un passage nappe libre – nappe captive. D'après les indices physico-chimiques, c'est donc dans ce secteur que se trouve la limite libre – captif de l'aquifère. Ces résultats ne s'accordent pas avec les données géologiques qui situent la limite dans la région de Périgueux (cf. carte piézométrique). Cette discordance concerne les forages de Boulazac, Tournon, Le Change, Proissans, et éventuellement Savignac.

Deux hypothèses peuvent expliquer cette différence :

- il existe dans ces forages un mélange entre les eaux captives du Jurassique (pauvres en O_2 dissous et de Eh faible) et des eaux de nappes superficielles (riches en O_2 dissous et de Eh relativement fort),
- il existe un artéfact lié aux conditions de prélèvements. En effet, l'échantillonnage a été réalisé dans des forages exploités pour l'AEP et pompés, non pas en continu, mais de façon alternative. Il arrive dans ce cas que de l'air soit piégé dans le forage et que l'eau d'exhaure soit ainsi mise en équilibre avec un milieu oxydant. Son potentiel d'oxydoréduction augmente alors, tout comme la quantité d'oxygène dissous. Les paramètres mesurés dans ces conditions ne sont donc pas représentatifs de l'état de la nappe.

Le cas de ces forages sera discuté dans le paragraphe suivant consacré aux mélanges.

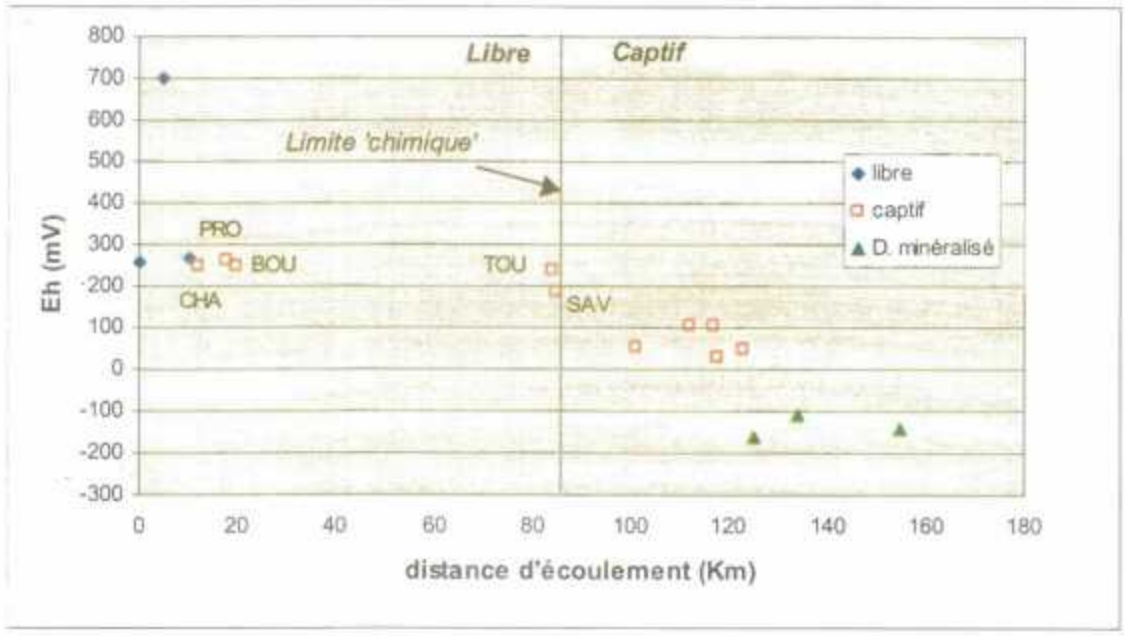


Figure 30 : évolution du potentiel d'oxydoréduction en fonction de la distance d'écoulement dans le Jurassique.

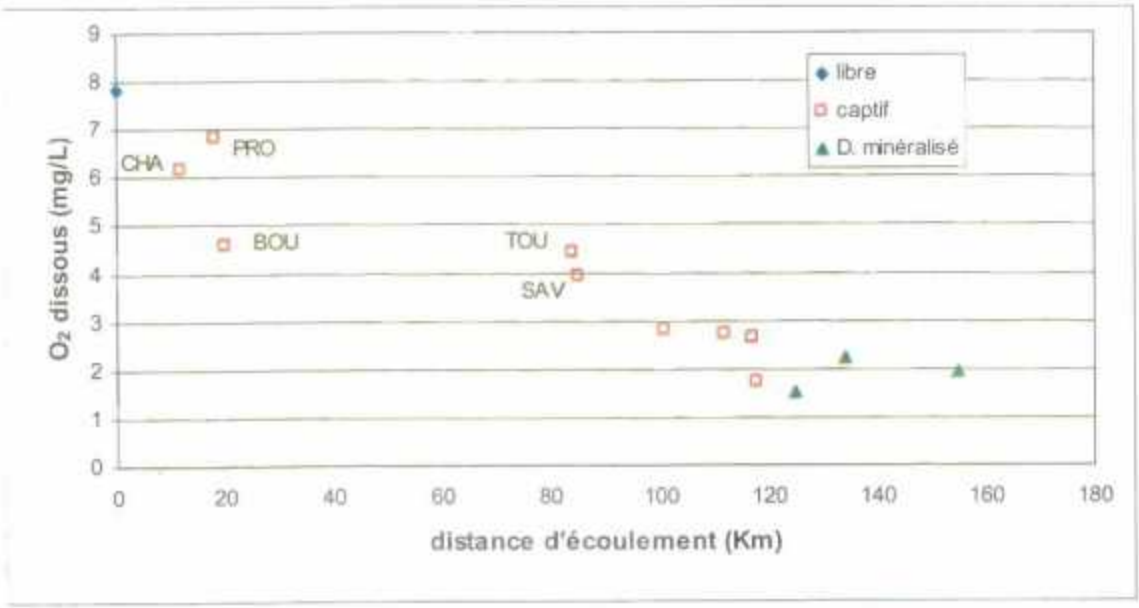


Figure 31 : évolution de la teneur en oxygène dissous en fonction de la distance d'écoulement dans l'aquifère du Jurassique.

➢ Evolution du nitrate :

La Figure 23 représente l'évolution du nitrate en fonction de la distance parcourue par l'eau dans l'aquifère. Elle montre une diminution progressive du nitrate par dénitrification. Elle montre également que les forages de Tournon et de Proissans sont anormalement riches en nitrate.

➢ Evolution des teneurs en fer :

La Figure 32 représente l'évolution de la teneur en fer dans l'aquifère en fonction de la distance parcourue. Elle montre qu'après les forages de Tournon et de Savignac, la concentration en fer augmente brutalement. Ce seuil marque théoriquement le passage en captivité de la nappe. Une fois de plus, cette limite 'chimique' ne s'accorde pas avec celle définie par la géologie et l'hydrogéologie.

L'absence de fer dans les forages identifiés comme captifs par la géologie, n'est cependant pas une argument déterminant pour affirmer que les eaux issues de ces forages ne sont pas typiques d'une nappe captive. Le fer n'a en effet peut-être pas encore simplement eu le temps de passer en solution.

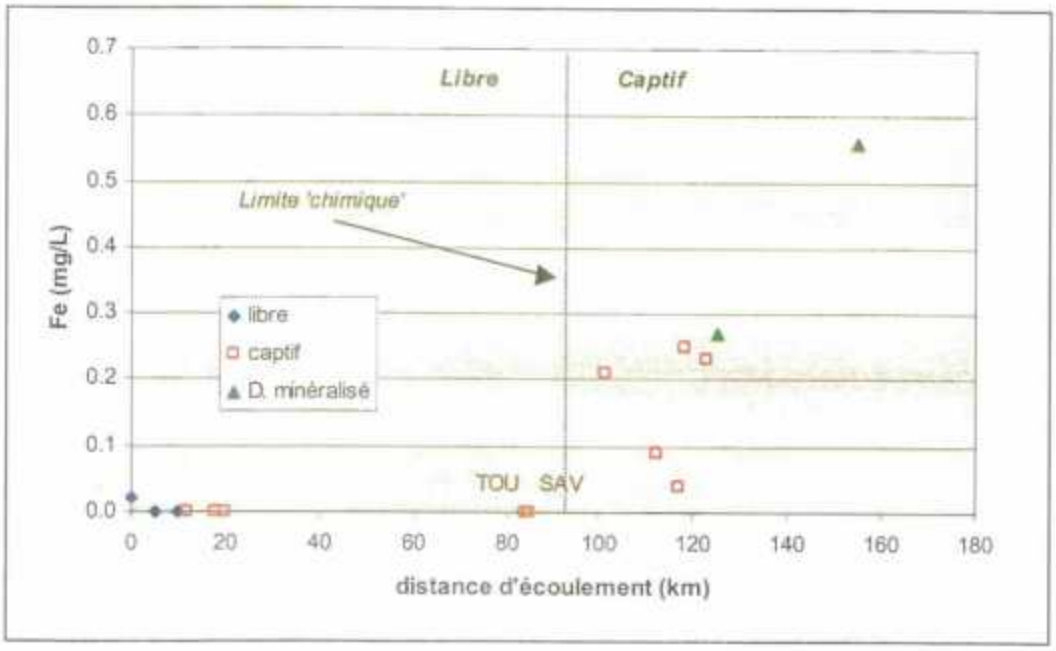


Figure 32 : évolution de la teneur en fer en fonction de la distance d'écoulement dans l'aquifère du Jurassique.

➢ Conclusion :

Les données géologiques et chimiques ne s'accordent pas pour localiser le passage nappe libre – nappe captive.

D'après la géologie et l'hydrogéologie, la zone libre est mince et l'aquifère, à partir du moment où il n'affleure plus, devient rapidement captif. Les forages de Boulazac, Le Change, Proissans et Tournon sont captifs. Il peut toutefois exister des effets géologiques locaux (faille par exemple) qui ont pour conséquence de mélanger les eaux du Jurassique avec des eaux issues de nappes plus superficielles. Ce cas a été reconnu à Tournon où la proximité d'une faille et l'existence de vides karstiques constituent un drain vers le captage pour les eaux d'aquifères du Tertiaire.

D'après les analyses chimiques réalisées en novembre 2001 (teneurs en nitrate, Eh, O_2 dissous et éléments métalliques), les forages précédemment cités ne sont pas toujours captifs et la limite libre – captif se situe dans la région de Tournon et de Savignac. Ces analyses ont cependant pu être perturbées par des effets anthropiques (forages mélangeant plusieurs horizons aquifères).

La limite libre – captif est finalement bien celle définie par les données géologiques. On retiendra donc que les outils chimiques disponibles pour reconnaître un passage nappe libre – nappe captive sont utiles mais pas univoques. Il reste indispensable de tenir compte des informations géologiques et hydrogéologiques.

Mise en évidence de mélanges

Les résultats des analyses chimiques et isotopiques ont permis de mettre en évidence deux types de mélange dans l'aquifère du Jurassique :

- un mélange, dans certains forages, entre des eaux du Jurassique et des eaux de niveaux supérieurs
- un mélange par drainance dans le domaine minéralisé entre les eaux du Jurassique et les eaux du Trias sous-jacent.

Mélanges dans les forages

Comme l'a montré le paragraphe précédent sur le passage nappe libre – nappe captive, plusieurs indicateurs chimiques (nitrate, fer, Eh, O_2 dissous) montrent que les forages de Proissans, Le Change, Boulazac, et Tournon ont une signature de nappe libre. Deux hypothèses ont été avancées pour expliquer cette particularité :

- il existe dans ces forages un mélange entre les eaux captives du Jurassique (pauvres en O_2 dissous, en nitrates, riches en fer, et de Eh faible,) et des eaux de nappes superficielles (riches en O_2 dissous et en nitrates, pauvres en fer, et de Eh relativement fort),
- il existe un artéfact lié aux conditions de prélèvements. En effet, l'échantillonnage a été réalisé dans des forages exploités pour l'AEP et pompés, non pas en continu, mais de façon alternative. Il arrive dans ce cas que de l'air soit piégé dans le forage et que l'eau d'exhaure soit ainsi mise en équilibre avec un milieu oxydant.

Pour valider l'une ou l'autre de ces hypothèses, il convient d'étudier chaque forage.

- Boulazac : dans ce forage, l'eau est oxydante (Eh = 247 mV et O_2= 4.59 mg/L), il n'y a pas de teneur significative en fer, et la teneur en nitrate suit l'évolution normale d'une dénitrification (Figure 23). Hormis des conditions un peu trop oxydantes, cette eau est donc relativement conforme à une eau située en début de nappe captive. La meilleure hypothèse pour expliquer les particularités de cette eau est donc la deuxième évoquée ci-dessus.

- Le Change : le profil de l'eau d'exhaure de ce forage est relativement le même que celui de Boulazac : Eh oxydant, richesse en O_2 dissous, absence de fer, et teneur en nitrate conforme à une dénitrification. L'existence d'un artéfact au moment du prélèvement explique là aussi le caractère oxydant de cette eau.

- Proissans : les analyses précédentes ont montré que l'eau de ce forage était oxydante (Eh = 263 mV), riches en nitrate (24.2 mg/L), et dénuée de fer. Avec de telles teneurs en nitrate, la deuxième hypothèse est impossible. Il faut donc envisager dans ce forage l'existence d'un mélange avec des eaux superficielles, oxydantes et contaminées par les nitrates. Ce mélange peut avoir deux origines : soit le forage a été mal réalisé ou a vieilli et il mélange les eaux de niveaux différents, soit il existe une faille et/ou des vides karstiques qui drainent l'eau d'un autre horizon aquifère

vers le captage. Or d'après la coupe technique du forage, seul l'aquifère du Jurassique (niveau oxfordien) est capté. Les autres niveaux sont isolés par un tubage API. Ce matériau est suffisamment résistant pour qu'il n'y ait pas de fuites. Il faut donc envisager que l'environnement géologique du forage induise un mélange avec des eaux d'aquifères superficiels.

- Tournon : les caractéristiques de cet ouvrage sont les mêmes qu'à Proissans c'est à dire Eh et O_2 dissous forts, absence de fer, et enrichissement en nitrate. Il a en outre été reconnu par Aurouze *et al.* (1996) que, par l'intermédiaire d'une faille et de vides karstiques, ce forage pouvait être alimenté par les nappes du Tertiaire.

En conclusion, il existe dans les forages de Proissans et de Tournon des mélanges d'origine naturelle liés aux conditions géologiques entre les eaux du Jurassique et les eaux d'aquifères superficiels. Les ouvrages de Boulazac et Le Change sont en revanche « normaux » et ne mélangent pas d'horizons aquifères différents.

Drainance

L'analyse des isotopes des sulfates et du strontium peut permettre de mettre en évidence une alimentation par la nappe du Trias sous-jacente dans le domaine minéralisé.

Rappelons que les pluies dans la région présentent des teneurs en chlorure comprises entre 2.5 et 5 mg/L et des teneurs en sulfate, comprises entre 2 et 2.5 mg/L (cf. 1.1.4. et annexe 2 du volume 1).

Les forages dans la partie libre de l'aquifère ont une composition chimique pauvre en sulfate, entre 5 et 6 mg/L, proche de celle des pluies. Dans la partie captive de l'aquifère, la composante pluies ne peut expliquer à elle seule la minéralisation en sulfate, qui varie entre 10 et 436 mg/L. La formation aquifère du Jurassique ne contient pas de minéraux sulfatés susceptibles d'être à l'origine de ces valeurs enrichies.

L'origine du sulfate peut avoir deux autres origines possibles :
- le lessivage de formations riches en évaporites, la composition isotopique variant selon l'âge géologique des évaporites traversées,
- l'oxydation de sulfures présents dans les sédiments et donnant une minéralisation en général plus faible.

Une troisième hypothèse, uniquement en bordure de mer, donc à exclure ici, peut être une infiltration directe d'eau de mer. Cette troisième hypothèse peut être exclue, d'autant que le site n'est pas en bord de mer. Il faut rechercher une origine de la minéralisation à partir soit de lessivage d'évaporites, soit d'oxydation de sulfures au sein des formations géologiques.

Les point représentatifs des sulfates dissous dans les points échantillonnés de l'aquifère du Jurassique sont représentés dans un diagramme $\delta^{34}S$ (SO_4) *versus* $\delta^{18}O$ (SO_4) (Figure 33) et dans un diagramme teneur en sulfate *versus* $\delta^{34}S$ (SO_4) (Figure 34).

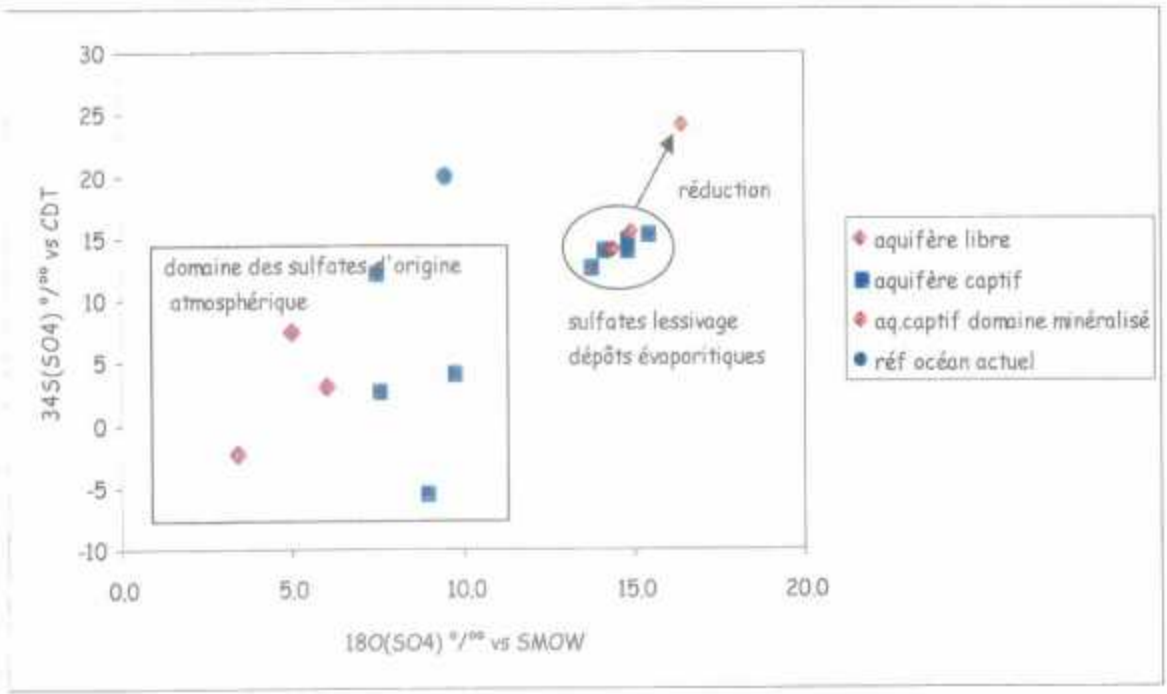


Figure 33 : diagramme$\delta^{34}S$ (SO_4) versus $\delta^{18}O$ (SO_4) dans l'aquifère du Jurassique.

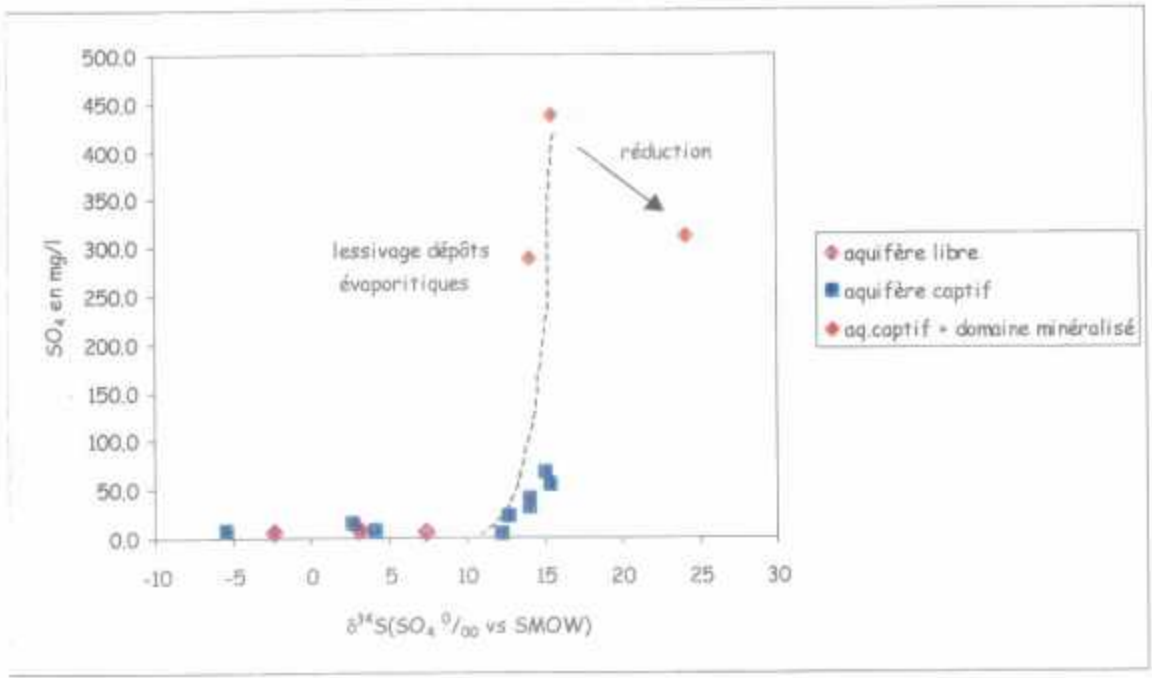


Figure 34 : diagramme teneur en sulfate versus $\delta^{34}S$ (SO_4) dans l'aquifère du Jurassique.

La composition isotopique des sulfates des captages dans la partie libre est voisine de celle du domaine des précipitations atmosphériques, comme prévu par l'analyse de leur composition chimique. En revanche certains captages situés dans la partie captive de l'aquifère ont des signatures très voisines de celle des forages et sources dans la partie libre. Ceci est encore un témoignage en faveur d'un mélange au sein de ces forages entre l'aquifère jurassique et un aquifère plus superficiel du Tertiaire.

Dans la partie captive, la signature isotopique tend à s'enrichir en oxygène-18 et soufre-34 pour atteindre les valeurs les plus fortes lorsque l'on se rapproche du domaine minéralisé. Même en dehors du secteur d'influence du domaine minéralisé identifié par la composition chimique, les compositions isotopiques des eaux sont très voisines.

Les teneurs en isotopes lourds des sulfates évaporitiques marins montrent que des régimes permanents, différents de celui établi actuellement, ont existé dans les océans au cours des temps géologiques (Claypool et al., 1980). De nombreuses études mettent en évidence :
- d'une part, une relative concordance entre les teneurs isotopiques de sulfates évaporitiques déposés à la même période en différents lieux,
- d'autre part des différences significatives de teneurs isotopiques liées à l'âge des dépôts.

Le diagramme de l'évolution des teneurs en isotopes lourds du sulfate marin au cours des temps géologiques (annexe 3 § 8 du volume 1) établi par Claypool *et al.*(1980) montre que la composition isotopique mesurée dans le sulfate dissous de l'eau de mer est la suivante :

	δ18O(SO4) en ‰	δ34S (SO4) en ‰
Jurassique	13-14	17
Trias	13-15	10 et 17 (10 à la base du trias)

La composition isotopique mesurée dans le sulfate dissous des eaux dans la partie captive de l'aquifère peut-être obtenue par lessivage de dépôts évaporitiques d'âge triasique. De tels dépôts ont déjà été rencontrés plus au sud dans le domaine minéralisé au sein de l'Eocène en Gironde (Chery *et al.*, 1994).

Ceci est confirmé par le fait que ces eaux s'approchent d'un équilibre avec les minéraux tels que le gypse et la halite. Il existe donc une drainance ascendante depuis les dépôts évaporitiques du Trias vers le Jurassique (Figure 17, Figure 18).

Si l'on souhaite confirmer de façon certaine l'origine de la minéralisation sulfatée, il serait nécessaire de mesurer la composition isotopique des dépôts eux-mêmes, pour affirmer la concordance des teneurs.

➢ Le cas du forage de Casteljaloux :

Pour ce forage, la composition isotopique est très différente. Elle pourrait être expliquée par la réduction des sulfates. En effet au sein de ce forage, le potentiel d'oxydoréduction est très faible et témoigne d'un milieu très réducteur (augmentation de NH_4 avec 0.8 mg/L, augmentation du fer dissous, avec 3.06 mg/L). Elle correspond dans le diagramme à une pente de 4, témoin de la réduction.

➢ Les isotopes du strontium :

La Figure 35 représente le rapport isotopique $^{87}Sr/^{86}Sr$ des échantillons prélevés en fonction de l'inverse de la teneur en strontium. Dans ce diagramme, trois groupes de points se distinguent:

- un premier groupe (1) inclue les points de prélèvements situés dans la zone libre de l'aquifère à l'exception de la source de Blagour (sources de Crezen et de La Glane). L'eau de ces sources émergeant dans les calcaires du Bathonien est pauvre en strontium et son rapport $^{87}Sr/^{86}Sr$ se situe autour de 0,7087 et 0,7088. Ces faibles teneurs en Sr sont conformes avec des eaux jeunes n'ayant pas eu le temps d'interagir suffisamment longtemps avec la matrice rocheuse pour s'enrichir en strontium. D'après Koepnick *et al.* (1990), le rapport $^{87}Sr/^{86}Sr$ pour des calcaires purs du Bathonien est compris entre 0,7068 et 0,7075. Les valeurs mesurées sont donc un peu plus élevées mais elles peuvent s'expliquer par le fait que les calcaires drainés ne sont pas purs et qu'ils peuvent contenir des intercalations argileuses. Les argiles induisent en effet une augmentation du rapport $^{87}Sr/^{86}Sr$.

- un deuxième groupe dont les points décrivent une courbe (2). Ce groupe intègre les forages situés dans la partie captive de l'aquifère (de Proissans et Le Change à Lalande) ainsi qu'un point du domaine minéralisé (Le Passage), à l'exception de Tournon, captage dans lequel ont lieu des mélanges avec l'eau d'aquifères supérieurs. Sur cette courbe, les points représentatifs des forages se distribuent dans le sens de l'écoulement de la nappe, c'est à dire des eaux les plus proximales et les plus jeunes (Proissans et Le Change) aux eaux les plus distales et les plus vieilles (Lalande et Le Passage). Autrement dit, la teneur en Sr augmente au fur et à mesure que l'eau de nappe s'écoule, ce qui est logique compte tenu de l'augmentation du temps de contact eau – roche. En ce qui concerne le rapport $^{87}Sr/^{86}Sr$, celui-ci diminue de Proissans et Le Change à Boulazac (0,7085 à 0,7080). Ces forages captent les niveaux du Bathonien et de l'Oxfordien. D'après Koepnick *et al.* (1990), les rapports $^{87}Sr/^{86}Sr$ varient entre 0,7068 et 0,7075 pour le Bathonien et 0,7068 et 0,7073 pour l'Oxfordien. En considérant que les calcaires drainés ne sont pas purs, les rapports mesurés sont donc conformes avec des valeurs représentatives du Jurassique non influencé par des eaux plus minéralisées. A partir de Savignac, le rapport $^{87}Sr/^{86}Sr$ augmente progressivement et de façon significative. A Savignac, la signature isotopique du strontium est encore celle du Jurassique non influencé. De Lafitte au Passage, le rapport augmente de telle façon qu'il semble influencé par un mélange entre des eaux dont la signature est celle du Jurassique et des eaux dont le

rapport $^{87}Sr/^{86}Sr$ est bien supérieur. L'analyse des éléments majeurs et mineurs, et des isotopes des sulfates a déjà montré qu'il existait au sud de la Garonne une drainance ascendante depuis le Trias sous-jacent. Il est donc envisageable que les eaux des forages de Lafitte à Lalande soit également le résultat d'un mélange entre des eaux du Jurassique et des eaux du Trias. D'après Koepnick *et al.* (1990), le rapport $^{87}Sr/^{86}Sr$ des carbonates du Trias se situe entre 0,7075 et 0,7079. Cependant des rapports plus forts ont déjà été relevés. Petelet (1998) mesure ainsi un rapport $^{87}Sr/^{86}Sr$ égal à 0,7137 issu d'un lessivage à l'eau distillée du Trias marneux gypsifère du bassin versant de l'Hérault. Dans une zone comprise entre Lafitte et Le Passage, l'existence d'une drainance ascendante depuis des niveaux triasiques (marneux ?) sous-jacents semble donc se confirmer. L'analyse des isotopes des sulfates va d'ailleurs dans le même sens. Sur la Figure 33, les mêmes forages présentent des signatures isotopiques traduisant le lessivage de dépôts évaporitiques.

- les forages de Casteljaloux et de Réaup forment le troisième groupe de points (3). Pour ces eaux, qui sont les plus anciennes, la teneur en Sr est comme prévu très forte. Les rapports $^{87}Sr/^{86}Sr$ se situent entre 0,7074 et 0,7080. A l'aide de l'analyse des éléments majeurs et mineurs et des isotopes des sulfates, une influence par drainance ascendante du Trias a déjà été reconnue. D'après Koepnick *et al.* (1990), le rapport $^{87}Sr/^{86}Sr$ des sédiments du Trias se situe entre 0,7075 et 0,7079, ce qui correspond aux valeurs mesurées dans les forages de Casteljaloux et de Réaup. L'eau de ces forages semble donc résulter d'un mélange entre les eaux du Jurassique non influencé rapport $^{87}Sr/^{86}Sr$ est le même que dans les forages de Proissans et Le Change (0,7080 à 0,7085) et des eaux issues du Trias sous-jacent. D'après leur rapport $^{87}Sr/^{86}Sr$ plus proche de celui des sédiments du Trias carbonaté (0,7049 à 0,7080), le faciès des dépôts triasiques qui influence les forages de Casteljaloux et Réaup est différent des dépôts triasiques qui influencent les forages situés entre Lafitte et Le Passage. Il semble être plus carbonaté.

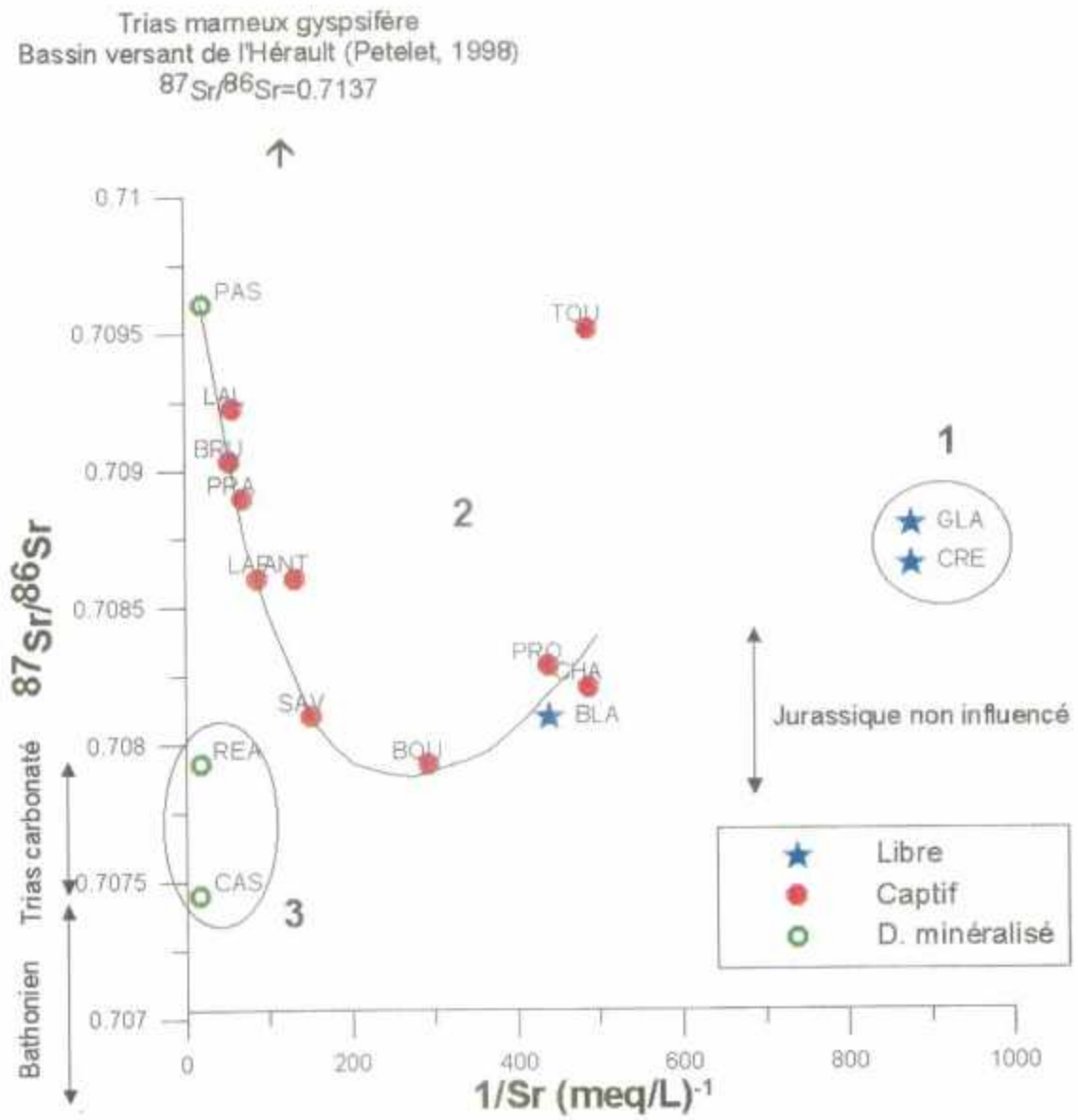


Figure 35 : diagramme $^{87}Sr/^{86}Sr$ versus 1/Sr dans les eaux du Jurassique moyen et supérieur.

D'autres corrélations montrent les mêmes résultats. On retrouve ainsi sur un diagramme $^{87}Sr/^{86}Sr$ versus Na les mêmes pôles d'influence (Figure 36).

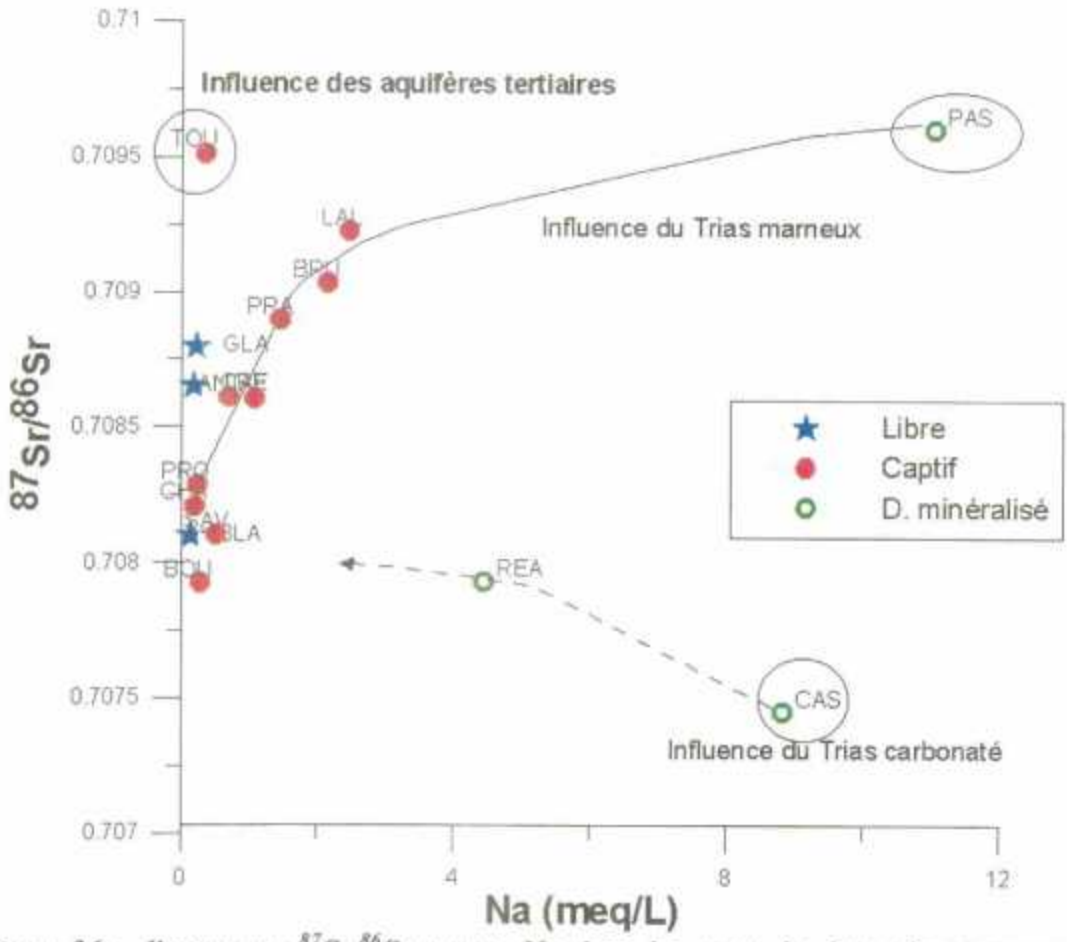


Figure 36 : diagramme $^{87}Sr/^{86}Sr$ versus Na dans les eaux du Jurassique moyen et supérieur.

En conclusion, l'analyse des isotopes du strontium a permis de mettre en évidence :

- l'existence d'une drainance ascendante depuis le Trias sous-jacent. Cet apport d'eau a été identifié dans les forages situés entre Lafitte et Casteljaloux.
- deux signatures distinctes dans les eaux influencées par le Trias témoignant de l'influence possible de deux faciès triasiques différents : un Trias plus marneux d'une part et un Trias plus carbonaté d'autre part. De Lafitte au Passage, les eaux seraient influencées par les dépôts du Trias marneux, tandis que les eaux de Casteljaloux et de Réaup recevraient une eau issue du Trias carbonaté.

2.3.5. Compléments sur l'origine des eaux

Les isotopes stables de l'eau

La fonction entrée sur la zone d'étude n'est pas connue. On s'appuiera sur des données dans le secteur de Dax, et des données obtenues sur le Massif Central. En effet, de par le positionnement géographique de la zone d'étude, il paraît vraisemblable de rechercher une origine des masses d'air principalement d'origine atlantique.

La composition isotopique moyenne des pluies à Dax calculée sur 3 cycles hydrologiques complets est de –5.7 ‰ vs SMOW pour l'oxygène-18 et de –34.5 ‰ vs SMOW pour le deutérium.

Les point représentatifs des points échantillonnés sont représentés dans un diagramme $\delta^2H(H_2O)$ *versus* $\delta^{18}O(H_2O)$ (Figure 37). Dans ce diagramme, nous avons également figuré :

- la droite moyenne mondiale des précipitations d'origine océanique (Craig, 1961), d'équation $\delta^2H = 8\delta^{18}O + 10$, réajustée par Rozanski et al. (1993) avec $\delta^2H = 8\delta^{18}O + 10.8$,
- la droite établie sur la commune de Dax, d'équation avec $\delta^2H = 8\delta^{18}O + 9.76$, par Chery et al. (1999), et Petelet et al. (2002).
- la droite établie à l'échelle du Massif Central à partir de 105 sources superficielles, d'équation $\delta^2H = 8\delta^{18}O + 13.1$ (Fouillac et al., 1991),

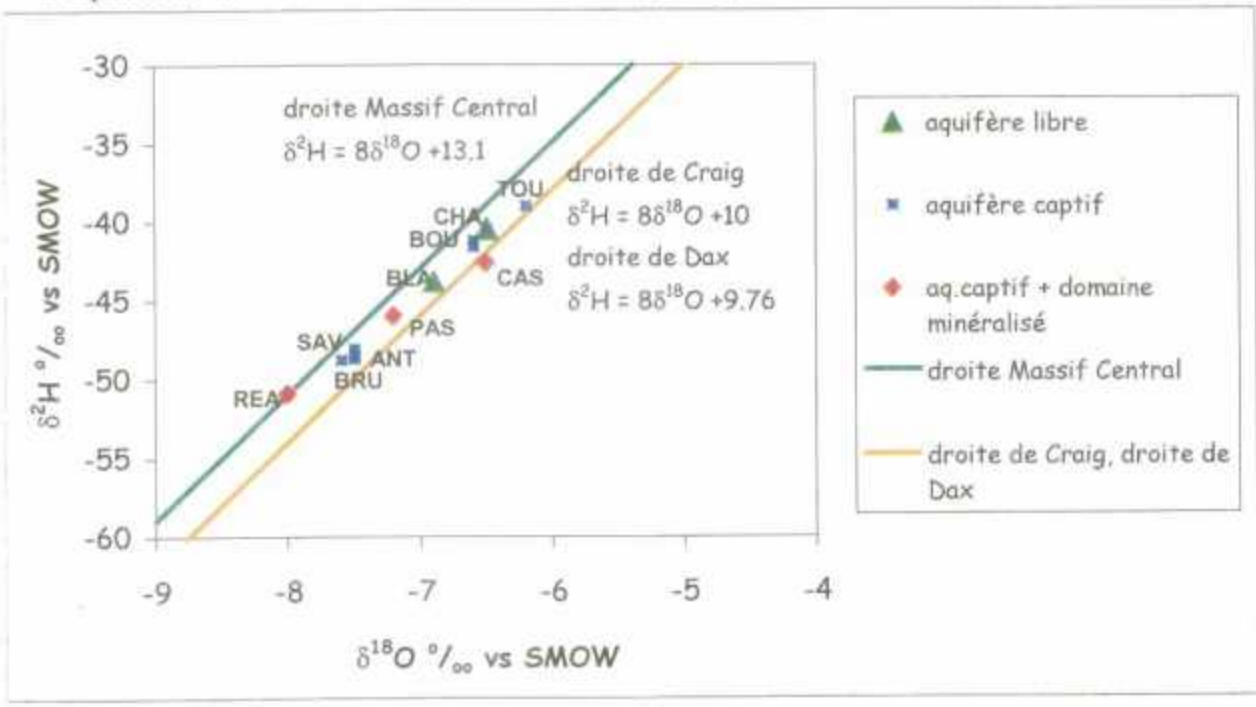


Figure 37 : Diagramme $\delta^2H(H_2O)$ versus $\delta^{18}O(H_2O)$

Les points représentatifs des eaux échantillonnées dans l'aquifère du Jurassique s'alignent entre les deux droites définies, celle de Craig (et proche de celle de Dax) et celle définie pour le Massif Central, donc témoignent d'une origine des masses d'air majoritairement de type atlantique.

Pour les points échantillonnés dans la partie libre, la composition isotopique des points de l'aquifère du Jurassique semble très proche de la composition isotopique de la fonction d'entrée actuelle sur la zone d'étude. La composition isotopique moyenne des

eaux dans la partie libre est voisine de celle des pluies à Dax, entre –6.2 et –6.9 et entre –39 et –41 ‰ respectivement pour l'oxygène-18 et le deutérium. L'effet de continentalité est probablement à l'origine de cette différence de composition entre les pluies à Dax et les pluies sur la bordure du Causse en Dordogne.

Pour les points échantillonnés dans la partie captive de l'aquifère, on observe, à l'exception des 4 points déjà mis en évidence à travers l'étude chimique, un appauvrissement des teneurs, jusqu'à 2 ‰ en oxygène-18 et 10 ‰ en deutérium. Les points semblent de plus s'aligner plus près de la droite établie sur le Massif central que d'une droite de type atlantique (droite de Craig et droite locale de Dax). Les 4 points de Proissans, Le Change, Boulazac et Tournon indiqueraient, comme déjà évoqué par leurs caractéristiques chimiques, une origine d'une recharge proche de celle des eaux dans la partie libre et donc une recharge probablement plus récente.

Dans les parties libres et captives de l'aquifère du Jurassique, l'origine des eaux reste météorique, avec une influence de masses d'air atlantiques. La composition isotopique de l'eau n'a pas été modifiée lors de la circulation en profondeur. Il n'y a pas eu échange entre l'oxygène des eaux d'infiltration et l'oxygène des minéraux des roches traversées au cours du transfert, ni mélange avec d'autres fluides.

La composition isotopique des eaux météoriques est reliée à des paramètres géographiques ou paléogéographiques : latitude, altitude, saison, période climatique (cas d'eaux anciennes précipitées sous un climat qui n'a plus cours actuellement, exemple des eaux héritées des périodes plus froides).

Ainsi, dans notre cas d'étude, l'appauvrissement observé dans les eaux des forages situés dans le domaine minéralisé pourrait suggérer un effet paléoclimatique, lié à une recharge sous un climat différent, plus froid et avec une composante des masses d'air d'origine légèrement différente. La recharge de ces points est plus ancienne : on peut émettre l'hypothèse que la composition isotopique de ces points peut être mise en relation avec la composition isotopique existant à l'époque de la recharge, dans la bordure du Causse (avec une participation légèrement plus marquée de masses d'air d'origine méditerranéenne ?).

Ces eaux échantillonnées au sein de l'aquifère captif, on l'a vu précédemment témoignent d'une forte interaction eau-roche témoin d'un temps de résidence plus long au sein de l'aquifère. L'appauvrissement de 2 ‰ en oxygène-18 et jusqu'à 14 ‰ en deutérium suggère vraisemblablement des activités faibles en carbone 14, et indiquent une origine dans le Pléistocène tardif (20 000-30 000 ans) de la recharge, comme ce que l'on a déjà observé dans l'aquifère des sables sous-molassiques à Dax (rap. BRGM R39397, Blavoux et al. 1993, Chery et *al.*,2000).

L'absence de tritium témoigne également de leur caractère ancien (cf. § suivant).

Age des eaux

➢ Utilisation du tritium :

Les eaux de l'aquifère du Jurassique présentent des teneurs en tritium comprises entre 6 et 8 UT pour la partie libre, et sont inférieures à 1 UT pour la partie captive à l'exception des points de Tournon, Boulazac, Proissans et Le Change dont les teneurs sont comprises entre 2 et 6 UT, pour ces points de la partie captive qui témoignent d'un caractère plus récent.

La valeur moyenne (pondérée des précipitations) obtenue à Dax sur 9 mois entre octobre 1997 et juin 1998 est de 3.8 UT, avec des valeurs plus faibles à l'automne et en hiver (entre 2 et 5UT) et des valeurs plus fortes en été et au printemps (de 4 à 10 UT) (les classiques vallées d'hiver et pics de printemps, cf. annexe 3 du volume 1).

Les valeurs observées pour la partie libre restent donc très proches de celles des eaux de pluies à Dax prises comme référence, légèrement plus élevées de par l'effet de continentalité qui joue puisque les points sont situés à 200 km de la côte atlantique. Ces teneurs impliquent pour les eaux de l'aquifère libre, étant données leurs caractéristiques chimiques très proches de celles des eaux de pluie, un temps de renouvellement court, de l'ordre de quelques mois au plus.

Pour les points de l'aquifère captif qui présentent des teneurs comprises entre 2 et 6 UT, étant donnée l'étude hydrochimique, un mélange entre une eau ancienne et une eau plus récente est probable (cf. § sur les mélanges ci-dessus).

Pour la partie captive sensu-stricto, les teneurs en tritium sont inférieures à 1 UT, et donc indiquent une recharge anté 1952. Ces eaux anciennes, dépourvues de tritium, témoignent qu'il n'existe pas de mélange avec des eaux superficielles actuelles, pour ces points.

L'effet paléo-climatique déjà observé à travers l'étude des isotopes stables est également visible sur un diagramme tritium *versus* $\delta^{18}O(H_2O)$ où les eaux récentes dont la teneur en ^{18}O est comprise entre –6.2 et –6.9 présentent des valeurs > 1 UT en tritium. En revanche, les échantillons dépourvus de tritium ont tous des signatures en isotopes stables appauvries. Le point représentatif de Casteljaloux pose problème ; il devrait avoir une signature plus appauvrie.

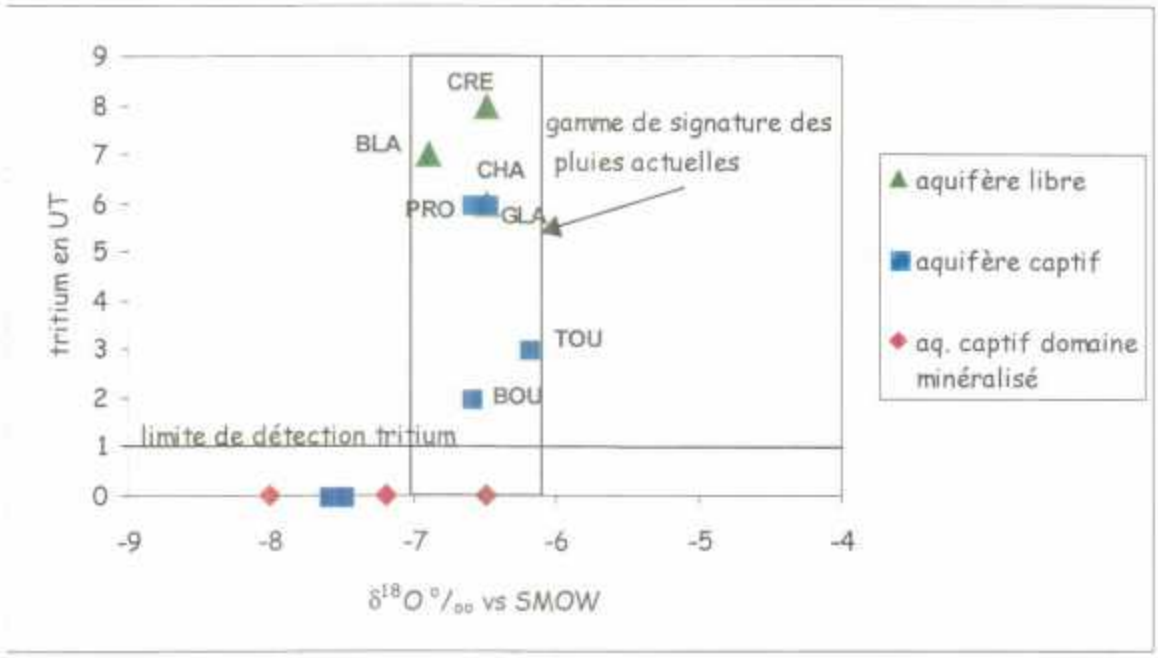


Figure 38 : Diagramme tritium versus $\delta^{18}O(H_2O)$ *dans le Jurassique.*

➢ Utilisation du carbone-14 :

L'activité carbone-14 mesurée est le résultat des fractionnements isotopiques mais aussi de sa décroissance radioactive. Afin d'estimer l'âge des eaux souterraines, il est donc nécessaire de corriger l'activité ^{14}C mesurée grâce aux modèles présentés dans l'annexe 3. Ceux ci corrigent l'activité initiale en fonction de l'état du système dans lequel les eaux ont circulé. Le carbone-13, isotope stable, n'est influencé que par les fractionnements et renseigne donc sur l'origine des espèces carbonées et les modèles de correction à appliquer.

Les origines principales du CITD (Carbone Inorganique Total Dissous) dans les eaux des forages du Jurassique sont les suivantes :

- le CO_2 issu du CO_2 atmosphérique + CO_2 produit dans les sols par les plantes,
- une dissolution éventuelle par les carbonates contenus dans la matrice de l'aquifère,
- un apport éventuel de CO_2 par oxydation de matière organique ? (dans le cas des zones les plus profondes).

Les teneurs en ^{13}C du CITD des trois forages échantillonnés au sein de l'aquifère régional, dans la partie captive, à proximité ou au sein du domaine minéralisé, varient de –4.6 et -8 $^{0}/_{00}$ vs PDB. Cet enrichissement en carbone-13 indique **l'existence probable d'une autre source de carbone au sein de l'aquifère, par interaction avec la matrice carbonatée (parfois dolomitique)**.

Ces 3 forages captent un faciès carbonaté (plus ou moins dolomitisé) très marqué : ce sont des forages profonds.

La valeur calculée en système ouvert pour le ^{13}C du CO_2 du sol en équilibre avec le CITD n'est pas compatible pour l'ensemble des 3 échantillons qui ont fait l'objet d'une mesure. Ainsi les modèles d'estimation de Ao de Gonfiantini et Mook qui sont des approches qui ne s'intéressent qu'aux interactions entre le CITD et l'atmosphère de la zone de recharge, sans prendre en compte les échanges avec la matrice donneront des résultats similaires à ceux du système ouvert. Ils ne seront pas appliqués. Le modèle de Vogel produit également une valeur très proche des valeurs mesurées : il ne prend pas en compte l'échange isotopique dans l'aquifère lui-même. Il ne sera pas utilisé.

S'il paraît vraisemblable d'invoquer une participation du carbone minéral "mort" au mélange, après fermeture du système sur la phase gazeuse biogène pour expliquer la dilution de l'activité ^{14}C du CITD, **il faut donc admettre un système fermé**, et que le CITD est d'origine mixte, CO_2 biologique et CO_2 d'origine minérale. Les modèles qui prennent en compte des échanges avec la matrice carbonatée (modèles de Tamers, Pearson, Fontes et Garnier, Evans) ont été appliqués pour estimer l'"âge réel" (annexe 3).

Les 3 forages montrent un $\delta^{13}C$ du gaz du sol en accord avec un système fermé. L'évolution de ces valeurs montrent une fermeture graduelle du système par rapport au CO_2, depuis la proximité des zones de recharge ou des failles jusqu'à un approfondissement de l'aquifère. L'enrichissement en carbone-13 corrélé à une diminution des activités carbone-14 témoigne de l'augmentation de l'interaction eau-roche.

La figure 39 schématise l'évolution de l'activité carbone-14 en fonction du $\delta^{13}C$ du CITD. En effet, les activités carbone-14 n'ont pas été mesurées dans les forages captant l'aquifère libre, ni dans les forages captant l'aquifère en début de captivité. Cependant, la plupart de ces points présentent des teneurs en tritium mesurables, témoignant d'une participation d'eau récente. La schématisation montre la classique diminution de l'activité en carbone-14 corrélée à un enrichissement en carbone-13. Les eaux les plus anciennes présentent des activités proches de 0 et des teneurs en carbone-13 qui témoignent d'une interaction avec le carbonate marin.

Les activités ^{14}C mesurées varient dans une gamme de 5.3 à 7.6 %. **La diminution de ces activités n'est pas en accord avec le cheminement des eaux au sein de l'aquifère, puisque le forage de Savignac est en amont hydraulique des deux autres forages, et pourtant, l'activité mesurée y est plus faible, et le forage du Passage est également en amont hydraulique du forage de Réaup.**

Dans cette figure, nous avons également représenté les points représentatifs de deux des forages étudiés par l'université de Bordeaux I (Aurouze et Vouvé, 1988) :

- Forage de St-Antoine de Ficalba N°national : 08788X0003/F (profondeur de 400m),

- Forage de Prayssas N°national : 08786X0003/F (profondeur de 640 m) en aval hydraulique du forage de St-Antoine de Ficalba.

Les analyses carbone-14 ont été réalisées par le LHGI (Laboratoire d'Hydrologie et de Géochimie Isotopique) de l'université Paris-Sud, centre d'Orsay, et les teneurs en tritium mesurées par le CRG (Centre de Recherches Géodynamiques) de Thonon-les-bains, Univ Paris VI. Les données obtenues sur ces forages sont les suivantes :

Forage	Date prélèvement	Activité ^{14}C %	$\delta^{13}C$ ‰ vs PDB	Age conventionnel ans BP	Tritium en UT
St- Antoine de Ficalba	Avril 1987	3.1 ± 0.5	-7.31	21 900	< 3.8
Prayssas	Avril 1987	4.2 ± 0.6	-7.06	19 000	<4

Ces données sont très voisines de celles observées dans cette étude. Comme pour les forages de Réaup, Le passage, situés en aval hydraulique de Savignac et pourtant présentant une activité plus élevée, la même observation peut-être faite entre les forages de St-Antoine de Ficalba et de Prayssas. Toutefois, on reste dans des fourchettes très voisines, si l'on tient compte des précisions analytiques.

Les eaux à l'aval apparaissent plus jeunes que celles situées en amont.

Estimation de l'âge des eaux par le radiocarbone

Dans ce type d'aquifère, les paramètres liés à la minéralisation de l'eau en zone de recharge sous une période ancienne sont inconnus. Il faut donc faire des approximations sur les conditions qui président (ou présidaient) à l'acquisition de la teneur en carbone dans l'eau. L'approche de l'origine de l'eau a montré en effet que la température à l'époque de la recharges des eaux les plus anciennes était plus froide que l'actuel.

Pour tous les échantillons, on considérera que les conditions en zone de recharge sont identiques en tous lieux et en tous temps. Les hypothèses introduites pour le calcul des âges sont les suivants :

- une teneur en $\delta^{13}C$ du gaz du sol prise à –21 ‰ vs PDB, valeur correspondant à un couvert végétal de type plantes à cycle C3, classique en région de climat tempéré,
- une activité ^{14}C du CO_2 du sol prise à 100%,
- une teneur en ^{13}C du carbonate solide prise égale à 0 ‰ vs PDB,
- une activité en carbone 14 du carbonate solide prise égale à 0%.

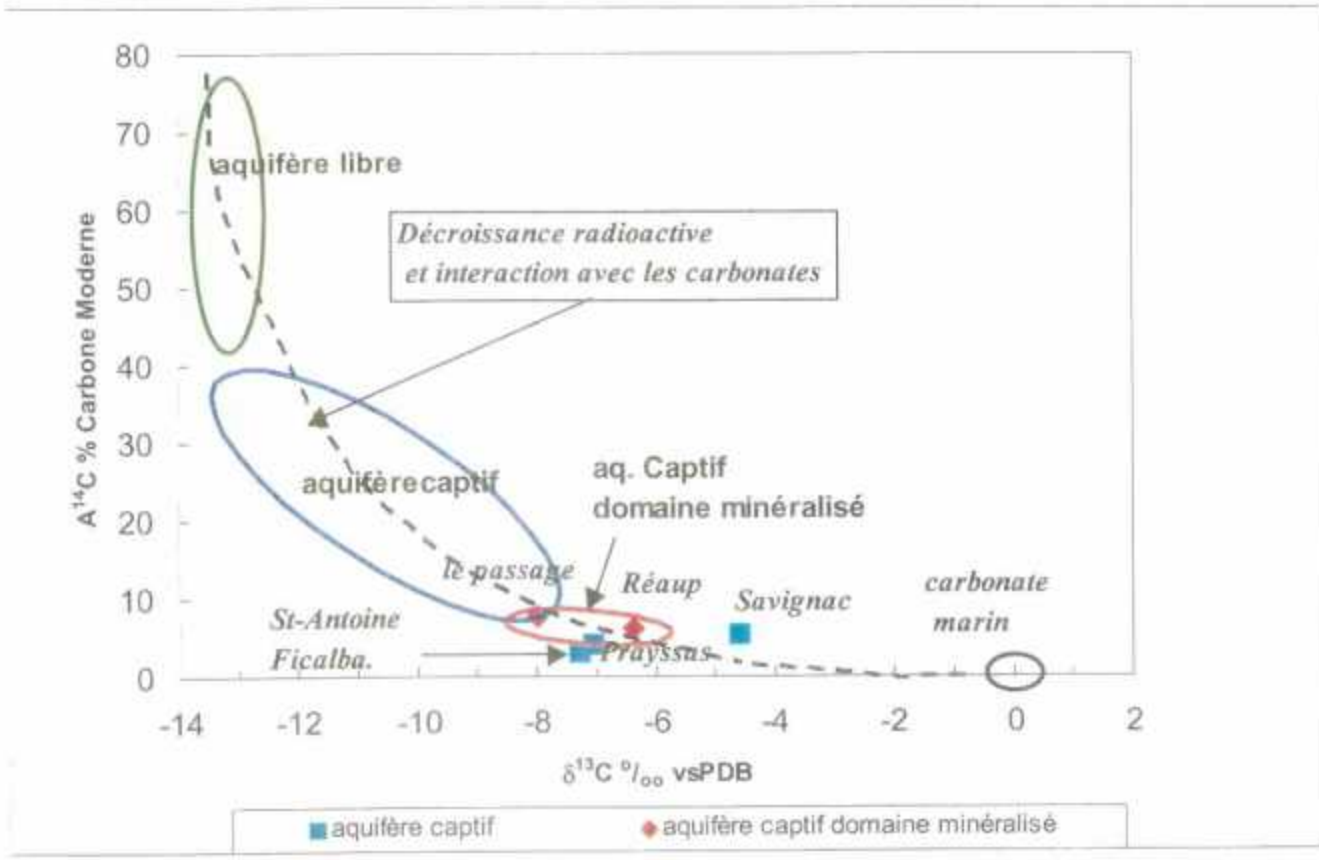


Figure 39 : relation entre teneurs en carbone-13 et activités carbone-14

Le tableau 13 présente une estimation des activités initiales et des âges carbone-14 associés. Les modèles de Tamers, Pearson, Fontes et Garnier, Evans (Annexe 3), prenant en compte un CITD d'origine biologique et minérale ont été utilisés pour l'estimation des âges des 3 forages.

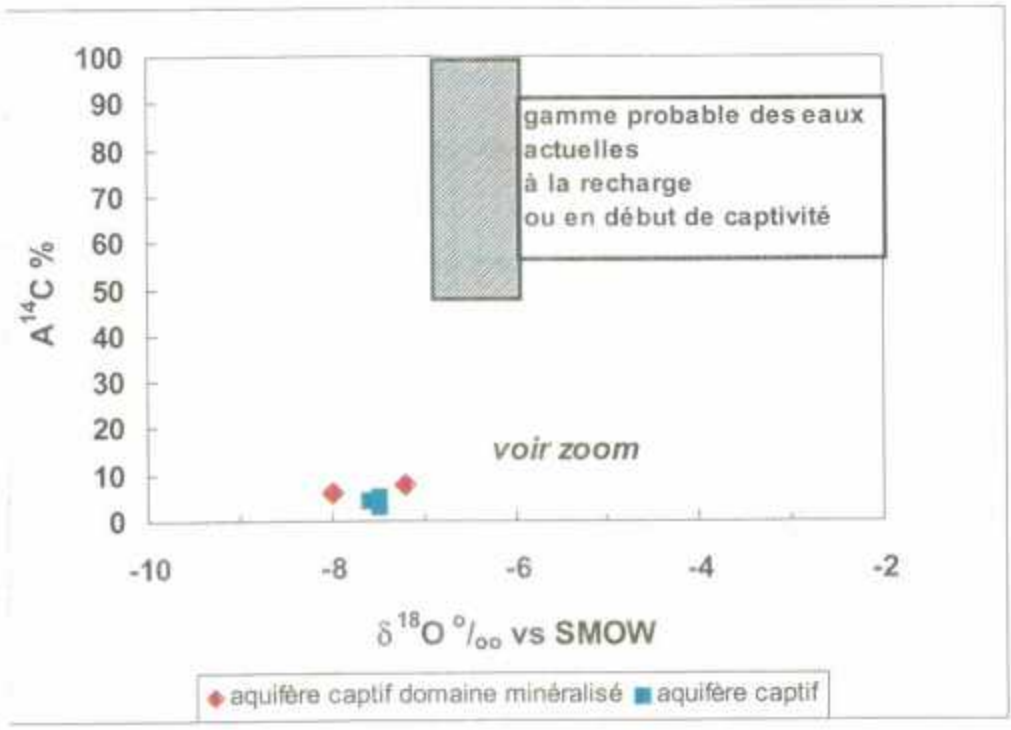
L'estimation, après correction avec tous les modèles, donne des âges Holocène et anté-Holocène (pleistocène) :

- forage de Savignac entre 10 000 et 19 000 ans,
- forage de Réaup entre 7 000 et 18000 ans,
- forage du Passage entre 10 000 et 16000 ans,
- forage de St-Antoine de Ficalba entre 15 000 et 23 700 ans,
- forage de Prayssas entre 11 900 et 21 000 ans.

Les activités ^{14}C sont toutes proches de 5% et l'estimation des âges reste délicate. Néanmoins on peut dire que ces eaux sont anté-Holocène. Afin de compléter les résultats obtenus, ces estimations d'âge par la méthode par le radiocarbone peuvent être comparées aux résultats obtenus avec l'oxygène-18 (fig. 40).

			Activité initiale ^{14}C en %							**Estimations des « âges carbone-14 » en années**				
Forage	**Date**	$\delta^{13}C$ ‰ vs PDB	**$A^{14}C$ pmc mesurée**	Tamers	Ingerson et Pearson	Fontes et Garnier	Fontes et Garnier	Evans	**Age avec Ao 100%**	Tamers	Ingerson et Pearson	Fontes et Garnier	Fontes et Garnier	Evans
Savignac	09/11/2001	4.6	5.3	52.68	21.9	0.19	20.84	19.34	23 550	18 939	11 730	-	11 320	10699
Réaup	28/11/2001	-6.4	6.1	53.16	30.48	14.65	28.97	26.06	22 410	17 898	13 298	7 246	12 878	12 004
Le Passage	29/11/2001	-8.0	7.6	53.27	38.10	27.06	37.23	34.72	20 720	16 096	13 325	10 499	13 135	12 559
St-Antoine de Ficalba	Avril 1987	-7.31	3.1	54.61	34.81	19.69	33.90	31.95	27 900	23 715	19 993	15 282	19 774	19 285
Prayssas	Avril 1987	-7.01	4.2	56.42	33.62	17.77	32.08	29.35	25 465	21 474	17 195	11 924	16 808	16 073

Tableau 13 : Estimation des activités initiales et des âges carbone-14



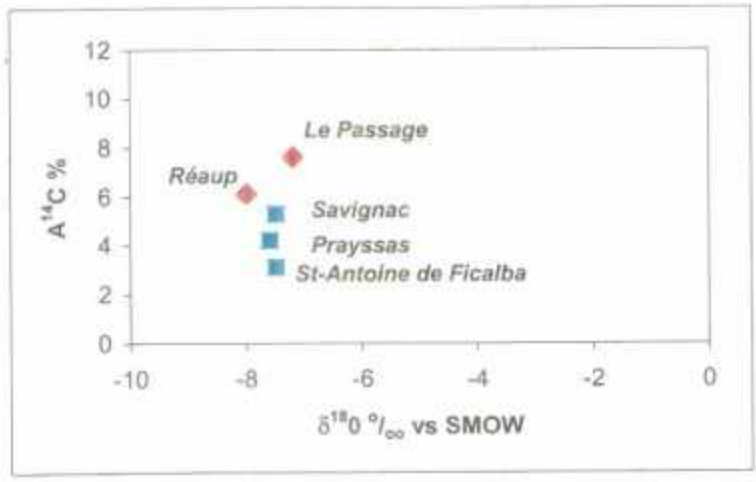


Figure 40 : relation entre $\delta^{18}O$ et les « âges carbone-14 ». Zoom sur les 5 forages analysés

On peut ainsi distinguer que :

- les points représentatifs des forages qui présentent des teneurs en ^{18}O similaires à celles des eaux actuelles de recharge, valeurs comprises entre –6 et –7 $^{0}/_{00}$ vs SMOW, présentent également des teneurs en tritium mesurables, et par conséquent la gamme d'activités carbone 14 probable est schématisée sur la figure 40 (activités supérieures à 50 %).
- Les points représentatifs des 5 forages présentent des teneurs en ^{18}O plus appauvries avec des activités carbone-14 faibles entre 3 et 8 %. Les eaux présentes au sein de

ces forages résultent d'une recharge probable lors d'un stade interglaciaire du Würm. Cette période est caractérisée par un climat froid et pluvieux.

On retrouve le classique effet paléo-climatique rencontré en Europe, dans les aquifères profonds.

Les teneurs appauvries en isotopes stables, associées à de faibles activités carbone-14 et à une absence de tritium, des 5 forages analysés témoignent d'une recharge en période plus froide. Les âges, estimés à partir des activités carbone-14, sont compris entre 7 000 et 23 700 ans B.P..

Plusieurs hypothèses peuvent être avancées sur le fait que l'âge des eaux ne diminue pas en conformité avec l'axe d'écoulement supposé :
- alimentation de chacun des ces forages par des circulations karstiques indépendantes,
- circulations préférentielles plus rapides selon des « vallées piézométriques » supposées,
- les phénomènes de drainance observés au sein du domaine minéralisé viennent également perturber les circulations hydrauliques au sein du Jurassique,
- modifications apportées par le type de fonctionnement des ouvrages. Certains sont exploités d'autres pas. Des renouvellements partiels peuvent se produire.

De plus les teneurs en carbone-13 peuvent apparaître plus appauvries, bien que l'interaction eau- roche soit plus forte puisque le temps de résidence plus élevé. Dans ce type de contexte captif, le milieu réducteur favorise la production plus ou moins importante de matière organique qui vient aussi perturber les teneurs en carbone-13, en les appauvrissant, par interaction avec un carbone organique plus appauvri en carbone-13, concentrations plus élevées en COD (Carbone Organique Dissous).

Origine des nitrates

La Figure 41 présente la variation du rapport isotopique $^{15}N/^{14}N$ en fonction des concentrations en NO_3 pour l'ensemble des points échantillonnés, pour lesquels une analyse a pu être réalisée. En effet pour de faibles teneurs, l'analyse du rapport isotopique ne peut être faite avec les techniques actuellement utilisées dans le laboratoire d'analyses du BRGM. Une pré- concentration préalable des échantillons est nécessaire afin d'éviter les problèmes de fractionnement isotopique qui ont lieu pour les analyses sur échantillons à faible teneur en nitrate.

Il n'est donc pas possible d'identifier si les faibles valeurs en nitrate rencontrées dans la partie captive sont liées à un processus de dénitrification (ce qui reste tout de même probable), ou associées au fait qu'il n'y avait pas de nitrate en quantité mesurable au moment de l'infiltration. Cette dernière hypothèse paraît peu vraisemblable, puisque les sols produisent naturellement des nitrates.

Dans le diagramme $\delta^{15}N(NO_3)$ *versus* NO_3 (fig.41), on n'observe aucune évolution du rapport isotopique en fonction de la teneur en nitrate. L'ensemble des rapports isotopiques présente des valeurs comprises entre 6 et 9.9 ‰ en $\delta^{15}N$. Ces valeurs sont fréquemment rencontrées pour des nitrates d'origine naturelle sous couvert de prairies, ce qui est le cas dans les zones de recharge échantillonnées dans le département de la Dordogne et du Lot-et-Garonne.

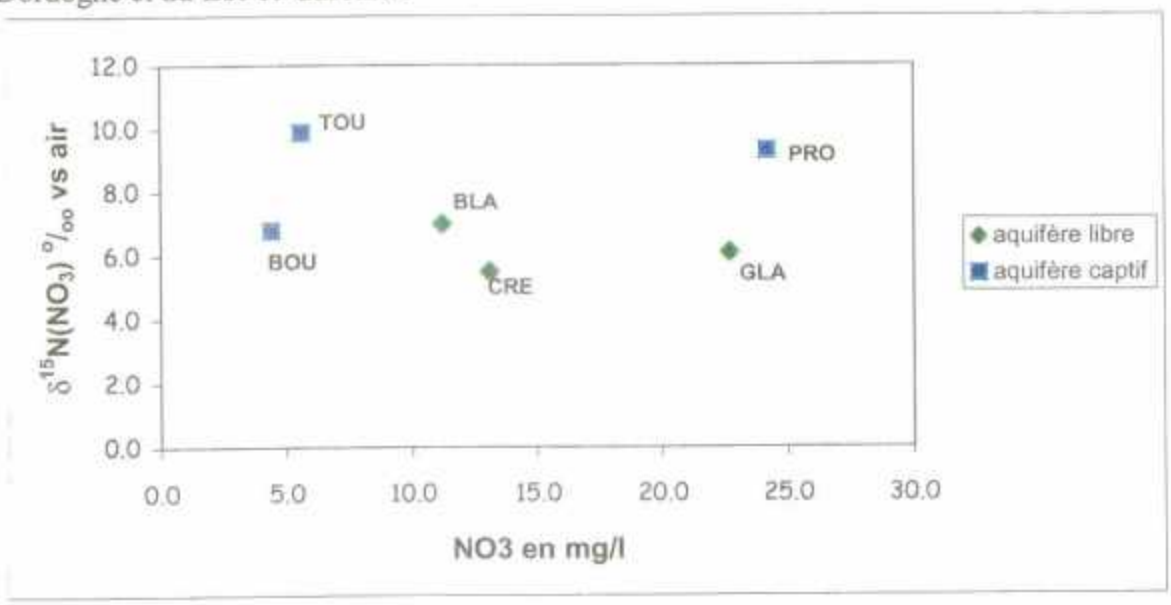


Figure 41 : variation du rapport isotopique $^{15}N/^{14}N$ en fonction des concentrations en nitrates dans l'aquifère du Jurassique.

L'augmentation du nitrate n'est pas directement reliée à une augmentation en chlorure, qui pourrait suggérer une pollution éventuelle par des engrais minéraux, ou des pollutions domestiques (Figure 42).

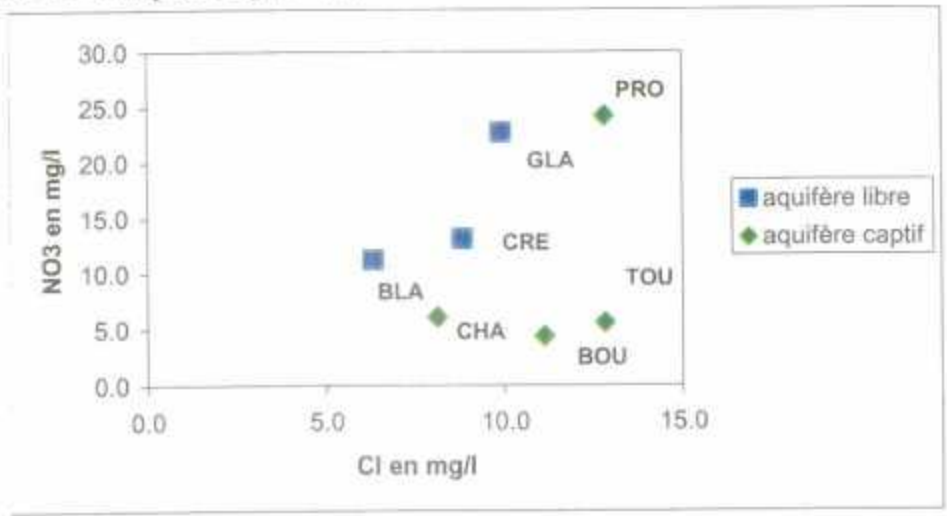


Figure 42 : corrélation nitrate – chlorure dans les points d'eau du Jurassique échantillonnés pour l'analyse des isotopes de l'azote.

Des valeurs du rapport isotopique comprises entre 5 et 9 ‰ peuvent être rencontrées pour des contaminations liées à des rejets domestiques ou des déjections animales. Le forage de Proissans qui présente une teneur en nitrate de 24 mg/l est situé à proximité d'un village où des rejets domestiques ou de déjections animales (pacage de moutons ?) sont probables. Si l'augmentation en nitrate était liée à l'apport d'engrais minéraux, les rapports isotopiques seraient plus bas, proches de 0 ‰.

L'origine du nitrate dans la partie libre de l'aquifère est probablement dominée par des pollutions d'origine domestique ou liées à des déjections animales.

2.4. SYNTHESE SUR LE FONDS GEOCHIMIQUE DE L'AQUIFERE DU JURASSIQUE MOYEN ET SUPERIEUR

Dans l'aquifère du Jurassique dont le réservoir est étendu et variable, les eaux présentent un fonds géochimique très variable. Ce dernier sera donc décrit en distinguant les trois zones de l'aquifère : zone libre, zone captive et domaine minéralisé.

Les tableaux suivants (tab.14 à 16) résument le fonds géochimique de ces trois zones en identifiant l'origine des éléments identifiés.

	Eléments naturels				Eléments anthropiques		
	Elément	*Concentration*		*Origine*	*Elément*	*Concentration*	*Origine*
		Min.	*Max.*				
Majeurs (mg/L)	Ca	110	140	calcaires + CO_2	-	-	-
	HCO_3	319	379		-	-	-
	Na	3.3	5.1	pluies	-	-	-
	Mg	3.4	4.3	calcaires, pluies			
	SiO_2	4.7	6.1	calcaires	-	-	-
	Cl	6.3	9.9	pluie	-	-	-
	SO_4	5.3	6.7		-	-	-
	NO_3	11.2	22.7	pluie	NO_3	15,7	activités agricoles
	K	1.2	2.3	pluie	-	-	-
Mineurs (µg/L)	-	-		-	Cr	5 (1 source)	?
Processus	Origine de l'eau eau d'origine météorique avec influence de pluies d'origine océanique Age de l'eau la présence de tritium indiquerait une recharge récente (< quelques années)				-		

Tableau 14 : synthèse du fonds géochimique de la zone libre de l'aquifère du Jurassique.

	Eléments naturels				Eléments anthropiques			
	Elément	*Concentration*		*Origine*	*Elément*	*Concentration*		*Origine*
		Min.	*Max.*			*Min.*	*Max.*	
Majeurs (mg/L)	Ca	52.9	136	calcaires	-	-		-
	HCO_3	250	400		-	-		-
	Na	4.6	56.1	calcaires	-	-		-
	SiO_2	7.2	15.2	calcaires	-	-		-
	Cl	8.1	24	pluie + évaporites du Trias	-	-		-
	SO_4	3.6	67.1		-	-		-
	NO_3	0	6.1	pluie + dénitrification	NO_3	5.6	24.2	activités agricoles + mélanges dans forages
	K	0.9	3.7	pluie + évaporites du Trias	-	-		-
Mineurs (µg/L)	F	0	1300	calcaires (apatites)	-	-		-
	B	0	188	calcaires	-	-		-
	Fe	0	250	calcaires + milieu réducteur	Fe			captages
	Mn	0	23	calcaires + milieu réducteur	-	-		-
	-	-		-	Cr		6	captages
	Cu	0	6	?	Cu		6	captages
Processus	<u>Mélanges dans des forages</u> Tournon et Proissans mélanges avec des aquifères du Tertiaire liés à la présence de failles et de vides karstiques (?)				-			
	<u>Drainance</u> ascendante depuis les dépôts évaporitiques du Trias marneux dans tous les forages depuis Lafitte				-			
	<u>Temps de résidence</u> eaux anciennes (recharge au Pléistocène tardif vers 20 000 à 30 000 ans)				-			

Tableau 15 : synthèse du fonds géochimique de la zone captive de l'aquifère du Jurassique.

	Eléments naturels				Eléments anthropiques		
	Elément	*Concentration*		*Origine*	*Elément*	*Concentration*	*Origine*
Majeurs (mg/L)	Ca	54.4	96.9	calcaires	-	-	-
	HCO_3	198	352		-	-	-
	Na	102	254	calcaires + évaporites du Trias	-	-	-
	SiO_2	12	19.2	calcaires	-	-	-
	Cl	99.4	139	évaporites du Trias	-	-	-
	SO_4	287.2	436.2		-	-	-
	NO_3	0	0	dénitrification	-	-	-
	K	5.3	26.2	évaporites du Trias	-	-	-
Mineurs (µg/L)	F	1300	4100	calcaires (apatites)	-	-	-
	B	231	757	calcaires	-	-	-
	Fe	270	3060	calcaires + milieu réducteur	-	-	-
	Mn	18	81	calcaires + milieu réducteur	-	-	-
	-	-	-	-	Cr	max. 23	captages
	-	-	-	-	Cu	4 (1 forage)	captages?
Processus	Drainance ascendante depuis les dépôts évaporitiques du Trias dans tous les forages (Trias marneux au Passage, Trias carbonaté à Casteljaloux et Réaup)				-		
	Temps de résidence eaux vieilles (recharge au Pléistocène tardif vers 20 000 à 30 000 ans). Casteljaloux : recharge avant le Würm?				-		

Tableau 16 : synthèse du fonds géochimique de la zone captive du domaine minéralisé de l'aquifère du Jurassique.

3. Conclusions

L'application de la méthodologie à deux zones de test a permis de vérifier la pertinence des différentes étapes identifiées dans la méthodologie d'approche du fonds géochimique d'un auiqfère. Cette dernière a été testée :

1. Sur un aquifère basaltique en contexte libre (aquifère des Coirons) pour d'une part affiner les connaissances peu nombreuses sur les éléments traces au sein de ce type de lithologie, d'autre part identifier les interactions éventuelles avec les niveaux sous-jacents (milieu carbonaté), tester les méthodes de géochimie isotopique pour mettre en évidence ces échanges. La méthodologie testée permet de démontrer une bonne adéquation entre ***l'étape prédictive*** et les résultats obtenus concrètement sur le terrain à partir de l'acquisition de données nouvelles. Le fonds géochimique de l'aquifère des Coirons est conforme aux estimations faites sur les éléments majeurs et mineurs. ***L'étape soustractive*** permet bien de prévoir les teneurs présentes dans l'aquifère et d'estimer l'état naturel de la nappe, en vérifiant la présence d'éléments anthropiques au sein de l'aquifère basaltique, notamment la présence de nitrate en concentration supérieure à celle naturellement obtenue dans ce type de contexte. L'utilisation de traceurs géochimiques et isotopiques permet de plus d'identifier l'origine des eaux (avec influence de pluies d'origine méditerranéenne), de retracer l'historique de ce transfert, en estimant d'une part la recharge de ces eaux (quelques années au plus), et en identifiant d'autre part le cheminement souterrain des eaux (eaux qui percolent uniquement dans les basaltes et eaux qui transitent également dans les calcaires). Cette dernière approche permet de mieux identifier les risque en terme de préservation de la ressource, de mieux cibler les zones de pollution potentielles, et donc en terme de ***prospective*** de mieux gérer cette ressource à moyen et long terme.

2. Sur un aquifère en milieu carbonaté peu connu (aquifère du Jurassique depuis la zone d'affleurement en Dordogne jusqu'au contexte minéralisé situé au Sud de la Garonne dans le département du Lot-et-Garonne), sélectionné pour sa structure complexe de par l'effet de multicouche observé entre les différents niveaux du Jurassique, le passage nappe libre- nappe captive, et l'existence d'un domaine minéralisé dont l'origine des éléments était encore partiellement connue. Dans ce deuxième exemple aussi , la méthodologie testée permet de démontrer une bonne adéquation entre ***l'étape prédictive*** et les résultats obtenus concrètement sur le terrain à partir de l'acquisition de données nouvelles. Le fonds géochimique de l'aquifère du Jurassique est conforme aux estimations faites sur les éléments majeurs et mineurs, dans les différents contextes de nappe libre ou captive. Les concentrations obtenues à partir du recueil des données existantes sont proches de celles obtenues dans les typologies établies à partir des connaissances bibliographiques. L'étude chimique a facilité de plus l'identification du passage nappe libre –nappe captive et mis en évidence des mélanges au sein de forages de en contexte captif. ***L'étape soustractive*** permet bien de prévoir les teneurs présentes dans l'aquifère et d'estimer l'état naturel de la nappe, en vérifiant la présence d'éléments anthropiques au sein de l'aquifère du Jurassique. En contexte libre, la présence de nitrate liée principalement à des activités agricoles (apport des isotopes

de l'azote) est soulignée, ainsi que la présence de chrome d'origine anthropique. En contexte captif, la présence de nitrate au sein de plusieurs forages indique l'existence de mélanges au sein de cet aquifère, mélange avec l'aquifère superficiel sus-jacent du Tertiaire (liée à la présence de failles ou de vides karstiques). La présence de cuivre et de chrome n'est pas naturelle et est expliquée par la corrosion des matérieux de tubage des forages. L'utilisation de traceurs géochimiques et isotopiques permet de plus :

- d'identifier l'origine des eaux (eaux d'origine météorique avec influence de pluies d'origine océanique),
- d'estimer la recharge de ces eaux (quelques années au plus pour la partie libre de l'aquifère, et des eaux rechargées au pleistocène tardif pour les eaux de la partie captive, soit de 20 000 à 30 000 ans),
- de mettre en évidence des conditions d'écoulement non homogènes au sein de l'aquifère (présence de zones plus jeunes en aval hydraulique) qui peuvent être expliquées soit par une alimentation de chacun des ces forages par des circulations karstiques indépendantes, des circulations préférentielles plus rapides selon des « vallées piézométriques » supposées, des phénomènes de drainance observés au sein du domaine minéralisé qui viennent perturber les circulations hydrauliques au sein du Jurassique, des modifications apportées par le type de fonctionnement des ouvrages. Certains sont exploités d'autres pas. Des renouvellements partiels peuvent se produire.
- d'identifier le cheminement souterrain des eaux avec notamment l'existence de drainances ascendantes au sein de l'aquifère jurassique en contexte captif depuis les niveaux évaporitiques du Trias (mise en évidence par la chimie, l'étude des isotopes du soufre et du strontium). Ces niveaux triasiques sont plus ou moins marneux et/ou carbonatés.

Cette dernière approche de la méthodologie (étude géochimique et isotopique) permet de mieux identifier les risques en terme de préservation de la ressource, de mieux cibler les zones de pollution potentielles, de mieux comprendre le renouvellement de cette ressource aquifère et donc en terme de ***prospective*** de mieux gérer cette ressource à moyen et long terme.

Les processus qui ont contribué à donner les caractéristiques chimiques observées dans les différents points d'eau de ces deux zones de test ont été identifiés, et le fonds géochimique des aquifères a été caractérisé en identifiant les éléments acquis naturellement ou issus d'un apport anthropique.

L'état de référence des eaux naturelles dans les différentes entités hydrogéologiques étudiées, un aquifère basaltique libre et un aquifère carbonaté passant d'un contexte libre à captif a été défini à partir des différentes étapes de la méthodologie proposée. Cette dernière phase de l'étude a permis de valider la méthodologie proposée et de définir l'état de référence des deux aquifères étudiés.

Les résultats acquis permettent d'affiner les conclusions du guide pour aider à la caractérisation de l'état de référence d'un aquifère, afin de répondre aux exigences de la nouvelle Directive Cadre sur l'eau, mais aussi pourront à l'avenir aider à la définition

des objectifs de qualité au niveau de chaque bassin, et plus globalement au niveau national par rapport aux exigences de la communauté européenne.

Bibliographie

Massif des Coirons

ADAM Ch. (1979), Composition des eaux souterraines du département de l'Ardèche, Thèse de 3ème cycle, Université Lyon I, 2 tomes.

BOISSIN J.P. (1975), Notice de la carte hydrogéologique des Cévennes et du bas Vivarais et de la vallée du Rhône entre Pont-Saint-Esprit et La Voulte, carte à 1/200 000, feuille n°1N, dressée par le C.E.R.H. Montpellier, Cerga Ed., 54 p.

BORNAND M., LEGROS J.P., MOINEREAU J. (1977), Carte pédologique de la France à 1/100 000, feuille de Privas, n°19, Ed. de l'INRA.

COMBEMOREL R. (1977), Rapport géologique sur le projet de captage de la source d'Andige, Département des Sciences de la Terre, Université Claude Bernard, Lyon, 4 p.

ELMI S., BUSNARDO R., CLAVEL B., CAMUS G., KIEFFER G., BERARD P., MICHAËLY B. (1996), Carte géologique de la France à 1/50 000, feuille de Aubenas, n°865, Ed. du BRGM.

FRAIN de la GAULAYRIE P. (1973), Le volcanisme du Massif du Coiron (Ardèche), Thèse de 3ème cycle, Université Paris 6, 77 p.

GRANGEON P. (1960), Contribution à l'étude des terrains tertiaires, de la tectonique et du volcanisme du Massif du Coiron, Extrait des travaux du Laboratoire de Géologie de la Faculté des Sciences de Grenoble, tome 36, 284 p.

GRILLOT J.-C. (1971), Contribution à l'Etude Géologique et Hydrogéologique du Massif des Coirons (partie occidentale) (Ardèche), Thèse de 3ème cycle, Université de Montpellier, 97 p, 2 cartes

NAUD G. (1971), Contribution à l'Etude Géologique et Hydrogéologique du Massif des Coirons (partie orientale) (Ardèche), Thèse de 3ème cycle, Université Montpellier, 153 p, 3 cartes.

Jurassique moyen et supérieur

AUROUZE J. et VOUVE J. (1988) – Essai de datation des eaux souterraines des réservoirs du Jurassique et du crétacé dans le département du Lot-et-Garonne. Rapport C.H.88/9. Univ Bordeaux I, Fédération départementale d'adduction d'eau potable et d'assainissement de Lot-et-Garonne.

AUROUZE J., BENHAMMOUDA S., BONNERY H., MAUROUX B., PLATEL J.-P., SOURISSEAU B., VOUVE J. (1996), Synthèse des connaissances géologiques et hydrogéologiques du département Lot-et-Garonne, Rapport BRGM R39036-FR, 70 p., 41 ann.

CHERY L., DUSSEAU P., SOURISSEAU B. (1994), Diagnostic de l'accroissement de la salinité des nappes profondes de l'Eocène moyen en Gironde, Rapport BRGM R 37998 SGN SP 94, 56p.

CHERY L., GADALIA A., MAZURIER C., SOURISSEAU B. (1999), Ressources thermominérales du Bas-Adour. Grille d'observation de la qualité des eaux. Rapport de synthèse, Rapport BRGM R40675.

MAUROUX B., PLATEL J.P., BONNERY H. (2000), Gestion des ressources en Aquitaine-Année 4-Contribution à la mise en place des réseaux de surveillance des niveaux, de la qualité et des prélèvements, BRGM RP-50464-FR, 59p, 15 fig., 5 ann.

MAUROUX B., PLATEL J.P. (2001), Présentation de l'état des connaissances géologiques et hydrogéologiques des systèmes aquifères du Jurassique du Nord de l'Aquitaine. Appui à la Police des Eaux souterraines en Aquitaine – Année 2001. Réunion du Groupe de Liaison Nappes Profondes – 2 octobre 2001, note BRGM 01 AQI 33, 15 p., 15 fig.

PETELET-GIRAUD E., CASANOVA J., CHERY L. ET NEGREL P.(2002), Caractérisation isotopique ($\delta^{18}O$ et $\delta^{2}H$) du signal météorique actuel à l'échelle du quart Sud-Ouest de la France. RST Nantes 2002.

ANNEXE 1

Résultats des analyses chimiques et isotopiques

Le signe – devant un résultat analytique pour les paramètres chimiques signifie « <au seuil de détection ».

Massif des Coirons

n° BSS	Lambert II étendu		Commune	Lieu-dit	Type de source	Date de prélèvement	pH	Temp.	Eh	cond. à 25°C	O2 (d)	alc.
	X (m)	Y (m)						°C	mV	µS/cm	mg/L	meq/L
08416X0053/HY	771163	1966883	SAINT-LAURENT-SOUS-COIRON	LADOU	Infra-basaltique	30/10/01	6,94	11,6	110	115,5	8,03	1,47
08417X0015/HY	777532	1969162	FREYSSENET	VERDUS	Infra-basaltique	29/10/01	6,16	11,7	83	96,5	9,46	1,51
08416X0039/HY	771134	1969328	SAINT-ETIENNE-DE-BOULOGNE	ANDIGE	Inter-basaltique	29/10/01	6,9	8,5	102	106,6	-	1,36
08417X0025/HY	775392	1962766	BERZEME	MOULIN DE CHANCOLANT	Inter-basaltique	02/11/01	7,28	10,2	104	89,1	-	0,84
08654X0003/HY	782298	1958272	AUBIGNAS	REVISCON NOUVELLE	Inter-basaltique	31/10/01	6,98	12	121	92,8	9,37	-
08653X0021/S	776712	1961275	SAINT GINIES-EN-COIRON	SOUS-FAUGERES	Inter-basaltique	31/10/01	6,6	10,4	139	102,1	-	1,07
08417X0012/HY	772535	1969650	SAINT-PRIEST	BARBEIROL	Sous-basaltique	29/10/01	6,88	11,9	226	77,6	9,97	1,4
08418X0017/HY	781154	1963913	SAINT-PIERRE-LA-ROCHE	VERNET	Sous-basaltique	31/10/01	6,95	13,1	130	108	-	1,15
08653X0009/HY	773356	1961212	SAINT-GINEIS-EN-COIRON	MATAROU	Sous-basaltique	30/10/01	6,57	11,1	101	98,3	8,21	1,21
08654X0005/HY	780766	1959665	SCEAUTRES	CHAI	Sous-basaltique	30/10/01	7,1	11,6	128	71,8	8,81	0,84

Massif des Coirons

Lieu-dit	Type de source	COD	Ca	Mg	Na	K	NH4	CO3	HCO3	Cl	NO3	SO4	PO4	NO2
		mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
LADOU	Infra-basaltique	0,8	22,5	5	4,3	0,6	-0,1	-3	96	2,4	1,3	4,8	-0,1	-0,01
VERDUS	Infra-basaltique	1	16,4	4,3	5,6	1,2	-0,1	-3	77	2,9	1,5	4,5	-0,1	-0,01
ANDIGE	Inter-basaltique	1,5	22,5	3,5	5,1	1	-0,1	-3	86	3,1	0,9	10,2	-0,1	-0,01
MOULIN DE CHANCOLANT	Inter-basaltique	1,3	12,1	5,5	4,9	1	-0,1	-3	66	4,4	1,5	5,5	0,1	-0,01
REVISCON NOUVELLE	Inter-basaltique	1,2	13,9	4,6	6,2	0,8	-0,1	-3	71	3,3	2,8	4,3	0,2	-0,01
SOUS-FAUGERES	Inter-basaltique	1,2	15	6,7	4,4	0,5	-0,1	-3	68	5,2	6,5	6,9	-0,1	-0,01
BARBEIROL	Sous-basaltique	0,7	8,5	3,6	8,1	2,7	-0,1	-3	61	2,5	-0,1	5,2	-0,1	-0,01
VERNET	Sous-basaltique	0,8	14,2	5,3	7,5	1,2	-0,1	-3	76	3,6	1,8	6,2	-0,1	-0,01
MATAROU	Sous-basaltique	1,1	14,2	5,8	5,6	0,7	-0,1	-3	78	3,5	1,4	4,4	-0,1	-0,01
CHAI	Sous-basaltique	-0,5	10,1	3,3	5,4	0,8	-0,1	-3	53	2	0,9	3,8	0,3	-0,01

Massif des Coirons

Lieu-dit	Type de source	F	Ag	Al	As	B	Ba	Be	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Li
		mg/l	µg/l	mg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	mg/l
LADOU	Infra-basaltique	-0,1	-5	-0,03	-10	-20	8	-5	-2	-2	0,4	-2	12	-0,01
VERDUS	Infra-basaltique	-0,1	-5	-0,03	-10	-20	3	-5	-2	-2	0,4	-2	6	-0,01
ANDIGE	Inter-basaltique	-0,1	-5	-0,03	-10	-20	4	-5	-2	-2	0,1	-2	5	-0,01
MOULIN DE CHANCOLANT	Inter-basaltique	-0,1	-5	-0,03	-10	-20	1	-5	-2	-2	0,4	-2	10	-0,01
REVISCON NOUVELLE	Inter-basaltique	-0,1	-5	-0,03	-10	-20	2	-5	-2	-2	0,5	-2	8	-0,01
SOUS-FAUGERES	Inter-basaltique	-0,1	-5	-0,03	-10	-20	4	-5	-2	-2	0,3	-2	10	-0,01
BARBEIROL	Sous-basaltique	-0,1	-5	-0,03	-10	-20	<1	-5	-2	-2	0,2	-2	8	-0,01
VERNET	Sous-basaltique	-0,1	-5	-0,03	-10	-20	1	-5	-2	-2	0,4	-2	9	-0,01
MATAROU	Sous-basaltique	-0,1	-5	-0,03	-10	-20	8	-5	-2	-2	0,3	-2	12	-0,01
CHAI	Sous-basaltique	-0,1	-5	-0,03	-10	-20	1	-5	-2	-2	0,9	-2	8	-0,01

Massif des Coirons

Lieu-dit	Type de source	Mn	Ni	Pb	Sb	Se	SiO2	Sr	Zn	CNL	Hg	$^{87/86}Sr$	^{18}O	^{2}H	^{3}H
		µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	mg/l	µg/l	µg/l	mg/l	µg/l		‰ vs snow	‰ vs snow	UT
LADOU	Infra-basaltique	-5	0,4	3	-5	-10	24,5	93	-5	-0,05	-0,05	0,704	-7,4	-44,4	13
VERDUS	Infra-basaltique	-5	1,1	-2	-5	-10	28,1	74	-5	-0,05	-0,05	0,704	-7,6	-46,3	9
ANDIGE	Inter-basaltique	-5	0,1	-2	-5	-10	25,9	117	-5	-0,05	-0,05	0,704	-7,6	-44,6	15
MOULIN DE CHANCOLANT	Inter-basaltique	-5	0,3	-2	-5	-10	26,3	96	-5	-0,05	-0,05	0,704	-7,3	-44,3	12
REVISCON NOUVELLE	Inter-basaltique	-5	0,3	-2	-5	-10	37,6	117	-5	-0,05	-0,05	0,704	-7,3	-44,6	9
SOUS-FAUGERES	Inter-basaltique	-5	0,2	-2	-5	-10	24	153	-5	-0,05	-0,05	0,704	-7,0	-43,1	14
BARBEIROL	Sous-basaltique	-5	0,3	-2	6	-10	28,1	13	-5	-0,05	-0,05	0,704	-7,8	-46,7	13
VERNET	Sous-basaltique	-5	0,2	-2	-5	-10	35,9	134	-5	-0,05	-0,05	0,704	-7,5	-45,9	11
MATAROU	Sous-basaltique	-5	0,1	-2	-5	-10	32,9	138	-5	-0,05	-0,05	0,704	-7,2	-43,9	10
CHAI	Sous-basaltique	-5	0,2	-2	-5	-10	39,5	98	-5	-0,05	-0,05	0,705	-7,6	-46,2	7

Aquifère du Jurassique moyen et supérieur en Lot-et-Garonne et Dordogne

	Echantillon	n°BSS	Abréviation	Date prélèv	pH	T (°C)	Eh (mV)	Cond. 25°C (µS/cm)	O2 (mg/L)	alc. (meq/l)		COD (mg/l)	oxydabilité (mg/L)		Ca (mg/L)	Mg (mg/L)	Na (mg/L)	K(mg/L)
Libre	CREZEN	07598X0002/HY	CRE	13/11/2001	6,85	13	699	606	-	6,14		<0.5	ND		140,0	3,4	4,0	1,2
	GLANE	07593X0004/HY	GLA	15/11/2001		12,9	257	526	7,82			1,2	ND		111,0	4,3	5,1	2,3
	BLAGOUR	08091X0006/HY	BLA	09/11/2001	7,08	13,4	268	516	-	5,40			0,3		110,0	4,1	3,3	1,3
Captif	LE CHANGE	07597X0007/A25	CHA	13/11/2001	7,25	15,1	245	618	6,2	6,15		0,5	ND		131,0	11,1	4,6	1,1
	PROISSANS	08082X0008/F	PRO	13/11/2001	7,07	13,2	263	615	6,84	5,18		<0.5	ND		136,0	2,5	5,5	1,9
	BOULAZAC	07595X0022/F	BOU	13/11/2001	7,24	22,3	247	541	4,59	5,66		0,5	ND		82,8	23,1	6,3	1,0
	TOURNON	08794X0004/F	TOU	08/11/2001	7,29	19,8	239	614	4,44	6,35			0,3		109,0	16,8	7,9	0,9
	SAVIGNAC	08555X0006/F	SAV	09/11/2001	7,58	20,1	186	443	3,93	4,10		<0.5	ND		61,6	17,0	11,8	2,0
	ST-ANTOINE	08788X0003/F	ANT	09/11/2001	7,37	25,4	53	493	2,82	4,78		0,7	ND		61,4	22,4	16,1	2,4
	LAFITTE	08785X0010/F	LAF	08/11/2001	7,55	33,6	107	486	2,72	4,35			0,3		52,9	19,7	24,5	2,9
	PRAYSSAS	08786X0003/F	PRA	09/11/2001	7,54	32,5	104	529	2,65	4,55		<0.5	ND		55,1	19,9	33,5	3,1
	LALANDE	09024X0022/F	LAL	08/11/201	7,61	23,4	27	633	1,76	4,93		1,0	ND		54,8	21,3	56,1	3,4
	BRUCH	09021X0013/BRU CH2	BRU	08/11/2001	7,62	25,2	48	596	-	4,70		<0.5	ND		54,3	20,0	49,2	3,7
Captif + minéralisé	LE PASSAGE	09027X0042/F	PAS	29/11/2001	7,44	28,8	-160	1512	1,52	4,12		<0.5	ND		54,4	21,6	254,0	5,3
	CASTELJALOUX	08776X0003/GCX 1	CAS	14/11/2001	7,3	38,2	-109	1552	2,24	-		0,5	ND		88,3	38,0	203,0	26,3
	REAUP	09273X0205/F	REA	28/11/2001	7,25	32,5	-145	1167	1,96	3,35		<0.5	ND		96,9	33,8	102,0	11,9

	Echantillon	n°BSS	CO3 (mg/L)	HCO3(mg/L)	Cl (mg/L)	NO3 (mg/L)	SO4 (mg/L)	NO2 (mg/L)	NH4+ (mg/L)	PO4 (mg/L)	F (mg/L)	Ag (µg/L)	Al (mg/L)
Libre	CREZEN	07598X0002/HY	0,0	379,0	8,8	13,1	5,3	0,0	0,0	0,0	0,1	<5	<0.03
	GLANE	07593X0004/HY	0,0	304,0	9,9	22,7	6,7	0,0	0,0	0,0	0,2	<5	<0.03
	BLAGOUR	08091X0006/HY	0,0	319,0	6,3	11,2	6,1	0,0	0,0	0,0	0,0	<5	<0.03
Captif	LE CHANGE	07597X0007/A25	0,0	400,0	8,1	6,1	7,9	0,0	0,0	0,0	0,1	<5	<0.03
	PROISSANS	08082X0008/F	0,0	350,0	12,8	24,2	14,1	0,0	0,0	0,0	0,0	<5	<0.03
	BOULAZAC	07595X0022/F	0,0	340,0	11,1	4,4	6,5	0,0	0,0	0,0	0,1	<5	<0.03
	TOURNON	08794X0004/F	0,0	392,0	12,8	5,6	3,6	0,0	0,0	0,0	0,0	<5	<0.03
	SAVIGNAC	08555X0006/F	0,0	250,0	14,8	0,4	18,3	0,0	0,0	0,0	0,3	<5	<0.03
	ST-ANTOINE	08788X0003/F	0,0	281,0	15,7	0,0	21,0	0,0	0,0	0,0	0,5	<5	<0.03
	LAFITTE	08785X0010/F	0,0	253,0	17,2	0,0	30,6	0,0	0,0	0,0	0,7	<5	<0.03
	PRAYSSAS	08786X0003/F	0,0	269,0	19,4	0,0	40,1	0,0	0,0	0,0	0,7	<5	<0.03
	LALANDE	09024X0022/F	0,0	294,0	24,0	0,3	67,1	0,0	0,0	0,0	0,8	<5	<0.03
	BRUCH	09021X0013/BRU CH2	0,0	288,0	22,9	0,0	54,1	0,0	0,0	0,0	0,9	<5	<0.03
Captif + minéralisé	LE PASSAGE	09027X0042/F	0,0	248,0	99,4	0,0	436,2	0,0	0,1	0,0	1,3	<5	<0.03
	CASTELJALOUX	08776X0003/GCX 1	0,0	352,0	139,0	0,0	311,0	0,0	0,8	0,0	4,1	<5	<0.03
	REAUP	09273X0205/F	0,0	198,0	120,0	0,0	287,2	0,0	0,3	0,0	2,1	<5	<0.03

	Echantillon	n°BSS	As (µg/L)	B (µg/L)	Ba (µg/L)	Be (µg/L)	Cd (µg/L)	Co (µg/L)	Cr (µg/L)	Cu (µg/L)	Fe (mg/L)	Li (mg/L)	Mn (µg/L)	Ni (µg/L)
Libre	CREZEN	07598X0002/HY	<10	99,0	13,0	<5	<2	<2	<5	<2	0,00	<0.01	<5	<5
	GLANE	07593X0004/HY	<10	88,0	25,0	<5	<2	<2	<5	<2	0,02	<0.01	<5	<5
	BLAGOUR	08091X0006/HY	<10	112,0	21,0	<5	<2	<2	5,0	<2	0,00	<0.01	<5	<5
Captif	LE CHANGE	07597X0007/A25	<10	89,0	17,0	<5	<2	<2	<5	<2	0,00	<0.01	<5	<5
	PROISSANS	08082X0008/F	<10	81,0	20,0	<5	<2	<2	<5	6,0	0,00	<0.01	<5	<5
	BOULAZAC	07595X0022/F	<10	83,0	19,0	<5	<2	<2	<5	<2	0,00	<0.01	<5	<5
	TOURNON	08794X0004/F	<10	95,0	73,0	<5	<2	<2	<5	2,0	0,00	<0.01	<5	<5
	SAVIGNAC	08555X0006/F	<10	67,0	56,0	<5	<2	<2	<5	<2	0,00	<0.01	<5	<5
	ST-ANTOINE	08788X0003/F	<10	88,0	79,0	<5	<2	<2	<5	<2	0,21	0,01	<5	<5
	LAFITTE	08785X0010/F	<10	115,0	56,0	<5	<2	<2	<5	<2	0,09	0,02	<5	<5
	PRAYSSAS	08786X0003/F	<10	142,0	54,0	<5	<2	<2	<5	<2	0,04	0,02	<5	<5
	LALANDE	09024X0022/F	<10	188,0	48,0	<5	<2	<2	6,0	3,0	0,25	0,03	15,0	<5
	BRUCH	09021X0013/BRU CH2	<10	177,0	52,0	<5	<2	<2	<5	<2	0,23	0,03	<5	<5
Captif + minéralisé	LE PASSAGE	09027X0042/F	<10	358,0	8,0	<5	<2	<2	23,0	4,0	0,27	0,04	23,0	<5
	CASTELJALOUX	08776X0003/GCX 1	<10	757,0	24,0	<5	<2	<2	22,0	<2	3,06	0,09	81,0	<5
	REAUP	09273X0205/F	<10	231,0	15,0	<5	<2	<2	18,0	<2	0,56	0,05	18,0	<5

	Echantillon	n°BSS	Pb (µg/L)	Sb (µg/L)	Se (µg/L)	SiO2 (mg/L)	Sr (mg/L)	Zn (µg/L)	CN libres (mg/L)	Hg (µg/L)		87/86Sr	^{18}O (‰) vs snow	^{2}H (‰) vs snow	3H (UT)	34S(SO4) ‰ vs CDT	18O(SO4) ‰ vs CDT	15N (‰) vs air
Libre	CREZEN	07598X0002/HY	<2	<5	<10	4,7	0,05	<5	ND	<0.05		0,708659	-6.5	-40.5	8	7,4	5,0	5,5
	GLANE	07593X0004/HY	<2	<5	<10	6,1	0,05	<5	ND	<0.05		0,708803	-6.5	-40.4	6	3,1	6,0	6,1
	BLAGOUR	08091X0006/HY	<2	<5	<10	5,4	0,10	<5	<0.05	<0.05		0,708105	-6.9	-43.8	7	-2,4	3,4	7,0
Captif	LE CHANGE	07597X0007/A25	<2	<5	<10	7,2	0,09	<5	ND	<0.05		0,708212	-6.5	-40.5	6	4,2	9,7	ND
	PROISSANS	08082X0008/F	<2	<5	<10	7,2	0,10	7,0	ND	<0.05		0,708287	-6.6	-41.6	6	2,7	7,5	9,3
	BOULAZAC	07595X0022/F	<2	<5	<10	15,2	0,15	6,0	ND	<0.05		0,707927	-6.6	-41.2	2	-5,4	8,9	6,8
	TOURNON	08794X0004/F	<2	<5	<10	8,1	0,09	<5	<0.05	<0.05		0,709516	-6.2	-39.0	3	12,2	7,4	9,9
	SAVIGNAC	08555X0006/F	<2	<5	<10	10,2	0,29	12,0	ND	<0.05		0,708103	-7.5	-48.1	<1	ND	ND	ND
	ST-ANTOINE	08788X0003/F	<2	<5	<10	12,8	0,33	6,0	ND	<0.05		0,708609	-7.5	-48.4	<1	12,7	13,7	ND
	LAFITTE	08785X0010/F	<2	<5	<10	14,0	0,50	<5	<0.05	<0.05		0,708608	-7.5	-48.7	<1	14,1	14,1	ND
	PRAYSSAS	08786X0003/F	<2	<5	<10	13,9	0,63	<5	ND	<0.05		0,708897	-7.6	-48.8	<1	14,1	14,8	ND
	LALANDE	09024X0022/F	<2	<5	<10	12,6	0,76	15,0	ND	<0.05		0,709226	-7.5	-48.4	<1	15	14,8	ND
	BRUCH	09021X0013/BRUCH2	<2	<5	<10	13,9	0,80	<5	ND	<0.05		0,709034	-7.5	-48.5	<1	15,4	15,4	ND
Captif + minéralisé	LE PASSAGE	09027X0042/F	<2	<5	<10	12,0	2,02	12,0	ND	<0.05		0,709606	-7.2	-46.0	<1	15,5	14,9	ND
	CASTELJALOUX	08776X0003/GCX1	<2	<5	<10	17,6	2,71	8,0	ND	<0.05		0,707452	-6.5	-42.6	<1	24,2	16,4	ND
	REAUP	09273X0205/F	<2	<5	<10	19,2	2,55	5,0	ND	<0.05		0,707933	-8.0	-50.9	<1	14,1	14,4	ND

ANNEXE 2

Données de la base SISE-EAUX

Massif des Coirons

Sources de Verdus, Ladou, Barbeirol, Chai, Matarou, et Reviscon

Commune	source	code BSS	date	pH	Cond	O2	Turbidité	Ca	Mg	Na	K
					µS/cm 25°C	mg/L	NTU	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L
AUBIGNAS(07)	REVISCON NOUVELLE	08654X0003/HY	25/03/1991	6.75	94	-	0	-	-	-	-
AUBIGNAS(07)	REVISCON NOUVELLE	08654X0003/HY	31/10/1992	6.66	125	-	1.47	-	-	-	-
FREYSSENET(07)	VERDUS	08417X0015/HY	01/10/1985	7.68	110	-	0	-	-	-	-
FREYSSENET(07)	VERDUS	08417X0015/HY	30/06/1986	7.48	114	-	0	-	-	-	-
FREYSSENET(07)	VERDUS	08417X0015/HY	11/05/1987	6.96	135	-	0	-	-	-	-
FREYSSENET(07)	VERDUS	08417X0015/HY	27/02/1989	7.6	107	-	0	-	-	-	-
FREYSSENET(07)	VERDUS	08417X0015/HY	29/01/1990	7.37	97	-	0	-	-	-	-
FREYSSENET(07)	VERDUS	08417X0015/HY	20/05/1991	7.5	130	-	0	-	-	-	-
FREYSSENET(07)	VERDUS	08417X0015/HY	28/01/1993	7.55	-	-	-	11.9	3.2	-	-
FREYSSENET(07)	VERDUS	08417X0015/HY	22/03/1993	7.55	114	-	1.2	11.9	3.2	5.8	1.5
FREYSSENET(07)	VERDUS	08417X0015/HY	07/07/1994	7.04	129	11.2	1.5	11.3	3.3	5.5	1.35
FREYSSENET(07)	VERDUS	08417X0015/HY	22/03/1995	7.56	111	7.2	0.5	13.5	3.9	5.7	1.4
FREYSSENET(07)	VERDUS	08417X0015/HY	27/03/1995	7.04	129	-	1.5	11.3	3.3	5.5	1.4
FREYSSENET(07)	VERDUS	08417X0015/HY	24/09/1996	-	112	-	0.8	11.06	3.6	5.8	1.4
FREYSSENET(07)	VERDUS	08417X0015/HY	30/10/1997	7.82	116	10.8	1.05	12.2	3.3	5.7	1.4
FREYSSENET(07)	VERDUS	08417X0015/HY	03/11/1998	7.75	105	10.2	0.74	14.1	4	5.6	1.4
FREYSSENET(07)	VERDUS	08417X0015/HY	30/10/1997	7.82	116	10.8	1.05	12.2	3.3	5.7	1.4
FREYSSENET(07)	VERDUS	08417X0015/HY	03/11/1998	7.75	105	10.2	0.74	14.1	4	5.6	1.4
FREYSSENET(07)	VERDUS	08417X0015/HY	28/11/2000	7.54	120	8.5	0.95	25.1	5.2	6.6	0.7
FREYSSENET(07)	VERDUS	08417X0015/HY	01/02/2001	7.75	137	9.7	0.8	16.4	3.6	6	0.7
ST-GINEIS-EN-COIRON	SOURCE MATAROU	08653X0009/HY	25/03/1985	-	91	-	-	-	-	-	-
ST-GINEIS-EN-COIRON	SOURCE MATAROU	08653X0009/HY	26/04/1985	7.25	94	-	0	-	-	-	-
ST-GINEIS-EN-COIRON	SOURCE MATAROU	08653X0009/HY	23/02/1987	6.75	83	-	0	-	-	-	-
ST-GINEIS-EN-COIRON	SOURCE MATAROU	08653X0009/HY	19/02/1990	6.53	112	-	0	-	-	-	-
ST-GINEIS-EN-COIRON	SOURCE MATAROU	08653X0009/HY	15/04/1991	6.77	109	-	0	-	-	-	-

source	code BSS	Cl	SO4	NO3	NO2	NH4	HCO3	CO3	CO2	SiO2		Fe tot	Mn
		mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L		µg/L	µg/L
REVISCON NOUVELLE	08654X0003/HY	0	8.2	0.9	0.01	0	-	-	-	-		10	-
REVISCON NOUVELLE	08654X0003/HY	-	-	0.8	0	0	-	-	-	-		-	-
VERDUS	08417X0015/HY	0	2.2	2.2	0	0	-	-	-	-		0	-
VERDUS	08417X0015/HY	0	1	3.6	0.04	0	-	-	-	-		0	-
VERDUS	08417X0015/HY	0	3	3.2	0.01	0	-	-	-	-		0	-
VERDUS	08417X0015/HY	0	3.5	1.4	0	0	-	-	-	-		0	-
VERDUS	08417X0015/HY	0	4.5	0.7	0.01	0	-	-	-	-		10	-
VERDUS	08417X0015/HY	0	4	0.9	0.01	0	-	-	-	-		10	-
VERDUS	08417X0015/HY	-	-	-	-	-	69.5	0	0	26.57		0	<20
VERDUS	08417X0015/HY	<5	3	2.3	0.05	<0,05	-	-	0	26.7		<10	<20000
VERDUS	08417X0015/HY	1.2	3.1	3	<0,001	<0,05	72	0	3.3	37.5		<10	<20
VERDUS	08417X0015/HY	2.3	3.7	2.4	<0,001	<0,05	72	0	0	29.8		<10	<20
VERDUS	08417X0015/HY	1.2	3.1	3	<0,01	<0,05	-	-	-	37.5		<10	<20
VERDUS	08417X0015/HY	1.7	2.8	2.3	<0,001	<0,05	723	0	2.2	18.4		<10	<5
VERDUS	08417X0015/HY	2.2	9.8	7.3	0.005	<0,05	70	0	0	24		70	<5
VERDUS	08417X0015/HY	2.3	3.5	2.6	<0,001	<0,05	77	0	0	14.4		<10	<5
VERDUS	08417X0015/HY	2.2	9.8	7.3	0.005	<0,05	70	0	0	24		70	<5
VERDUS	08417X0015/HY	2.3	3.5	2.6	<0,001	<0,05	77	0	0	14.4		<10	<5
VERDUS	08417X0015/HY	3.2	6.2	1.8	<0,001	<0,05	67	0	0	21		74	<5
VERDUS	08417X0015/HY	3.2	5	1.5	<0,001	<0,05	74	0	0	21.8		<10	<5
SOURCE MATAROU	08653X0009/HY	-	-	-	-	-	-	-	-	-		-	-
SOURCE MATAROU	08653X0009/HY	0	9.4	3.1	0.02	0	-	-	-	-		0	-
SOURCE MATAROU	08653X0009/HY	0	11	4.9	0	0	-	-	-	-		0	-
SOURCE MATAROU	08653X0009/HY	0	8	1.8	0.01	0	-	-	-	-		10	-
SOURCE MATAROU	08653X0009/HY	0	4	1.5	0.01	0	-	-	-	-		10	-

source	code BSS	Al tot	Cu	Zn	F	Pb	Cd	As	Ag	B	Ba	Cr tot	Cr VI
		mg/L	mg/L	mg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	mg/L	µg/L	µg/L
REVISCON NOUVELLE	08654X0003/HY	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
REVISCON NOUVELLE	08654X0003/HY	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
VERDUS	08417X0015/HY	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
VERDUS	08417X0015/HY	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
VERDUS	08417X0015/HY	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
VERDUS	08417X0015/HY	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
VERDUS	08417X0015/HY	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
VERDUS	08417X0015/HY	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
VERDUS	08417X0015/HY	0.03	0.0067	<0,020	116	<1,0	<0,5	-	-	-	-	-	-
VERDUS	08417X0015/HY	0	6.7	<0,02	1160	<1	<0,5	-	-	-	-	-	-
VERDUS	08417X0015/HY	<0,03	<0,005	<0,005	112	<5,0	<5,0	-	-	-	-	-	-
VERDUS	08417X0015/HY	<0,03	<0,005	<0,005	<20	<5	<5	-	-	-	-	-	-
VERDUS	08417X0015/HY	<0,03	0.05	<0,05	<20	<5	<0,5	-	-	-	-	-	-
VERDUS	08417X0015/HY	0.07	<0,005	0.047	<20	<5	<5	-	-	-	-	-	-
VERDUS	08417X0015/HY	0.023	<0,005	<0,005	251	<5	<5	-	-	-	-	-	-
VERDUS	08417X0015/HY	0.027	<0,005	<0,005	<20	<5	<5	-	-	-	-	-	-
VERDUS	08417X0015/HY	0.023	<0,005	<0,005	251	<5	<5	-	-	-	-	-	-
VERDUS	08417X0015/HY	0.027	<0,005	<0,005	<20	<5	<5	-	-	-	-	-	-
VERDUS	08417X0015/HY	0.22	<0,002	<0,002	60	<2	<2	-	-	-	-	-	-
VERDUS	08417X0015/HY	0.123	<0,002	<0,002	77	<2	<2	<5	<5	<5	<0,005	<2	-
SOURCE MATAROU	08653X0009/HY	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
SOURCE MATAROU	08653X0009/HY	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
SOURCE MATAROU	08653X0009/HY	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
SOURCE MATAROU	08653X0009/HY	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
SOURCE MATAROU	08653X0009/HY	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

source	code BSS	CN libres	CN tot	Hg	Ni	Sb	Se	P tot
		µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	mg/L
REVISCON NOUVELLE	08654X0003/HY	-		-	-	-	-	-
REVISCON NOUVELLE	08654X0003/HY	-		-	-	-	-	-
VERDUS	08417X0015/HY	-		-	-	-	-	-
VERDUS	08417X0015/HY	-		-	-	-	-	-
VERDUS	08417X0015/HY	-		-	-	-	-	-
VERDUS	08417X0015/HY	-		-	-	-	-	-
VERDUS	08417X0015/HY	-		-	-	-	-	-
VERDUS	08417X0015/HY	-		-	-	-	-	-
VERDUS	08417X0015/HY	-		-	-	-	-	0.33
VERDUS	08417X0015/HY	-		-	-	-	-	0.33
VERDUS	08417X0015/HY	-		-	-	-	-	<0,1
VERDUS	08417X0015/HY	-		-	-	-	-	<0,1
VERDUS	08417X0015/HY	-		-	-	-	-	<0,1
VERDUS	08417X0015/HY	-		-	-	-	-	<0,1
VERDUS	08417X0015/HY	-		-	-	-	-	<0,1
VERDUS	08417X0015/HY	-		-	-	-	-	<0,1
VERDUS	08417X0015/HY	-		-	-	-	-	<0,1
VERDUS	08417X0015/HY	-		-	-	-	-	<0,1
VERDUS	08417X0015/HY	-		-	-	-	-	<0,1
VERDUS	08417X0015/HY	-		<0,2	<2	26	<5	<0,1
SOURCE MATAROU	08653X0009/HY	-		-	-	-	-	-
SOURCE MATAROU	08653X0009/HY	-		-	-	-	-	-
SOURCE MATAROU	08653X0009/HY	-		-	-	-	-	-
SOURCE MATAROU	08653X0009/HY	-		-	-	-	-	-
SOURCE MATAROU	08653X0009/HY	-		-	-	-	-	-

Commune	source	code BSS	date		pH	Cond 25°C	O2	Turbidité		Ca	Mg	Na	K
						µS/cm	mg/L	NTU		mg/L	mg/L	mg/L	mg/L
ST-LAURENT-S-COIRON	LADOU	08416X0053/HY	26/04/1985		7.8	124	-	0		-	-	-	-
ST-LAURENT-S-COIRON	LADOU	08416X0053/HY	10/10/1985		7.49	136	-	0		-	-	-	-
ST-LAURENT-S-COIRON	LADOU	08416X0053/HY	01/04/1986		7.15	84	-	0		-	-	-	-
ST-LAURENT-S-COIRON	LADOU	08416X0053/HY	02/03/1987		6.97	127	-	0		-	-	-	-
ST-LAURENT-S-COIRON	LADOU	08416X0053/HY	30/06/1987		7.85	96	-	0.2		6	3.6	6.7	2.3
ST-LAURENT-S-COIRON	LADOU	08416X0053/HY	25/04/1988		7.18	113	-	0		-	-	-	-
ST-LAURENT-S-COIRON	LADOU	08416X0053/HY	17/04/1989		7.1	132	-	0		-	-	-	-
ST-LAURENT-S-COIRON	LADOU	08416X0053/HY	09/02/1990		6.55	137	-	0		-	-	-	-
ST-LAURENT-S-COIRON	LADOU	08416X0053/HY	26/11/1990		7.45	115	-	0.32		20	4.2	4.1	0.5
ST-LAURENT-S-COIRON	LADOU	08416X0053/HY	15/04/1991		7.06	145	-	0		-	-	-	-
ST-LAURENT-S-COIRON	LADOU	08416X0053/HY	05/10/1991		7.13	168	-	0.89		-	-	-	-
ST-LAURENT-S-COIRON	LADOU	08416X0053/HY	13/12/1991		7.04	138	-	0.9		-	-	-	-
ST-LAURENT-S-COIRON	LADOU	08416X0053/HY	23/11/1992		6.9	162	-	2.5		-	-	-	-
ST-LAURENT-S-COIRON	LADOU	08416X0053/HY	05/04/1994		7	104	-	1.43		22.9	4.6	3.4	0.5
ST-LAURENT-S-COIRON	LADOU	08416X0053/HY	23/06/1995		7.18	175	-	0.58		-	-	-	-
ST-LAURENT-S-COIRON	LADOU	08416X0053/HY	25/10/1996		7.36	155	8	0.75		18.9	4.7	4.6	0.6
ST-LAURENT-S-COIRON	LADOU	08416X0053/HY	24/03/1998		7.52	179	10.3	0.62		20.2	1	3.1	0.9
ST-LAURENT-S-COIRON	LADOU	08416X0053/HY	31/08/2000		7.34	155	6	0.62		28	2.5	6.1	0.5
ST-LAURENT-S-COIRON	LADOU	08416X0053/HY	12/09/2000		7.22	155	9.3	0.91		24.2	2.2	5.5	0.7

source	code BSS	Cl	SO4	NO3	NO2	NH4	HCO3	CO3	CO2	SiO2		Fe tot	Mn
		mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L		µg/L	µg/L
LADOU	08416X0053/HY	0	6.2	2.2	0.02	0	-	-	-	-		60	-
LADOU	08416X0053/HY	0	3.6	1.8	0.02	0	-	-	-	-		10	-
LADOU	08416X0053/HY	0	8	2.2	0.02	0	-	-	-	-		0	-
LADOU	08416X0053/HY	0	7	6.3	0	0	-	-	-	-		0	-
LADOU	08416X0053/HY	2	5	2	<0,02	<0,1	-	-	3.3	36		<100	<50
LADOU	08416X0053/HY	0	7	1.3	0.01	0	-	-	-	-		0	-
LADOU	08416X0053/HY	0	5	0.1	0	0	-	-	-	-		0	-
LADOU	08416X0053/HY	0	5.5	0	0.01	0	-	-	-	-		10	-
LADOU	08416X0053/HY	1.9	6.1	1.8	0.02	0.1	-	-	0	21.6		100	50
LADOU	08416X0053/HY	0	4	2	0.01	0	-	-	-	-		10	-
LADOU	08416X0053/HY	-	-	8.6	0	0	-	-	-	-		-	-
LADOU	08416X0053/HY	-	-	1.6	0	0	-	-	-	-		-	-
LADOU	08416X0053/HY	-	-	3.2	0.05	0	-	-	-	-		-	-
LADOU	08416X0053/HY	2.3	4.6	1.4	<0,01	<0,05	-	-	3.3	39.5		<10	<20
LADOU	08416X0053/HY	-	-	2.3	0.01	0.05	-	-	-	-		-	-
LADOU	08416X0053/HY	1.7	2.8	2.3	0.008	<0,05	108	0	2.2	21.8		<10	<5
LADOU	08416X0053/HY	1.7	3.1	2.3	<0,001	<0,05	103	0	0	25.8		<10	<5
LADOU	08416X0053/HY	2.4	4.4	3.2	<0,001	<0,05	108	0	12.1	32		10	<5
LADOU	08416X0053/HY	3.3	3.4	2.9	<0,001	<0,05	102	0	0	32.4		<10	<5

source	code BSS	Al tot	Cu	Zn	F	Pb	Cd	As	Ag	B	Ba	Cr tot	Cr VI
		mg/L	mg/L	mg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	mg/L	µg/L	µg/L
LADOU	08416X0053/HY	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
LADOU	08416X0053/HY	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
LADOU	08416X0053/HY	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
LADOU	08416X0053/HY	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
LADOU	08416X0053/HY	0	<0,05	<0,05	70	0	-	0	-	-	-	-	0
LADOU	08416X0053/HY	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
LADOU	08416X0053/HY	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
LADOU	08416X0053/HY	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
LADOU	08416X0053/HY	0.1	0.05	0.05	50	10	1	10	-	-	-	10	-
LADOU	08416X0053/HY	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
LADOU	08416X0053/HY	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
LADOU	08416X0053/HY	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
LADOU	08416X0053/HY	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
LADOU	08416X0053/HY	0	<0,05	<0,05	<20	<5	<0,5	-	-	-	-	-	-
LADOU	08416X0053/HY	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
LADOU	08416X0053/HY	<0,03	<0,005	<0,005	87	<5	<5	-	-	-	-	-	-
LADOU	08416X0053/HY	0.047	<0,005	<0,005	15	<5	<5	-	-	-	-	-	-
LADOU	08416X0053/HY	0.025	<0,002	<0,002	47	<2	<2	-	-	-	-	-	-
LADOU	08416X0053/HY	0.07	<0,002	0.003	182	<2	<2	-	-	-	-	-	-

source	code BSS	CN libres	CN tot	Hg	Ni	Sb	Se	P tot
		µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	mg/L
LADOU	08416X0053/HY	-		-	-	-	-	-
LADOU	08416X0053/HY	-		-	-	-	-	-
LADOU	08416X0053/HY	-		-	-	-	-	-
LADOU	08416X0053/HY	-		-	-	-	-	-
LADOU	08416X0053/HY	-		-	-	-	0	0.209
LADOU	08416X0053/HY	-		-	-	-	-	-
LADOU	08416X0053/HY	-		-	-	-	-	-
LADOU	08416X0053/HY	-		-	-	-	-	-
LADOU	08416X0053/HY	-		0.1	10	-	10	0.1
LADOU	08416X0053/HY	-		-	-	-	-	-
LADOU	08416X0053/HY	-		-	-	-	-	-
LADOU	08416X0053/HY	-		-	-	-	-	-
LADOU	08416X0053/HY	-		-	-	-	-	-
LADOU	08416X0053/HY	-		-	-	-	-	<0,1
LADOU	08416X0053/HY	-		-	-	-	-	-
LADOU	08416X0053/HY	-		-	-	-	-	<0,1
LADOU	08416X0053/HY	-		-	-	-	-	<0,1
LADOU	08416X0053/HY	-		-	-	-	-	<0,1
LADOU	08416X0053/HY	-		-	-	-	-	<0,1

Commune	source	code BSS	date	pH	Cond 25°C	O2	Turbidité	Ca	Mg	Na	K
					µS/cm	mg/L	NTU	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L
SAINT-PRIEST(07)	BARBEYROL	08417X0012/HY	01/03/1985	6.6	210	-	0	-	-	-	-
SAINT-PRIEST(07)	BARBEYROL	08417X0012/HY	14/10/1985	7.2	72	-	0	-	-	-	-
SAINT-PRIEST(07)	BARBEYROL	08417X0012/HY	24/02/1986	7.03	448	-	0	-	-	-	-
SAINT-PRIEST(07)	BARBEYROL	08417X0012/HY	29/01/1990	6.85	46	-	0	-	-	9.3	-
SAINT-PRIEST(07)	BARBEYROL	08417X0012/HY	21/05/1991	6.74	98	-	0	-	-	-	-
SAINT-PRIEST(07)	BARBEYROL	08417X0012/HY	01/09/1991	6.92	106	-	0.78	-	-	-	-
SAINT-PRIEST(07)	BARBEYROL	08417X0012/HY	14/12/1991	7	79	-	0.99	-	-	-	-
SAINT-PRIEST(07)	BARBEYROL	08417X0012/HY	30/03/1992	7.15	92	-	0.44	-	-	-	-
SAINT-PRIEST(07)	BARBEYROL	08417X0012/HY	29/01/1993	6.91	99	-	0.42	-	-	-	-
SAINT-PRIEST(07)	BARBEYROL	08417X0012/HY	22/10/1993	6.61	93	-	0.51	-	-	-	-
SAINT-PRIEST(07)	BARBEYROL	08417X0012/HY	04/02/1994	6.72	101	-	0.51	-	-	-	-
SAINT-PRIEST(07)	BARBEYROL	08417X0012/HY	27/05/1994	7.25	107	-	0.75	-	-	-	-
SAINT-PRIEST(07)	BARBEYROL	08417X0012/HY	07/07/1994	6.74	107	11.6	0.84	6.6	2.6	7.2	2.3
SAINT-PRIEST(07)	BARBEYROL	08417X0012/HY	21/09/1994	7.26	119	-	0.7	-	-	-	-
SAINT-PRIEST(07)	BARBEYROL	08417X0012/HY	26/09/1994	7.26	119	-	0.7	-	-	-	-
SAINT-PRIEST(07)	BARBEYROL	08417X0012/HY	02/02/1995	7.32	91	-	0.28	-	-	-	-
SAINT-PRIEST(07)	BARBEYROL	08417X0012/HY	23/03/1995	7.39	93	6.5	0.32	7.5	3.4	7.9	2.7
SAINT-PRIEST(07)	BARBEYROL	08417X0012/HY	19/05/1995	7.3	88	-	0.35	-	-	-	-
SAINT-PRIEST(07)	BARBEYROL	08417X0012/HY	01/08/1995	6.74	107	-	0.84	6.6	2.6	7.2	2.3
SAINT-PRIEST(07)	BARBEYROL	08417X0012/HY	02/02/1996	6.7	105	-	0.38	-	-	-	-

source	code BSS	Cl	SO4	NO3	NO2	NH4	HCO3	CO3	CO2	SiO2		Fe tot	Mn
		mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L		µg/L	µg/L
BARBEYROL	08417X0012/HY	1	1.8	0.7	0.08	0	-	-	-	-		0	-
BARBEYROL	08417X0012/HY	0	4.4	1.4	0	0	-	-	-	-		0	-
BARBEYROL	08417X0012/HY	0	7	4	0.04	0	-	-	-	-		0	-
BARBEYROL	08417X0012/HY	0	2	1.5	0.01	0	-	-	-	-		10	-
BARBEYROL	08417X0012/HY	0	5	0.8	0.01	0	-	-	-	-		10	-
BARBEYROL	08417X0012/HY	-	-	2	0	0.5	-	-	-	-		-	-
BARBEYROL	08417X0012/HY	-	-	1.2	0	0.05	-	-	-	-		-	-
BARBEYROL	08417X0012/HY	-	-	1.4	0	0.05	-	-	-	-		-	-
BARBEYROL	08417X0012/HY	-	-	1.3	0.06	0.05	-	-	-	-		-	-
BARBEYROL	08417X0012/HY	-	-	0.6	<0,001	<0,05	-	-	-	-		-	-
BARBEYROL	08417X0012/HY	-	-	1.4	<0,001	<0,05	-	-	-	-		-	-
BARBEYROL	08417X0012/HY	-	-	0.7	<0,001	<0,05	-	-	-	-		-	-
BARBEYROL	08417X0012/HY	2.2	5.1	1.5	<0,001	<0,05	55	0	3.3	29.6		<10	<20
BARBEYROL	08417X0012/HY	-	-	0.8	<0,001	<0,05	-	-	-	-		-	-
BARBEYROL	08417X0012/HY	-	-	0.8	0	<0,05	-	-	-	-		-	-
BARBEYROL	08417X0012/HY	-	-	1.2	0.013	<0,05	-	-	-	-		-	-
BARBEYROL	08417X0012/HY	2.2	4.8	1.3	<0,001	<0,05	64	0	3.3	28.6		<10	<20
BARBEYROL	08417X0012/HY	-	-	1.9	<0,001	<0,05	-	-	-	-		-	-
BARBEYROL	08417X0012/HY	2.2	5.1	1.5	<0,01	<0,05	-	-	3.3	29.6		<10	<5000
BARBEYROL	08417X0012/HY	-	-	0.7	<0,001	<0,05	-	-	-	-		-	-

source	code BSS	Al tot	Cu	Zn	F	Pb	Cd	As	Ag	B	Ba	Cr tot	Cr VI
		mg/L	mg/L	mg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	mg/L	µg/L	µg/L
BARBEYROL	08417X0012/HY	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
BARBEYROL	08417X0012/HY	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
BARBEYROL	08417X0012/HY	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
BARBEYROL	08417X0012/HY	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
BARBEYROL	08417X0012/HY	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
BARBEYROL	08417X0012/HY	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
BARBEYROL	08417X0012/HY	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
BARBEYROL	08417X0012/HY	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
BARBEYROL	08417X0012/HY	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
BARBEYROL	08417X0012/HY	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
BARBEYROL	08417X0012/HY	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
BARBEYROL	08417X0012/HY	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
BARBEYROL	08417X0012/HY	<0,03	<0,005	<0,005	57	<5,0	<5,0	-	-	-	-	-	-
BARBEYROL	08417X0012/HY	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
BARBEYROL	08417X0012/HY	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
BARBEYROL	08417X0012/HY	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
BARBEYROL	08417X0012/HY	<0,03	<0,005	<0,005	<20	-	-	-	-	-	-	-	-
BARBEYROL	08417X0012/HY	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
BARBEYROL	08417X0012/HY	<0,03	<5	<5	57000	<5	<5	-	-	-	-	-	-
BARBEYROL	08417X0012/HY	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

source	code BSS	CN libres	CN tot	Hg	Ni	Sb	Se	P tot
		µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	mg/L
BARBEYROL	08417X0012/HY	-		-	-	-	-	-
BARBEYROL	08417X0012/HY	-		-	-	-	-	-
BARBEYROL	08417X0012/HY	-		-	-	-	-	-
BARBEYROL	08417X0012/HY	-		-	-	-	-	-
BARBEYROL	08417X0012/HY	-		-	-	-	-	-
BARBEYROL	08417X0012/HY	-		-	-	-	-	-
BARBEYROL	08417X0012/HY	-		-	-	-	-	-
BARBEYROL	08417X0012/HY	-		-	-	-	-	-
BARBEYROL	08417X0012/HY	-		-	-	-	-	-
BARBEYROL	08417X0012/HY	-		-	-	-	-	-
BARBEYROL	08417X0012/HY	-		-	-	-	-	-
BARBEYROL	08417X0012/HY	-		-	-	-	-	-
BARBEYROL	08417X0012/HY	-		-	-	-	-	<0,1
BARBEYROL	08417X0012/HY	-		-	-	-	-	-
BARBEYROL	08417X0012/HY	-		-	-	-	-	-
BARBEYROL	08417X0012/HY	-		-	-	-	-	-
BARBEYROL	08417X0012/HY	-		-	-	-	-	<0,1
BARBEYROL	08417X0012/HY	-		-	-	-	-	-
BARBEYROL	08417X0012/HY	-		-	-	-	-	<0,1
BARBEYROL	08417X0012/HY	-		-	-	-	-	-

Commune	source	code BSS	date		pH	Cond	O2	Turbidité		Ca	Mg	Na	K
						µS/cm 25°C	mg/L	NTU		mg/L	mg/L	mg/L	mg/L
SAINT-PRIEST(07)	BARBEYROL	08417X0012/HY	19/03/1996		-	103	-	0.6		8	3.4	7.7	2.6
SAINT-PRIEST(07)	BARBEYROL	08417X0012/HY	10/09/1996		7.4	99	-	0.64		-	-	-	-
SAINT-PRIEST(07)	BARBEYROL	08417X0012/HY	24/09/1996		7.36	88	-	0.47		-	-	-	-
SAINT-PRIEST(07)	BARBEYROL	08417X0012/HY	24/01/1997		6.9	110	-	0.5		-	-	-	-
SAINT-PRIEST(07)	BARBEYROL	08417X0012/HY	28/05/1997		6.99	84	-	0.76		-	-	-	-
SAINT-PRIEST(07)	BARBEYROL	08417X0012/HY	16/09/1997		6.93	155	-	0.39		-	-	-	-
SAINT-PRIEST(07)	BARBEYROL	08417X0012/HY	28/11/1997		7.24	102	-	0.4		-	-	-	-
SAINT-PRIEST(07)	BARBEYROL	08417X0012/HY	30/01/1998		6.91	114	-	0.4		-	-	-	-
SAINT-PRIEST(07)	BARBEYROL	08417X0012/HY	14/05/1998		7.02	111	-	0.54		-	-	-	-
SAINT-PRIEST(07)	BARBEYROL	08417X0012/HY	03/09/1998		7.42	113	8.6	0.43		6.1	2.3	7.7	2.2
SAINT-PRIEST(07)	BARBEYROL	08417X0012/HY	03/11/1998		7.46	103	-	0.83		-	-	-	-
SAINT-PRIEST(07)	BARBEYROL	08417X0012/HY	26/01/1999		7.07	108	-	0.6		-	-	-	-
SAINT-PRIEST(07)	BARBEYROL	08417X0012/HY	11/05/1999		6.87	105	-	0.54		-	-	-	-
SAINT-PRIEST(07)	BARBEYROL	08417X0012/HY	14/09/1999		7.32	103	-	0.55		-	-	-	-
SAINT-PRIEST(07)	BARBEYROL	08417X0012/HY	14/01/2000		6.37	102	-	0.34		-	-	-	-
SAINT-PRIEST(07)	BARBEYROL	08417X0012/HY	25/05/2000		7.02	111	-	0.37		-	-	-	-
SAINT-PRIEST(07)	BARBEYROL	08417X0012/HY	26/09/2000		7.08	105	7.4	0.25		7.9	2.1	6.8	2.2
SAINT-PRIEST(07)	BARBEYROL	08417X0012/HY	09/01/2001		6.75	102	-	0.36		-	-	-	-
SAINT-PRIEST(07)	BARBEYROL	08417X0012/HY	06/02/2001		6.99	120	11.1	0.37		9.4	2.5	8.7	3.2
SAINT-PRIEST(07)	BARBEYROL	08417X0012/HY	19/06/2001		7.1	100	-	0.35		-	-	-	-
SAINT-PRIEST(07)	BARBEYROL	08417X0012/HY	18/09/2001		7.2	105	-	0.56		-	-	-	-
SAINT-PRIEST(07)	BARBEYROL	08417X0012/HY	29/11/2001		6.99	104	-	0.46		-	-	-	-

source	code BSS	Cl	SO4	NO3	NO2	NH4	HCO3	CO3	CO2	SIO2		Fe tot	Mn
		mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L		µg/L	µg/L
BARBEYROL	08417X0012/HY	2.1	5.9	1	<0,001	<0,05	60	0	2.2	18.8		<20	<20
BARBEYROL	08417X0012/HY	-	-	1.6	<0,001	<0,05	-	-	-	-		-	-
BARBEYROL	08417X0012/HY	-	-	1.7	<0,001	<0,05	-	-	-	-		-	-
BARBEYROL	08417X0012/HY	-	-	0.5	<0,001	<0,05	-	-	-	-		-	-
BARBEYROL	08417X0012/HY	-	-	1.8	<0,001	<0,05	-	-	-	-		-	-
BARBEYROL	08417X0012/HY	-	-	1.6	<0,001	<0,05	-	-	-	-		-	-
BARBEYROL	08417X0012/HY	-	-	1	<0,001	<0,05	-	-	-	-		-	-
BARBEYROL	08417X0012/HY	-	-	1.6	<0,001	<0,05	-	-	-	-		-	-
BARBEYROL	08417X0012/HY	-	-	1	<0,001	<0,05	-	-	-	-		-	-
BARBEYROL	08417X0012/HY	2.3	5.7	1.6	<0,001	<0,05	66	0	0	32		<10	<5
BARBEYROL	08417X0012/HY	-	-	1.5	<0,001	<0,05	-	-	-	-		-	-
BARBEYROL	08417X0012/HY	-	-	1.05	<0,001	<0,05	-	-	-	-		-	-
BARBEYROL	08417X0012/HY	-	-	1	<0,001	<0,05	-	-	-	-		-	-
BARBEYROL	08417X0012/HY	-	-	1.5	<0,001	<0,05	-	-	-	-		-	-
BARBEYROL	08417X0012/HY	-	-	1.6	0.005	<0,05	-	-	-	-		-	-
BARBEYROL	08417X0012/HY	-	-	1.2	<0,001	<0,05	-	-	-	-		-	-
BARBEYROL	08417X0012/HY	2.6	4.8	1.5	<0,001	<0,05	59	0	0	25.5		<10	<5
BARBEYROL	08417X0012/HY	-	-	-	-	<0,05	-	-	-	-		-	-
BARBEYROL	08417X0012/HY	2.9	5.7	1.1	<0,001	<0,05	62	0	0	28.4		<10	<5
BARBEYROL	08417X0012/HY	-	-	-	-	<0,05	-	-	-	-		-	-
BARBEYROL	08417X0012/HY	-	-	-	-	<0,05	-	-	-	-		-	-
BARBEYROL	08417X0012/HY	-	-	-	-	<0,05	-	-	-	-		-	-

source	code BSS	Al tot	Cu	Zn	F	Pb	Cd	As	Ag	B	Ba	Cr tot	Cr VI
		mg/L	mg/L	mg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	mg/L	µg/L	µg/L
BARBEYROL	08417X0012/HY	<0,03	<0,005	<0,005	<20	-	-	-	-	-	-	-	-
BARBEYROL	08417X0012/HY	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
BARBEYROL	08417X0012/HY	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
BARBEYROL	08417X0012/HY	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
BARBEYROL	08417X0012/HY	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
BARBEYROL	08417X0012/HY	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
BARBEYROL	08417X0012/HY	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
BARBEYROL	08417X0012/HY	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
BARBEYROL	08417X0012/HY	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
BARBEYROL	08417X0012/HY	<0,005	<0,005	<0,005	<20	-	-	<5	-	-	-	<5	-
BARBEYROL	08417X0012/HY	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
BARBEYROL	08417X0012/HY	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
BARBEYROL	08417X0012/HY	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
BARBEYROL	08417X0012/HY	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
BARBEYROL	08417X0012/HY	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
BARBEYROL	08417X0012/HY	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
BARBEYROL	08417X0012/HY	0.007	<0,002	<0,002	44	-	-	-	-	-	-	-	-
BARBEYROL	08417X0012/HY	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
BARBEYROL	08417X0012/HY	<0,005	<0,002	<0,002	76	<2	<2	<5	<5	<5	<0,005	<2	-
BARBEYROL	08417X0012/HY	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
BARBEYROL	08417X0012/HY	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
BARBEYROL	08417X0012/HY	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

source	code BSS	CN libres	CN tot	Hg	Ni	Sb	Se	P tot
		µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	mg/L
BARBEYROL	08417X0012/HY	-		-	-	-	-	<0,1
BARBEYROL	08417X0012/HY	-		-	-	-	-	-
BARBEYROL	08417X0012/HY	-		-	-	-	-	-
BARBEYROL	08417X0012/HY	-		-	-	-	-	-
BARBEYROL	08417X0012/HY	-		-	-	-	-	-
BARBEYROL	08417X0012/HY	-		-	-	-	-	-
BARBEYROL	08417X0012/HY	-		-	-	-	-	-
BARBEYROL	08417X0012/HY	-		-	-	-	-	-
BARBEYROL	08417X0012/HY	-		-	-	-	-	-
BARBEYROL	08417X0012/HY	-		<0,1	-	-	<5	<0,1
BARBEYROL	08417X0012/HY	-		-	-	-	-	-
BARBEYROL	08417X0012/HY	-		-	-	-	-	-
BARBEYROL	08417X0012/HY	-		-	-	-	-	-
BARBEYROL	08417X0012/HY	-		-	-	-	-	-
BARBEYROL	08417X0012/HY	-		-	-	-	-	-
BARBEYROL	08417X0012/HY	-		-	-	-	-	-
BARBEYROL	08417X0012/HY	-		-	-	-	-	<0,1
BARBEYROL	08417X0012/HY	-		-	-	-	-	-
BARBEYROL	08417X0012/HY	-		<0,2	<2	6	<5	<0,1
BARBEYROL	08417X0012/HY	-		-	-	-	-	-
BARBEYROL	08417X0012/HY	-		-	-	-	-	-
BARBEYROL	08417X0012/HY	-		-	-	-	-	-

Commune	source	code BSS	date		pH	Cond 25°C	O2	Turbidité		Ca	Mg	Na	K
						µS/cm	mg/L	NTU		mg/L	mg/L	mg/L	mg/L
SCEAUTRES(07)	CHAI	08654X0005/HY	13/09/1991		6.64	123	-	0.5		-	-	-	-
SCEAUTRES(07)	CHAI	08654X0005/HY	31/10/1992		6.98	105	-	0.94		-	-	-	-
SCEAUTRES(07)	CHAI	08654X0005/HY	27/06/1994		7.38	111	-	0.58		-	-	-	-
SCEAUTRES(07)	CHAI	08654X0005/HY	17/06/1997		7.13	104	-	0.59		-	-	-	-
SCEAUTRES(07)	CHAI	08654X0005/HY	27/05/1998		7.53	100	-	0.56		-	-	-	-
SCEAUTRES(07)	CHAI	08654X0005/HY	20/01/1999		7.35	72	-	6.4		-	-	-	-
SCEAUTRES(07)	CHAI	08654X0005/HY	25/02/2000		7.31	96	-	0.39		-	-	-	-
SCEAUTRES(07)	CHAI	08654X0005/HY	22/02/2001		7.48	102	-	0.5		-	-	-	-

source	code BSS	Cl	SO4	NO3	NO2	NH4	HCO3	CO3	CO2	SiO2		Fe tot	Mn
		mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L		µg/L	µg/L
CHAI	08654X0005/HY	-	-	3.2	0.01	0	-	-	-	-		-	-
CHAI	08654X0005/HY	-	-	3.6	0	0	-	-	-	-		-	-
CHAI	08654X0005/HY	-	-	0.7	<0,01	<0,05	-	-	-	-		-	-
CHAI	08654X0005/HY	-	-	4.8	<0,001	<0,05	-	-	-	-		-	-
CHAI	08654X0005/HY	-	-	3.2	<0,001	<0,05	-	-	-	-		-	-
CHAI	08654X0005/HY	-	-	1.3	<0,001	<0,05	-	-	-	-		-	-
CHAI	08654X0005/HY	-	-	3.7	<0,001	<0,05	-	-	-	-		-	-
CHAI	08654X0005/HY	-	-	-	-	<0,05	-	-	-	-		-	-

source	code BSS	Al tot	Cu	Zn	F	Pb	Cd	As	Ag	B	Ba	Cr tot	Cr VI
		mg/L	mg/L	mg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	mg/L	µg/L	µg/L
CHAI	08654X0005/HY	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CHAI	08654X0005/HY	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CHAI	08654X0005/HY	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CHAI	08654X0005/HY	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CHAI	08654X0005/HY	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CHAI	08654X0005/HY	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CHAI	08654X0005/HY	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CHAI	08654X0005/HY	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

source	code BSS	CN libres	CN tot	Hg	Ni	Sb	Se	P tot
		µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	mg/L
CHAI	08654X0005/HY	-		-	-	-	-	-
CHAI	08654X0005/HY	-		-	-	-	-	-
CHAI	08654X0005/HY	-		-	-	-	-	-
CHAI	08654X0005/HY	-		-	-	-	-	-
CHAI	08654X0005/HY	-		-	-	-	-	-
CHAI	08654X0005/HY	-		-	-	-	-	-
CHAI	08654X0005/HY	-		-	-	-	-	-
CHAI	08654X0005/HY	-		-	-	-	-	-

ANNEXE 3

Présentation des modèles de correction de l'activité initiale pour le calcul de l'âge par le carbone-14

* **Modèle chimique de Tamers (Tamers, 1967)**

Le principe est basé sur le fait que la mise en solution du carbonate solide par le CO_2 du sol conduit à un carbone dont l'activité en carbone 14 est la moyenne pondérée de celles des deux composants. L'activité ^{14}C du CITD s'écrit après dissolution et avant tout effet de décroissance :

$Ao = [(a + 0.5b)Ag + 0.5bAc]/(a + b)$

avec

a et b, respectivement concentrations en H_2CO_3 (CO_2 dissous) et en HCO_3^- en

mole.l^{-1},
Ag, activité ^{14}C du gaz carbonique du sol,
Ac, activité ^{14}C du carbonate solide.

* **Modèle isotopique de Pearson (Ingerson et Pearson, 1964)**

Le principe de la correction est fondé sur une simple équation de mélange entre du carbone gazeux actif (CO_2 du sol) et du carbone minéral mort (carbone de la matrice rocheuse), en tenant compte des teneurs isotopiques. Le bilan s'écrit sous sa forme complète :

$Ao = [(Ag - Ac)(\delta t - \delta c)/(\delta g - \delta c)] + Ac$

avec
Ag, activité ^{14}C du gaz carbonique du sol,
Ac, activité ^{14}C du carbonate solide,
δt, teneur en ^{13}C du CITD,
δc, teneur en ^{13}C du carbonate solide,
δg, teneur en ^{13}C du CO_2 du sol.

Ces deux précédents modèles correctifs prennent en compte des mélanges simples entre le carbone du sol et le carbone ancien ; ils produisent cependant des valeurs de Ao raisonnables et proches de celles obtenues à partir de modèles plus complexes.

* **Modèle AIEA (Salem *et al.*, 1980)**

Ce modèle consiste à affecter un terme d'échange au modèle de simple mélange de Pearson. Le CITD est alors un mélange entre une fraction de carbonate solide mis en solution et une fraction de carbone équilibré avec le CO_2 du sol, échange complet entre le bicarbonate de la phase liquide et le CO_2 biogénique (système ouvert). En considérant que la présence de CO_2 impose un pH tel que les ions CO_3 sont en quantité négligeable, l'équation est du type :

$Ao = [[(\delta t-\delta c)(Ag-Ac)]/(\delta g-\varepsilon gb-\delta c)] + Ac$

avec
Ag, activité ^{14}C du gaz carbonique du sol,
Ac, activité ^{14}C du carbonate solide,
δt, teneur en ^{13}C du CITD,
δc, teneur en ^{13}C du carbonate solide,

δg, teneur en ^{13}C du CO_2 du sol.

εgb est le facteur d'enrichissement entre le CO_2 gazeux et HCO_3

Ce modèle ne met en jeu que l'aspect isotopique des réactions, sans prendre en compte la distribution chimique des espèces. Il aboutit à des valeurs proches de celles livrées par le modèle de système ouvert.

* **Modèle empirique de Vogel (Vogel et Ehhalt, 1963)**

Un inventaire réalisé sur des eaux récentes du sud de l'Allemagne conduit Vogel et Ehhalt à proposer une valeur moyenne **empirique** de 85 ± 5 % pour la distribution de l'activité initiale Ao du CITD.

* **Modèle de Mook (Mook *et al.*, 1974 ; Mook, 1980)**

Ce modèle combine un bilan chimique et un bilan isotopique, en admettant qu'une partie du CITD est totalement équilibrée avec le gaz du sol. La forme général de l'équation s'écrit :

$Ao = Ao_{Tamers} + K_{Mook}$

avec $K_{Mook} = [0.5(Ag-Ac)[\delta t(a+b) - \delta g(a+0.5b) - 0.5b\delta c]]/[0.5(\delta g-\delta c) - \varepsilon_{gb}](a+b)$

Ce modèle s'applique aux systèmes pour lesquels l'échange isotopique est dominé par le CO_2 de la zone non saturée des sols. Il ne s'applique pas aux systèmes dominés par l'échange avec le carbonate solide des sols ou de l'aquifère.

* **Modèle de Fontes et Garnier (Fontes et Garnier, 1976, 1979 ; Garnier et Fontes, 1980)**

Ce modèle corrige l'activité initiale dans le cas de processus de mélanges et d'échanges isotopiques incomplets. Il traite d'un mélange entre 2 sources de carbone (CO_2 du sol et carbonate solide) partiellement échangées.

Il combine un bilan isotopique et un bilan chimique. L'équation mathématique s'écrit sous la forme :

Ao = Ao (Tamers) + K

où $K = [(Ag - Ac)(\delta t(a + b) - (a + 0.5b)\delta g - 0.5b\delta c)] / (\delta g- \varepsilon -\delta c)(a + b)$
avec
ε, facteur d'enrichissement isotopique, ajustable en fonction du processus isotopique dominant à prendre en considération (échange avec le gaz ou avec le solide).

Généralement, on adopte celui de l'échange entre H_2CO_3 et HCO_3^- :

si K est positif, l'échange a eu lieu effectivement avec la phase gazeuse ; Ao ainsi calculée est une valeur correcte, en revanche, si K est négatif, l'échange est dominé par la phase solide et il faut recommencer le calcul avec ε entre $CaCO_3$ (carbonate solide) et HCO_3^-.

Les autres variables utilisées sont identiques à celles utilisées pour les équations précédentes.

Ce modèle existe en deux versions, l'une traite un mélange simple entre 2 sources de carbone (le CO_2 biogénique et le carbonate solide) partiellement échangés (Fontes et Garnier, 1979) ; l'autre version considère que tout le carbone qui dérive du gaz du sol est totalement échangé avec lui. La première version conduit à des valeurs plus faibles que la seconde et plus représentatives du cas d'un échange avec la matrice carbonatée.

* **Modèle d'Evans (Evans *et al.*, 1979)**

L'échange isotopique est considéré comme intervenant par dissolution/précipitation à saturation vis-à-vis de la calcite (prise en compte de la dissolution incongruente), en présence d'un réservoir infini de carbonate dans lequel se diluerait la teneur initiale en ^{14}C biogénique.
L'équation est la suivante :

$$Ao = Ag/[(\delta c-\varepsilon cb-\delta g)/(\delta c-\varepsilon cb-\delta t)]^{(1+\varepsilon cb/1000)}$$

En raison de la faible valeur de □cb, le terme de l'exponentielle est négligeable, l'équation se simplifie, on obtient :

$$Ao = Ag\ [(\delta c-\varepsilon cb-\delta t)/(\delta c-\varepsilon cb-\delta g)]$$

Cette correction est très voisine de celle de Pearson (modèle de simple échange).

Références bibliographiques :

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, 78, vol.II, Vienna, IAEA, 679-708.

FONTES J.CH., GARNIER J.M. (1976) - Correction des activités apparentes en ^{14}C du carbone dissous: estimation de la vitesse des eaux des nappes captives. *In* Réunion annuelle sciences de la terre. Paris, SGF, 77, 4 p.

FONTES J.CH., GARNIER J.M. (1979) - Determination of the initial ^{14}C activity of the total dissolved carbon: a review of the existing models and a new approach. Water Resources Research 15, n° 2, 399-413.

GARNIER J.M., FONTES J.CH. (1980) - Hydrochimie, géochimie des isotopes du milieu et conditions de circulation dans la nappe captive des sables astiens (Hérault). Revue BRGM, 2ème série 3, 199-214.

INGERSON E., PEARSON F.J. (1964) - Estimation of age and rate of motion of groundwater by the ^{14}C method. In Miyake Y. and Koyama T. eds. Recent researches in the field of hydrosphere, atmosphere and nuclear geochemistry, Tokyo, Maruzen, 263-283.

MOOK W.G. (1980) - Carbon 14 in hydrogeological studies. In Hanbook of Environmental Isotopes Geochemistry, vol.1, Fritz and Fontes eds., Elsevier, 50-74.

SALEM O., VISSER J.H., DRAY M., GONFIANTINI R. (1980) - Groundwater flow in patterns in the western Lybian Arab Jamahiriya. In Arid-zone hydrology : Investigations with Isotope Techniques. Proceedings of an advisoring group meeting, Vienna, nov.1978, 165-179.

TAMERS M.A. (1967) - Radiocarbon ages of groundwater in an arid zone unconfined aquifer. In Isotope Techniques in the Hydrological Cycle, American Geophysical Union Monograph 11, 143-152.

VOGEL J.C., EHHALT D. (1963) - The use of carbon isotopes in groundwater studies. In Radioisotopes in hydrology, Vienna, IAEA, 383-395.