

TYPLOGIE GÉOCHIMIQUE DES EAUX DES AQUIFÈRES CARBONATÉS DES CHAÎNES ALPINES D'EUROPE CENTRALE ET MÉRIDIONALE

THÈSE N° 1419 (1995)

PRÉSENTÉE AU DÉPARTEMENT DE GÉNIE CIVIL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE FÉDÉRALE DE LAUSANNE

POUR L'OBTENTION DU GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES

PAR

Antonio DEMATTEIS

Laureato in Scienze Geologiche, Università di Torino, Italie
de nationalité italienne

acceptée sur proposition du jury:

Prof. A. Parriaux, directeur de thèse
Prof. G.C. Crema, corapporteur
Prof. L. Király, corapporteur
Dr M. Septfontaine, corapporteur
Dr A. Wildberger, corapporteur
Prof. G.M. Zuppi, corapporteur

Lausanne, EPFL
1995

TABLE DES MATIERES

TABLE DES MATIERES.....	I
LISTE DES FIGURES.....	V
LISTE DES TABLEAUX.....	X
LISTE DES ANNEXES	XII
RESUME	XIII
ABSTRACT	XV
REMERCIEMENTS.....	XVII
1. INTRODUCTION.....	1
1.1. Objectifs de l'étude.....	2
1.2. Approche du problème.....	2
2. ASPECTS GÉOLOGIQUES ET HYDROGÉOLOGIQUES DES AQUIFÈRES CARBONATÉS	7
2.1. Caractéristiques générales des roches carbonatées	7
2.1.1. Caractéristiques géologiques.....	7
2.1.2. Caractéristiques hydrogéologiques.....	15
2.1.3. Les catégories d'aquifères retenues	18
2.2. Le réseau spatial d'observation des aquifères.....	19
2.2.1. Critères de choix des aquifères et des points d'échantillonnage.....	19
2.2.2. Répartition géographique.....	20
2.2.3. Description des aquifères et des points d'échantillonnage des eaux souterraines et des roches	20
2.2.5. Les sols.....	24
2.2.6. Le climat et la végétation	25
3. MÉTHODOLOGIE.....	27
3.1. Travaux de terrain	27
3.1.1. Échantillonnage des eaux.....	27
3.1.2. Échantillonnage des roches	28
3.2. Travaux de laboratoire	29
3.2.1. Essais de lixiviation des roches.....	29
3.2.2. Analyse chimique des eaux	30
3.2.3. Analyse isotopique du carbone 13 dans les eaux.....	32

3.3.	Traitement de données	33
3.3.1.	Statistique	33
3.3.2.	Calculs thermodynamiques	34
4.	COMPOSITION CHIMIQUE DES EAUX SOUTERRAINES DU RÉSEAU D'OBSERVATION - GÉORÉFÉRENCE.....	39
4.1.	Méthode de présentation des données.....	40
4.2.	Les paramètres physico-chimiques (T, C.E., pH, EH ,O2)	41
4.3.	Les ions majeurs et mineurs.....	48
4.3.1.	Le calcium et le magnésium.....	51
4.3.2.	Les hydrogénocarbonates	55
4.3.3.	Les sulfates	57
4.3.4.	Le sodium et les chlorures	61
4.3.5.	Le potassium.....	66
4.3.6.	Le strontium	68
4.3.7.	La silice dissoute	72
4.3.8.	Les nitrates.....	75
4.4.	Les éléments en trace.....	77
4.4.1.	Baryum.....	77
4.4.2.	Les halogénures (fluor, brome et iode).....	82
4.4.3.	Lithium	90
4.4.4.	Bore.....	93
4.4.5.	Titane	96
4.4.6.	Chrome.....	100
4.4.7.	Vanadium	103
4.4.8.	Manganèse et fer	106
4.4.9.	Aluminium	112
4.4.10.	Nickel.....	116
4.4.11.	Cuivre et Zinc.....	119
4.4.12.	Cobalt.....	125
4.4.13.	Plomb.....	127
4.4.14.	Uranium et molybdène	131
4.4.15.	Rubidium.....	136
4.4.16.	Arsenic, scandium, cadmium.....	138

4.5.	Analyses qualitatives des terres rares et autres éléments ultra-traces	143
4.6.	L'isotope carbone 13 dans les eaux souterraines	146
5.	VARIABILITÉ HYDROCHIMIQUE EN RELATION AVEC LA GÉOLOGIE DES AQUIFÈRES	159
5.1.	Jura français (région n° 1)	159
5.2.	Jura suisse (région n° 2)	160
5.3.	Massif des Bauges et de Parmelan (région n° 3).....	164
5.4.	Alpes suisses (région n° 4)	166
5.5.	Alpes maritimes et cottiennes (région n° 5).....	170
5.6.	Massif de Tanneben (région n° 6)	171
5.7.	Les Dolomites (région n° 7)	172
5.8.	Monte Generoso (région n° 8)	176
5.9.	Slovénie et Carso triestino (région n° 9)	178
5.10.	Grèce du nord-ouest (région n° 10)	180
5.11.	Apennin umbro-marchigiano, Monte Catria-Monte Acuto (région n° 11)	181
5.12.	Marsica orientale et Monti Alburni (régions n° 12 et 13).....	187
6.	COMPARAISON AVEC LES AUTRES TYPES D'AQUIFÈRES DU PROJET AQUITYP	189
6.1.	Comparaison générale avec tous les types d'aquifères.....	189
6.2.	Comparaison spécifique avec les aquifères évaporitiques	190
6.2.1.	La précipitation de barytine dans les eaux souterraines : effet barrière de mobilité du baryum	191
6.2.2.	Le comportement du strontium et du lithium.....	194
7.	SYNTHÈSE : TYPOLOGIE DES EAUX SOUTERRAINES DES AQUIFÈRES CARBONATÉS	199
7.1.	Pétrographie et milieu de dépôt.....	199
7.1.1.	Calcaires purs de plate-forme externe : C-PE.....	200
7.1.2.	Calcaires dolomitiques de plate-forme externe : D-PE.....	202
7.1.3.	Calcaires impurs à composante pélitique de bassin : CM-B....	203

7.2.	Type de bassin versant.....	204
7.3.	Type de sources	206
7.3.1.	Double porosité du karst : écoulement lent, écoulement rapide.....	206
7.4.	Age et domaine paléogéographique	208
7.5.	Influences d'autres pétrographies	209
7.5.1.	Roches évaporitiques	209
7.5.2.	Calcaires à silex et grès.....	210
7.5.3.	Sédiments quaternaires	210
7.6.	Résumé des marquages chimiques	211
CONCLUSION		213
BIBLIOGRAPHIE.....		215
ANNEXES		
CURRICULUM VITAE		

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1.	Exemple de variation temporelle et spatiale de la teneur en strontium dans les eaux souterraines des sources des aquifères carbonatés du réseau AQUITYP.....	3
Figure 1.2.	Relation entre la concentration en Sr et le débit dans les sources Lionne et Bornels.....	5
Figure 2.1.	Schéma illustrant les paramètres fondamentaux qui influencent la sédimentation des carbonates marins.....	11
Figure 2.2.	Classification des milieux de dépôt	12
Figure 2.3.	Evolution diagénétique du carbonate de calcium dans les différents milieux de dépôt selon VEIZER (1983).	14
Figure 2.4.	Types de sources.	17
Figure 2.5.	Carte de l'Europe centrale et méridionale avec la répartition spatiale des régions d'étude	22
Figure 3.1.	Evolution de la dissolution de quatre types de roches en fonction du temps pendant un essai de lixiviation	29
Figure 3.2.	Ligne d'extraction sous vide du gaz carbonique à partir d'un échantillon d'eau.....	33
Figure 4.1.	Diagramme Eh-pH.....	42
Figure 4.2.	Histogramme des mesures des conductivités électriques dans les lixiviats.....	44
Figure 4.3.	Histogrammes de l'oxygène dissous en mg/l et en pour cent de saturation dans les eaux souterraines	45
Figure 4.4.	Histogramme des mesures de température dans les eaux souterraines	46
Figure 4.5.	Histogramme de la conductivité électrique (C.E.) et corrélation avec le total des sels dissous (TSD) dans les eaux souterraines.....	47
Figure 4.6.	Histogrammes des mesures de Eh et pH dans les eaux souterraines	47
Figure 4.7.	Graphique des concentrations en mg/l de calcium et hydrogénocarbonates dans les eaux souterraines du réseau d'observation des aquifères carbonatés.....	51
Figure 4.8.	Histogramme des mesures de calcium et de magnésium dans les lixiviats des roches	53
Figure 4.9.	Variabilité spatiale du calcium dans les lixiviats de roches et dans les eaux souterraines.....	52
Figure 4.10.	Histogramme des mesures de calcium et magnésium dans les eaux souterraines	55
Figure 4.11.	Variabilité spatiale du magnésium dans les lixiviats de roches et dans les eaux souterraines.....	54
Figure 4.12.	Histogrammes des concentrations des hydrogénocarbonates dans les lixiviats des roches et dans les eaux souterraines.....	57
Figure 4.13.	Variabilité spatiale des hydrogénocarbonates dans les lixiviats de roches et dans les eaux souterraines.	56

Figure 4.14.	Statistique descriptive des concentrations des sulfates dans les lixiviats des roches	58
Figure 4.15.	Statistique descriptive des concentrations des sulfates dans les eaux souterraines.....	60
Figure 4.16.	Variabilité spatiale des sulfates dans les lixiviats de roches et dans les eaux souterraines.....	52
Figure 4.17.	Statistique descriptive des concentrations en sodium dans les lixiviats des roches	61
Figure 4.18.	Variabilité spatiale du sodium dans les lixiviats de roches et dans les eaux souterraines.....	63
Figure 4.19	Statistique descriptive des concentrations en sodium et chlorures dans les eaux souterraines	62
Figure 4.20.	Variabilité spatiale du chlorures dans les lixiviats de roches et dans les eaux souterraines.....	64
Figure 4.21.	Diagramme sodium et chlorures dans les eaux souterraines	65
Figure 4.22.	Statistique descriptive des concentrations en potassium dans les lixiviats des roches	66
Figure 4.23.	Variabilité spatiale du potassium dans les lixiviats de roches et dans les eaux souterraines.....	67
Figure 4.24.	Statistique descriptive des concentrations en potassium dans les eaux souterraines.....	68
Figure 4.25.	Statistique descriptive des concentrations en strontium dans les lixiviats	69
Figure 4.26.	Variabilité spatiale du strontium dans les lixiviats de roches et dans les eaux souterraines.....	70
Figure 4.27.	Statistique descriptive des concentrations en strontium dans les eaux souterraines.....	71
Figure 4.28.	Corrélation entre Sr et Li et entre Sr et B dans les eaux souterraines des aquifères en roches carbonatées.....	71
Figure 4.29.	Statistique descriptive des concentrations en acide silicique dans les lixiviats	73
Figure 4.30.	Variabilité spatiale de la silice dissoute dans les lixiviats de roches et dans les eaux souterraines.....	74
Figure 4.31.	Statistique descriptive des concentrations en acide silicique dans les eaux souterraines.....	73
Figure 4.32.	Statistique descriptive des concentrations en nitrates dans les eaux souterraines.....	76
Figure 4.33.	Variabilité spatiale des nitrates dans les lixiviats de roches et dans les eaux souterraines.....	77
Figure 4.34.	Histogramme des concentrations en Ba dans les lixiviats des roches.....	78
Figure 4.35.	Histogramme des concentrations de potassium dans les eaux souterraines.....	79
Figure 4.35b.	Variabilité spatiale du baryum dans les lixiviats de roches et dans les eaux souterraines.....	80

Figure 4.36.	Histogrammes des concentrations de fluor et iode dans les lixiviats des roches.....	83
Figure 4.37.	Histogramme des concentrations de fluor et brome dans les eaux souterraines.....	84
Figure 4.38.	Relation Na - Br dans les eaux souterraines. L.D. : Limite de Détection du Br par HR-ICP-MS.....	85
Figure 4.39.	Histogramme des concentrations du iode dans les eaux souterraines.....	86
Figure 4.40.	Variabilité spatiale du iode dans les lixiviats de roches et dans les eaux souterraines.....	87
Figure 4.41.	Relation entre le iode et le pourcentage de oxygène dissout dans les eaux souterraines.....	89
Figure 4.42.	Histogramme des concentrations en lithium dans les lixiviats des roches.....	91
Figure 4.43.	Variabilité spatiale du litium dans les lixiviats de roches et dans les eaux souterraines.....	92
Figure 4.44.	Histogramme des concentrations de lithium dans les eaux souterraines.....	93
Figure 4.45.	Variabilité spatiale du bore dans les lixiviats de roches et dans les eaux souterraines.....	95
Figure 4.46.	Histogramme des concentrations en bore dans les lixiviats des roches.....	94
Figure 4.47.	Histogramme des concentrations de bore dans les eaux souterraines.....	96
Figure 4.48.	Variabilité spatiale du titane dans les lixiviats de roches et dans les eaux souterraines.....	97
Figure 4.49.	Histogramme des concentrations en titane dans les lixiviats des roches.....	98
Figure 4.50.	Histogramme des concentrations en titane dans les eaux souterraines.....	99
Figure 4.51.	Histogramme des concentrations en chrome dans les lixiviats des roches.....	100
Figure 4.52.	Histogramme des concentrations en chrome dans les eaux souterraines.....	101
Figure 4.53.	Variabilité spatiale du chrome dans les lixiviats de roches et dans les eaux souterraines.....	102
Figure 4.54.	Histogramme des concentrations de vanadium dans les lixiviats des roches.....	104
Figure 4.55.	Variabilité spatiale du vanadium dans les lixiviats de roches et dans les eaux souterraines.....	105
Figure 4.56.	Histogramme des concentrations de vanadium dans les eaux souterraines.....	106
Figure 4.57.	Histogrammes des concentrations en Mn et Fe dans les lixiviats des roches.....	107
Figure 4.58.	Variabilité spatiale du fer dans les lixiviats de roches et dans les eaux souterraines.....	109
Figure 4.59.	Variabilité spatiale du manganèse dans les lixiviats de roches et dans les eaux souterraines.....	110
Figure 4.60.	Histogrammes des concentrations en manganèse et fer dans les eaux souterraines.....	111
Figure 4.61.	Histogramme des concentrations en aluminium dans les lixiviats des roches.....	113

Figure 4.62.	Variabilité spatiale du aluminium dans les lixiviats de roches et dans les eaux souterraines.....	114
Figure 4.63.	Histogramme des concentrations en aluminium dans les eaux souterraines.....	115
Figure 4.64.	Histogramme des concentrations en nickel dans les lixiviats des roches.....	116
Figure 4.65.	Variabilité spatiale du nickel dans les lixiviats de roches et dans les eaux souterraines.....	117
Figure 4.66.	Histogramme des concentrations en nickel dans les eaux souterraines.....	118
Figure 4.67.	Histogrammes des concentrations en Cu et Zn dans les lixiviats des roches.....	120
Figure 4.68.	Variabilité spatiale du cuivre dans les lixiviats de roches et dans les eaux souterraines.....	121
Figure 4.69.	Variabilité spatiale du zinc dans les lixiviats de roches et dans les eaux souterraines.....	122
Figure 4.70.	Histogrammes des concentrations en Cu et Zn dans les eaux souterraines.....	123
Figure 4.71.	Relation Cu/Zn dans les eaux souterraines.	124
Figure 4.72.	Variabilité spatiale du cobalt dans les lixiviats de roches et dans les eaux souterraines.....	126
Figure 4.73.	Histogramme des concentrations en Co dans les lixiviats des roches.....	125
Figure 4.74.	Histogramme des concentrations en cobalt dans les eaux souterraines.....	127
Figure 4.75.	Histogramme des concentrations en plomb dans les lixiviats des roches.	128
Figure 4.76.	Variabilité spatiale du plomb dans les lixiviats de roches et dans les eaux souterraines.....	129
Figure 4.77.	Histogramme des concentrations en plomb dans les eaux souterraines.....	130
Figure 4.78.	Histogramme des teneurs en uranium et molybdène dans les lixiviats des roches.	131
Figure 4.79.	Variabilité spatiale du uranium dans les lixiviats de roches et dans les eaux souterraines.....	132
Figure 4.80.	Variabilité spatiale du molybdène dans les lixiviats de roches et dans les eaux souterraines.....	133
Figure 4.81.	Histogramme des teneurs en uranium et molybdène dans les eaux souterraines.....	134
Figure 4.82.	Corrélation U / Mg et U / Mo dans les eaux souterraines	135
Figure 4.83.	Histogramme des concentrations en rubidium dans les lixiviats des roches.....	136
Figure 4.84.	Variabilité spatiale du rubidium dans les lixiviats de roches et dans les eaux souterraines.....	137
Figure 4.85.	Histogramme des concentrations en rubidium dans les eaux souterraines.....	138
Figure 4.86.	Histogramme des concentrations en arsenic, scandium et cadmium dans les lixiviats des roches.	139

Figure 4.87.	Variabilité spatiale du arsenic dans les lixiviats de roches et dans les eaux souterraines.....	140
Figure 4.88.	Variabilité spatiale du scandium dans les lixiviats de roches et dans les eaux souterraines.....	141
Figure 4.89.	Histogrammes des concentrations en arsenic et scandium dans les eaux souterraines.....	142
Figure 4.90.	Teneurs d'une série de terres rares dans 7 eaux souterraines.....	145
Figure 4.91.	Le flux d'anhydride carbonique dans le karst.....	147
Figure 4.92.	Evolution des teneurs en ^{13}C dans les eaux à la base de deux sols du Jura (sous prairie et sous forêt) et à la source de la Lionne.....	149
Figure 4.93.	Histogramme des fréquences et tableau des paramètres de statistique descriptive des valeurs de $\delta^{13}\text{C}$ ‰.....	150
Figure 4.94.	Distribution spatiale des teneurs de l'isotope carbone 13 dans les eaux souterraines.....	152
Figure 4.95.	Relation nitrates/ ^{13}C dans 50 échantillons d'eaux souterraines des aquifères carbonatés.....	153
Figure 4.96.	Relation ^{13}C /altitude maximale du bassin versant dans les eaux souterraines.....	155
Figure 4.97.	Influence de la végétation sur la composition isotopique des eaux souterraines.....	157
Figure 5.1.	Pluviométrie et débits à la Grande source des Avants et au captage du Confin du Renard à Grandchamp en 1992-93.....	167
Figure 5.2.	Coupes schématiques montrant le système d'alimentation de la source Renzin (ID1) et du tunnel Castei (ID2), supposés sur la base des teneurs du carbone 13 dans les eaux.....	175
Figure 5.3.	Coupe schématique région Burano.....	185
Figure 6.1.	Stabilité et état de saturation de la barytine dans les eaux souterraines des aquifères carbonatés et des roches évaporitiques du bassin lemanique du Rhône.....	193
Figure 6.2.	Relation $\text{Sr}^{2+}/\text{SO}_4$ dans les eaux souterraines des aquifères de roches carbonatées et évaporitiques.....	195
Figure 6.3.	Relation $\text{Li}^{+}/\text{SO}_4$ dans les eaux souterraines des aquifères de roches carbonatées et évaporitiques.....	197
Figure 7.1.	Relation entre la somme des métaux en solution et l'indice de saturation (IS) de la calcite dans les eaux souterraines.....	201
Figure 7.2.	Relation entre l'indice de saturation (IS) de la calcite et la minéralisation totale (TSD) dans les eaux souterraines.....	205
Figure 7.3.	Relation entre l'indice de saturation (IS) de la calcite dans les eaux souterraines et l'altitude maximale des bassins versants.....	206
Figure 7.4.	Coupe schématique du système karstique de Tanneben et teneurs en ^{13}C des eaux.....	207

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 2.1.	Subdivision pétrographique des roches carbonatées.....	7
Tableau 2.2.	Caractéristiques chimiques et minéralogiques des minéraux carbonatés les plus communs.....	8
Tableau 2.3.	Regroupement des âges des roches aquifères.....	15
Tableau 2.4.	Volume des pores dans trois types de roches carbonatées (BOEGLI, 1980).....	16
Tableau 2.5.	Critères de classification des catégories d'aquifères en roches carbonatées.....	18
Tableau 2.6.	Types de points d'échantillonnage et nombre de points pour chaque type.....	20
Tableau 2.7.	Liste des régions et des zones géographiques de cette étude (voir aussi tabl. 2.8.).....	21
Tableau 2.8.	Points d'échantillonnage où les prélèvements ont été répétés.....	22
Tableau 2.9.	Contexte paléogéographique, tectonique, géographique et géologique des séries carbonatées aquifères du réseau d'observation.....	23
Tableau 2.10.	Associations de sols prédominantes dans les zones de l'étude.....	24
Tableau 2.11.	Distance à la mer (en kilomètres) des treize régions géographiques.....	26
Tableau 2.12.	Eloignement de la mer des différentes régions (cf. tabl. 2.5. pour les noms des régions).....	26
Tableau 3.1.	Modalités de prélèvement et de transport des eaux souterraines.....	27
Tableau 3.2.	Méthodes analytiques.....	30
Tableau 3.3.	Limites de détection pour les composants chimiques analysés par les différentes techniques.....	31
Tableau 3.4.	Espèces les plus communes en solution dans les eaux souterraines et dans les lixiviats des roches des aquifères carbonatés.....	38
Tableau 4.1.	Faciès hydrochimiques selon la classification de Jäckli et codes correspondants pour les 112 échantillons d'eaux souterraines.....	49
Tableau 4.2.	Statistique descriptive des concentrations en nitrates dans les lixiviats des roches.....	75
Tableau 4.3.	Régions qui se marquent par des valeurs en baryum élevées et où cet élément peut être considéré comme un marqueur géogène de l'aquifère.....	81
Tableau 4.4.	Concentrations en iode dans différents matériaux naturels.....	88
Tableau 4.5.	Valeurs moyennes des teneurs en ^{13}C des trois pôles.....	151
Tableau 4.6.	Regroupements des régions selon les teneurs en ^{13}C mesurées dans les eaux souterraines.....	1??
Tableau 5.1.	Résumé du contexte géologique de la région Jura français (n° 1).....	159
Tableau 5.2.	Éléments qui montrent des concentration élevées dans les eaux de l'aquifère du Dogger dans le Jura tabulaire.....	160

Tableau 5.3.	Précipitations moyennes dans deux stations de la région n° 2	161
Tableau 5.4.	Résumé du contexte géologique de la région du Jura suisse (n° 2).e	163
Tableau 5.5.	résumé du contexte géologique de la région des bauges et Parmelan (n° 3).....	165
Tableau 5.6.	Résumé des composants en concentration élevée dans les eaux souterraines de la région des Alpes maritimes et contiennes.....	171
Tableau 5.7.	Résumé des formations lithostratigraphiques des Dolomites dans la région étudié.....	174
Tableau 5.8.	Éléments qui marquent les eaux souterraines de la région des Dolomites.....	175
Tableau 5.9.	Contexte géologique de la région du Monte Generoso (n° 8), avec indication des échantillons des eaux souterraines et de roche correspondants.	177
Tableau 5.10.	résumé du contexte géologique de la région n° 9, avec indication des échantillons des eaux souterraines et des caractéristiques chimiques des eaux.....	179
Tableau 5.11.	Eléments présentant des concentrations supérieures à la médiane dans les eaux souterraines.....	181
Tableau 5.12.	Précipitations et températures moyennes annuelles de la période 1921-1950.....	182
Tableau 5.13.	Résumé des formations lithostratigraphiques de la série "umbro-marchigiana" regroupés par complexes hydrogéologiques avec les échantillons des eaux souterraines et des roches correspondants.	184
Tableau 5.14.	Eléments qui montrent des contrastes en concentration dans les eaux des deux regroupements d'unités lithostratigraphiques.....	184
Tableau 7.1.	Points de prélèvement et marqueurs chimiques de la classe C-PE	200
Tableau 7.2.	Points de prélèvement et marqueurs chimiques de la classe D-PE	202
Tableau 7.3.	Points de prélèvement et marqueurs chimiques de la classe CM-B	203
Tableau 7.4.	Points de prélèvement et marqueurs chimiques des influences des roches évaporitiques sur la composition chimique des eaux souterraines.....	209
Tableau 7.5.	Associations d'éléments qui marquent la composition chimique des eaux des aquifères classifiés selon les critères géologiques.....	211
Tableau 7.6.	Marquages chimiques et isotopique du contexte hydrologique des aquifères.....	212

LISTE DES ANNEXES

- Annexe 1** Liste des points d'échantillonnage des eaux souterraines.
- Annexe 2** Résultats des analyses physico-chimiques et isotopiques des eaux souterraines.
- Annexe 3** Classification hydrochimique des eaux souterraines, selon la méthode de Jäckli (1970).
- Annexe 4** Liste des échantillons de roches utilisés dans les tests de lixiviation.
- Annexe 5** Résultats des analyses chimiques des lixiviats.
- Annexe 6** Variabilité spatiale de minéralisation totale dans les lixiviats de roches et dans les eaux souterraines.
- Annexe 7** Calculs thermodynamiques. espèces en solution dans les eaux souterraines exprimées en %.
- Annexe 7b** Extrait de la base de données de NORDSTROM et al. (1990) : liste des espèces en solution aqueuse et leur charge ionique
- Annexe 8** Calculs thermodynamiques: indices de saturation des minéraux dans les eaux souterraines.
- Annexe 9** Compilation statistique des données physico-chimiques des eaux souterraines des aquifères carbonates.
- Annexe 10** Analyses isotopiques du carbone 13 dans les eaux souterraines et dans les eaux des sols du site de la Lionne.
- Annexe 11** Tableau de compilation des données AQUITYP pour les eaux souterraines.

RESUME

Cette étude décrit l'hétérogénéité spatiale de la composition chimique des eaux souterraines - particulièrement des éléments traces - ainsi que celle de l'isotope carbone 13 dans de nombreux aquifères carbonatés des chaînes montagneuses européennes. Elle s'inscrit dans le cadre du projet AQUITYP, mené depuis 14 ans au Laboratoire de géologie de l'Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne (GEOLEP). L'objectif principal du projet est de définir une typologie des aquifères, basée sur les caractéristiques chimiques des eaux souterraines.

La typologie des aquifères carbonatés a été définie pour des groupes d'aquifères constitués sur la base de critères géologiques (pétrographie et milieu de dépôt), géographiques (type de bassin versant) et hydrogéologiques (type d'écoulement).

La première étape de cette recherche a consisté en la sélection de 87 aquifères carbonatés, répartis dans la chaîne alpine et son pourtour en 13 régions d'étude situées entre la France et la Grèce. Les aquifères retenus ont été choisis en minimisant les contaminations dues à d'autres aquifères et à des influences anthropiques trop importantes. Les prélèvements ont été effectués en période de basses eaux pour s'intéresser aux composantes de l'écoulement bien équilibré avec les roches. L'analyse de 112 échantillons d'eau a fourni la base d'observations de la variabilité de composition chimique et isotopique des eaux souterraines des aquifères carbonatés. Des tests de mise en solution de roches constituant les aquifères ont également fourni des indications précieuses sur l'origine géogène de certains éléments.

Contexte géologique et hydrogéologique des aquifères

Les aquifères étudiés sont composés de calcaires de plate-forme et de bassin, appartenant au domaine paléogéographique de la Téthys. Un exemple de calcaires dévoniens appartenant au Complexe Paléozoïque de Graz est également inclus. La composition pétrographique des aquifères est relativement homogène dans un seul aquifère et variable d'un aquifère à l'autre. Elle comprend des calcaires récifaux purs, des calcaires marneux et des dolomies. Du point de vue hydrogéologique, les 87 aquifères montrent différents degrés de karstification. Ils sont situés soit en régions de montagne (forte dénivellation entre l'altitude moyenne du bassin versant et la cote altimétrique de la source), soit en régions de plateaux de basse altitude. La surface des bassins versants est variée entre des dizaines de km² (par exemple le plateau karstique slovène) et quelques km² (par exemple le massif de Parmelan, dans les chaînes subalpines françaises). Les débits d'étiage des sources sont également très variables, compris entre 1 et 1000 l/s.

Caractéristiques chimiques des eaux

L'étude de la typologie chimique des eaux des aquifères carbonatés porte sur des eaux sans anomalies géothermales, généralement riches en oxygène (valeurs médianes : température 8.8° C, oxygène dissous 11.8 mg/l, Eh 0.4 V, pH 7.2). La minéralisation totale de ces eaux varie entre 100 et 600 mg/l. Les eaux sont bicarbonatées calciques. A l'intérieur de ce faciès, dans certains cas, le contenu en Mg et SO₄²⁻ peut augmenter, définissant ainsi des sous-faciès.

En général, dans les eaux des aquifères carbonatés, l'iode montre des valeurs plus élevées que dans les autres types d'aquifères considérés dans le projet AQUITYP, variant entre 10 et 60 µg/l. L'origine de l'iode est à attribuer à l'oxydation de la matière organique fossile présente dans les roches carbonatées.

Les éléments en trace ont permis de faire la distinction entre des groupes d'aquifères constitués de calcaires purs, de dolomies, ou de calcaires de bassin :

- **Calcaires purs.** Les aquifères constitués de calcaires purs sont marqués par des concentrations très basses en éléments traces. Ceci s'explique par la pauvreté de matériel détritique (argiles, oxydes de Fe et Mn, minéraux lourds) et par la lithologie compacte qui réduit la surface de contact de l'eau avec la roche et défavorise leur interaction.
- **Dolomies.** Les éléments Mg, U et Mo proviennent typiquement des aquifères des roches dolomitiques. Ces éléments sont généralement associés et montrent des concentrations élevées dans les eaux de ces aquifères. La porosité primaire élevée de ces roches, combinée avec leurs forte densité de fracturation, favorise une meilleure interaction eau-roche par rapport aux calcaires massifs purs. Les exemples d'aquifères dolomitiques inclus dans ce travail se trouvent dans les Dolomites en Italie et dans la Zone de Karavanke en Slovénie.
- **Calcaires de bassin.** Le baryum s'est révélé un marqueur géogène intéressant dans certains aquifères composés de carbonates déposés en milieu de bassin. Dans les aquifères de la Maiolica et de la Scaglia dans l'Apennin, ainsi que dans celui du Malm dans les Préalpes romandes (source de Grandchamp), existent des anomalies positives élevées de la teneur en Ba (entre 60 et 220 µg/l). Le facteur limitant la mobilité de cet élément en milieu carbonaté est la concentration de SO_4^{2-} . Pour des concentrations plus élevées que 100 mg/l de SO_4^{2-} , le Ba précipite sous forme de barytine. Ce comportement explique par ailleurs la présence de barytine comme précipité secondaire dans les diaclases, comme cela a été observé dans l'aquifère du Calcare Massiccio dans les Apennins.

La teneur en carbone 13 dans les eaux souterraines permet de distinguer entre des eaux infiltrées dans un bassin versant couvert de végétation et des eaux infiltrées dans un bassin versant dépourvu de sols. Cet isotope est également interprété comme étant marqueur du type d'écoulement dans un système karstique (écoulement rapide dans les drains ou lent dans les petites fissures de la roche). L'exemple du karst de Tanneben, en Styrie (Autriche), montre que l'eau de vidange des blocs provenant du réservoir à écoulement lent a une teneur plus riche en ^{13}C que les eaux des drains à circuit rapide. Enfin, des analyses d'eaux prélevées à la base de sols dans le Jura suisse ont montré que dans des périodes peu pluvieuses de l'année le contenu isotopique est comparable aux eaux à écoulement lent de la zone non saturée. Ceci démontre que l'équilibration avec la roche se fait déjà à la base du sol, grâce aux fragments de calcaire qui constituent le sol.

Le vanadium s'est révélé être un marqueur géogène de l'aquifère du Malm dans le Jura vaudois et de celui du Crétacé dans la région de Trieste. L'origine du vanadium est différente dans les deux cas. Dans le Jura vaudois le vanadium est vraisemblablement lié aux niveaux marneux des calcaires du Portlandien inférieur. Dans la région de Trieste l'élément est plutôt lié à des sédiments carbonatés déposés en milieu réducteur de plate-forme interne (Calcari bituminosi du Paléocène).

En conclusion sont discutées l'importance et les limites du critère chimique pour l'établissement d'une typologie des aquifères carbonatés. La méthode de distinction des groupes d'aquifères carbonatés constitue un outil qui, associé aux autres méthodes, contribue à déterminer l'origine des venues d'eau, en particulier dans le cadre de travaux souterrains ou de forages.

ABSTRACT

This study describes the spatial heterogeneousness of the chemical composition of underground waters, particularly the trace elements, and the carbon-13 isotope in several carbonate aquifers of the alpine belt in Europe. The research forms part of the AQUITYP project which have been worked on the last 14 years by the Geology laboratory of the Swiss Federal Institute of Technology in Lausanne (GEOLEP). The main aim of the project is to define the typology of the aquifers, based on the chemical characterisation of underground waters.

The carbonate aquifers has been divided in several groups chosen after geological, geographical and hydrological criterias. The geological criterias are petrography and depositional environments of carbonates. The geographical criteria is the altitude of the catchment area. The criteria hydrology is the type of flow in karstic systems.

The first stage of this research consisted of a selection of 87 carbonate aquifers divided in 13 regions of study in the alpine belt between France and Greece. Aquifers were selected in order to guarantee the absence of external contamination in groundwaters. Sampling were carried out in a period of base-flow, when groundwaters are equilibrated with rocks. The analyse of 112 samples of water provided the basis of the observations of the various chemical and isotopic composition of groundwaters of carbonate aquifers. Lixiviation of rocks forming aquifers provides informations about geogenic origin of some trace elements.

The geological and hydrogeological context of aquifers

The aquifers studied are composed of platform and basin limestones, that form part of the paleogeographic domain of the Tethys. One example of Devonian limestone belongs to the complex of the Palaeozoic of Graz is also included. Each aquifer have homogenous petrographic composition, but from one aquifer to another the petrographic composition may differ.

In this research are included pure limestones, marly limestones and dolomites. From an hydrogeological point of view the 87 aquifers show different degrees of karstification, they are placed either in regions of mountains (characterised by an important hydraulic gradient), either in region of plateau. The surface of the catchment areas are variable between ten km² (for example the karstic plateau in Slovenia) and a few km² (for example the Parmelan massif from subalpine belt in France). Discharge of springs are also variable, between 1 and 1000 l/s.

The chemical characterisation of water

The study of the chemical typology of the waters of carbonate aquifers are carried out on non thermal water rich in oxygen (median values: temperature 8.8°C, dissolved oxygen 11.8 mg/l, Eh 0.4 V, pH 7.2). The total dissolved solids differs between 100 and 600 mg/l. Underground waters are calcium bicarbonate type. Within these facies in some cases, the Mg and SO₄ content can be superior, thus defining two sub-facies.

The iodine content in the groundwaters of carbonate aquifers usually shows higher values than the other types of aquifers of the project AQUITYP. Concentration in the groundwaters of carbonate aquifers are variable between 10 et 60 µg/l. The origin of iodine is caused by the oxidation of fossil organic matter present in the carbonate rocks.

Trace elements allows to distinguish groups of aquifers composed of pure limestones, dolomite or deep sea limestones :

- **pure limestones.** The aquifers composed of pure limestones are marked by a very small concentration of trace elements. This can be explained by the poorness of the detrital materials (clays, Fe-Mn oxides, heavy minerals) and the compact lithology that reduces the surface of water-rock interaction.

- **dolomite.** The typical elements of dolomite aquifers are Mg, U and Mo. The high primary porosity and the brittle deformation of this type of rock favorise a better water rock interaction compared to poor reef limestone aquifers. Examples of this group of aquifers have been selected in the Italian Dolomites and in the Zone of Karavanke in Slovenia.
- **Deep sea limestones.** The barium is a geogenic tracer in some aquifers composed of basin limestones. The aquifers of the Maiolica and of the Scaglia in the Apennine and the Malm aquifer (spring of Grandchamp) in the Prealpes in Switzerland have a high level of Ba in groundwater (between 60 et 220 µg/l). The limiting factor of Ba mobility in this carbonate environment is the concentration of SO_4^{2-} in the water. The SO_4^{2-} makes the Ba precipitate in shape of barytes. This process explains the presence of barytes in fractures found in the aquifer of the Calcare Massiccio in the Apennines.

The content of carbonate-13 in groundwaters allows to make a distinction between waters infiltrated in catchment areas with or without vegetation and soils. This isotope is also interpreted as a tracer of the type of underground flow in Karstic system (rapid flow in Karstic channels or slow flow in little fractures of the rock). For the project an example has been taken in Tanneben karst, in Austria. This karst shows that water with a slow flow from blocks has a higher 13C content in comparison with fast flow channel water. Finally some analysis of waters from the bottom of soils on the Jura belt in Switzerland showed that during little rain periods the content of isotope is comparable to the one of slow flow waters of the unsaturated zone in the karst. This demonstrate that the isotopic exchange with rock is completed at low horizon in the soil.

The vanadium is a geogenic tracer in the Malm aquifer of the Jura belt in Switzerland and in the Cretaceous aquifer in the region of Trieste, in Italy. The origin of vanadium differs in these two examples. In the Jura belt the vanadium comes probably from marly layers of limestones of the low Portlandien. In the region of Trieste the element vanadium is present in bituminous carbonate sediments from inner platform (Calcari bituminosi from Paleocene).

In conclusion the importance and the limits of the chemical criterion for the typology of aquifers is shown. This method of distinction of groups of limestone aquifers is one of the tools which permit the determination of the origin of water sources, particularly in underground and borehole construction projects.

REMERCIEMENTS

En premier lieu, je tiens à remercier mon directeur de thèse, le Professeur Aurèle Parriaux, directeur du Laboratoire de Géologie de l'Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne. Je lui dois de m'avoir reçu dans son laboratoire, où j'ai passé trois années enthousiasmantes, de m'avoir suivi de près pendant toute ma recherche, et de m'avoir initié avec grande compétence et ouverture scientifique au domaine de la géologie de l'ingénieur (vaste programme!).

Les membres du jury de thèse ont non seulement révisé mon manuscrit, mais également collaboré activement à la phase finale de l'élaboration de ma thèse. Je leur exprime ici toute ma reconnaissance :

Le Dr G.C. Crema, responsable de la recherche scientifique de l'AQUATER S.p.A., grâce à sa grande expérience de géologie appliquée m'a grandement aidé dans les recherches sur les massifs carbonatés des Apennins. Les discussions avec le Prof. L. Kiraly, professeur au Centre d'Hydrogéologie de Neuchâtel (CHYN), ont été toujours une clarification des problèmes méthodologiques et une valorisation des résultats de mon travail. Le Dr. M. Septfontaine, conservateur au Musée géologique cantonale de Lausanne, a mis à ma disposition toutes ses connaissances de stratigraphie et de genèse des plates-formes carbonatées, sans oublier son expérience de spéléologue. Le Dr. A. Wildberger, géologue du Bureau Dr. von Moos à Zurich, m'a offert sa grande expérience sur les karsts alpins, avec un esprit toujours très constructif et pragmatique. Enfin, mais non moins apprécié, le Prof. G.M. Zuppi, directeur du Laboratoire d'Hydrogéologie et de géochimie isotopique de l'Université P.M. Curie à Paris, a suivi l'évolution de la partie géochimique et isotopique de mes recherches depuis le début, toujours avec un esprit scientifique innovateur et en me communiquant sa grande capacité de synthèse.

Des géologues, des ingénieurs, des chimistes et des spéléologues m'ont offert leurs appui - non seulement scientifique mais aussi, très souvent, logistique - avant et pendant mes longs périple européens en quête de roches et d'eaux. Je tiens particulièrement à remercier toutes ces personnes pour avoir bien voulu être longuement questionnées et pour m'avoir fourni plusieurs documents sur mes 13 régions d'étude qu'ils connaissent si bien. Toutes ces informations et cette aide je les considère comme la base de la réussite de mon travail. La liste est très longue; par ordre géographique je mentionne : le Dr. Mettetal, hydrogéologue du S.R.A.E. de Besançon; G. Nicoud de l'Université de Savoie à Chambéry; P.-Y. Jannin du CHYN à Neuchâtel; M. Launer et M. Keller du S.E.V.M. à Vevey; le Dr. S. Laureri de l'Institut Géologique Cantonal du Tessin; le Professeur H. Zojer et le Dr. Till Harum, de l'institut Joanneum de Graz; Joerg Prestor et ses collègues de Ljubljana et Postojna; les Docteurs Gemiti et Licciardello de l'A.C.E.G.A. de Trieste; Monsieur V. Fenti de Agordo; Guido Peano, responsable de la station scientifique de la grotte de Bossea; Antonio Arrà et Roberto Pucciarelli, géologues dans la plus ancienne Université d'Italie; Stefano Tersigni et Roberto Salvati de l'Université "La Sapienza" de Rome; Antonio Santo de l'Ecole Polytechnique de Naples; le Professeur P. Marinos de l'Université Technique Nationale à Athènes; le Dr. Sftsos Costas et les géologues Nikolaou Evangelos et Langaris Vassilis de l'I.G.M.E. à Preveza.

Au cours de ces trois années j'ai partagé l'enthousiasme et les peines du thésard, ainsi que l'espace de travail du GEOLEP, avec l'ami et collègue Stefan Hesske. Les nombreuses discussions à la B10, dans "le nouveau bureau", ... ou devant une bouteille de Schinznacher, m'ont appris beaucoup de choses et resteront longtemps un magnifique souvenir. Grazie.

Je ne saurais oublier tous les autres amis et collègues du GEOLEP, actuels ou anciens, qui ont contribué à l'achèvement de ce mémoire dans la meilleure ambiance possible. Leur aide, leurs attentions et l'ambiance positive qu'ils ont créée autour de moi ont rendu le travail toujours agréable.

Le Dr. M. Bensimon, MM. R. Menendez et MM. A. Wisniewski du laboratoire de chimie du GEOLEP m'ont assuré l'exécution et la haute qualité de l'analyse de centaines d'échantillons.

Mme Claire Dorthe a patiemment corrigé les nombreuses fautes grammaticales et tournures italiennes de mon texte, avec une vitesse et une caractère professionnel qui méritent toute ma reconnaissance, ainsi que celle du lecteur.

Il reste beaucoup de personnes que je tiens a remercier, pour avoir participé directement ou indirectement à ce travail : Francesca, qui m'a toujours aidé et encouragé (et souvent supporté), mes parents, ma famille, mes amis et mes collègues. La seule présence de vous tous était et reste pour moi un encouragement.

Cette étude a été réalisée avec le soutien financier du Fond national suisse de la recherche scientifique, projet 20-39 735.93.

1. INTRODUCTION

Cette étude s'inscrit dans le cadre du projet AQUITYP, mené par le Laboratoire de Géologie de l'Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne (EPFL) sous la direction du Prof. Dr. A. Parriaux, avec le soutien financier du Fonds National suisse de la Recherche Scientifique (subside n° 20-39 735.93). Ce travail de thèse a duré trois ans, selon les prescriptions du nouveau règlement de l'EPFL en matière de doctorats.

L'objectif principal du projet est la différenciation des eaux souterraines de diverses origines géologiques à l'aide de marqueurs chimiques naturels. Dans ce but a été constitué, pour différents types généraux d'aquifères, un réseau de référence de sources d'eaux souterraines non influencées anthropiquement. La distinction adoptée dans AQUITYP comprend les quatre types généraux d'aquifères suivants (PARRIAUX et al., 1990a) :

- terrains meubles quaternaires
- roches sédimentaires à porosité de fissures et d'interstices
- roches karstifiables carbonatées et évaporitiques
- roches cristallines silicatées.

Ce projet a débuté en 1981 et correspondait initialement à l'observation à long terme d'un réseau de sources émergeant des quatre types d'aquifères en Suisse occidentale. Au cours de cette première étape, l'accent fut mis sur l'étude des types d'aquifères suivants : les massifs cristallins (Aiguilles Rouges et Mont-Blanc, J.D. DUBOIS, 1992), les évaporites du Trias (Bassin lémanique du Rhône, Y. MANDIA, 1991) et le Flysch (Nappe du Niesen, P. BASABE, 1992).

Depuis 1992, la variabilité spatiale de la composition chimique des eaux souterraines fait l'objet de deux travaux de thèse, l'un portant sur l'étude des aquifères des roches carbonatées, l'autre sur celle des aquifères des roches molassiques. En ce qui concerne ces dernières, le bassin molassique au nord des Alpes a un réseau d'environ 120 points d'eau, répartis entre Chambéry (F) et Linz (A) (HESSKE, 1995).

Cette thèse est consacrée à l'étude des aquifères carbonatés des régions suivantes : Jura (CH, F), Alpes (CH, F, I, A, SLO), Apennins (I) et Hellénides (GR). La typologie est réalisée à partir de l'examen d'eaux sans anomalies géothermales (températures comprises entre 3 et 14 °C) circulant dans des aquifères composés de carbonates d'origine marine d'âge mésozoïque. Dans un contexte global, les sédiments carbonatés représentent environ un sixième du total des roches sédimentaires (GARRELS & MACKENZIE, 1971). Les aquifères étudiés ici sont pour la plupart des aquifères karstiques proprement dits - les sources du massif du Marguareis dans les Alpes maritimes italiennes en sont des exemples typiques - mais des aquifères montrant des réponses hydrodynamiques de milieu fissuré homogène - comme par exemple le système d'écoulement qui alimente la source des Bornels (PARRIAUX et al., 1990b), dans les Préalpes suisses - ont été également pris en compte. Ces deux cas extrêmes permettent de mettre en évidence la variabilité du degré de karstification des aquifères en roches carbonatées.

Les vieilles eaux de type Na-HCO_3^- ne sont pas étudiées dans ce travail. Ce faciès hydrochimique est signalé dans des systèmes de circulations profondes (SCHMASSMANN,

1990; BIANCHETTI, 1993) et semble être le résultat de phénomènes d'échange ionique du calcium avec le sodium qui est contenu dans les argiles (APPELO & POSTMA, 1993). Ce phénomène semble par ailleurs caractériser ces eaux souterraines anciennes, indépendamment de la pétrographie de la roche aquifère (BALDERER, 1990). C'est pour cette raison que l'application, complexe, du concept AQUITYP à ces eaux bicarbonatées sodiques n'est pas traitée dans ce travail.

L'atmosphère et les sols jouent un rôle important dans la composition chimique des eaux d'un aquifère, donc sur la variabilité spatiale. C'est pourquoi les processus d'altération qui contrôlent la qualité des eaux d'infiltration dans les sols sont étudiés dans le cadre du projet AQUISOL (ATTEIA, 1992), en collaboration avec le Laboratoire de pédologie du Département de Génie Rural à l'EPFL.

1.1. OBJECTIFS DE L'ÉTUDE

Conformément aux buts du projet AQUITYP, cette étude propose la caractérisation hydrochimique des aquifères carbonatés. Après l'inventaire de 112 points d'eau, les objectifs suivants ont été définis :

- I** indiquer le domaine de variation des concentrations en éléments chimiques (composants majeurs, mineurs, éléments en trace) dans les eaux;
- II** proposer une typologie des aquifères carbonatés.

L'intérêt principal des résultats de l'étude est l'acquisition de connaissances sur les éléments en trace dans les eaux souterraines. L'application de ces connaissances intéressera principalement le domaine de la géologie de l'ingénieur, notamment pour résoudre des problèmes tels que :

- connaître l'origine des arrivées d'eau dans un tunnel : dans un tel cas l'utilisation des éléments marqueurs d'un type d'aquifères deviendra un outil supplémentaire pour comprendre rapidement d'où provient l'eau.
- problèmes environnementaux de pollutions : la connaissance des valeurs géogéniques de concentrations en éléments dans les eaux souterraines constitue un résultat fondamental pour la réalisation d'études sur les pollutions anthropiques. En effet le projet AQUITYP fournit la géoréférence pour les eaux souterraines des quatre types d'aquifères.

1.2. APPROCHE DU PROBLÈME

La composition chimique de l'eau souterraine qui circule dans un aquifère est variable dans le temps et dans l'espace. La compréhension de cette variation est l'un des objets de l'hydrogéologie.

Variations temporelles

Les variations temporelles des teneurs en composants chimiques d'une source sont étudiées à différentes échelles par les géochimistes des eaux, ceci dans des buts divers. La composition chimique de l'eau mesurée à une source varie à l'échelle des heures et des jours pendant une crue, du mois et des saisons pendant un cycle hydrologique et sur des années pour des variations climatiques à long terme (global change). Le suivi temporel des variations chimiques

à une source karstique est une méthode auxiliaire désormais classique utilisée pour décrire le fonctionnement hydraulique d'un aquifère. C'est par exemple le domaine des travaux fondamentaux de MANGIN (1975), de BAKALOWICZ (1979) ainsi que du projet de recherche ISHYDRO (ZWAHLEN et al., 1990; THIERRIN, 1990; EISENLOR, 1995) qui a pour but de développer les applications de l'hydrochimie à l'étude des écoulements souterrains.

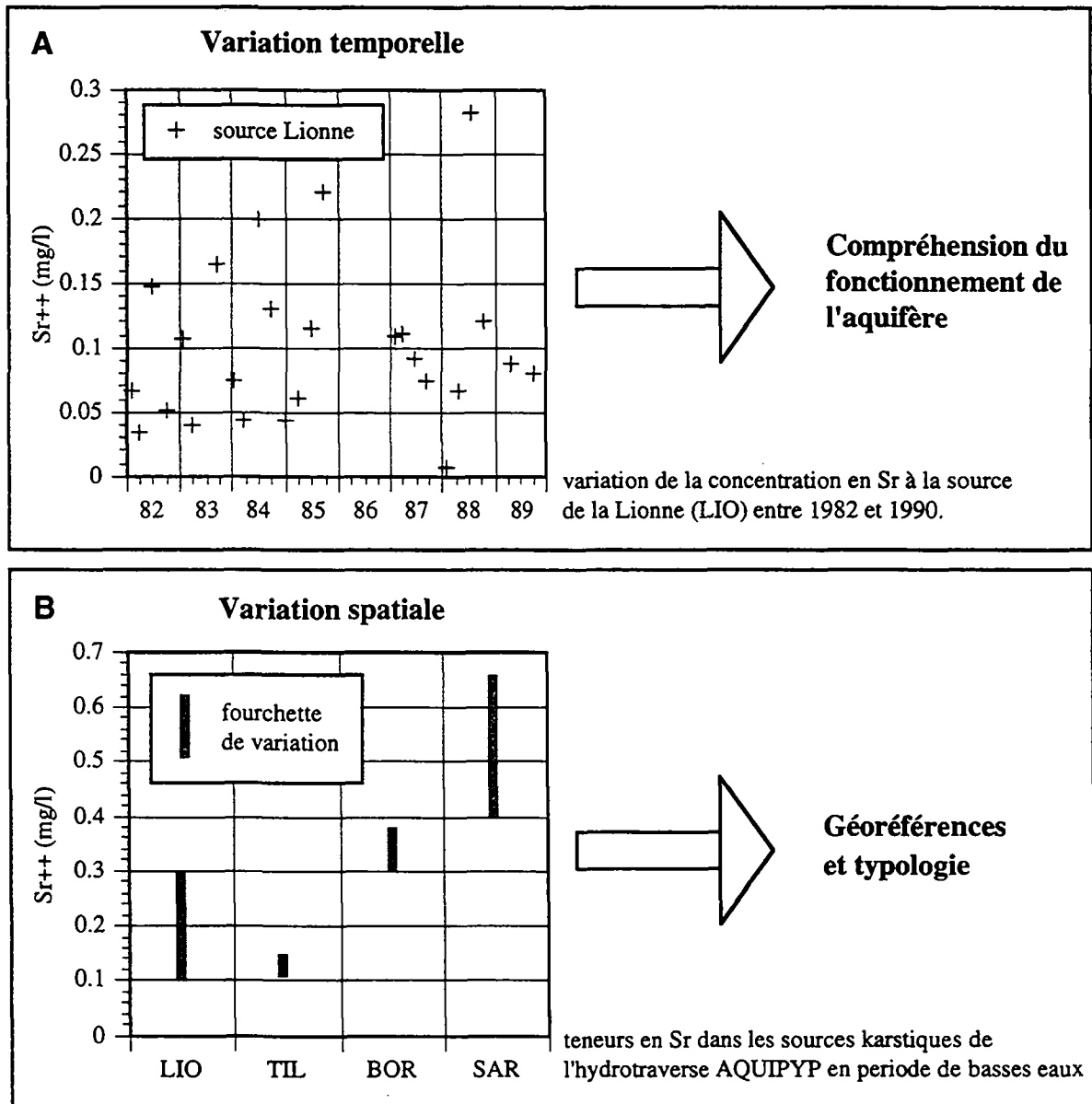


Figure 1.1. Exemple de variation temporelle (A) et spatiale (B) de la teneur en strontium dans les eaux souterraines des sources des aquifères carbonatés du réseau AQUITYP. Les flèches indiquent les applications des deux types d'approches.

Variations spatiales

L'existence des variations spatiales est bien connue à toutes les échelles : du μm pour des réactions de surface (STIPP et al., 1992) au kilomètre à l'échelle des aquifères (le projet AQUITYP) en passant par toutes les tailles intermédiaires. Les raisons de ces variations sont liées aux vitesses de transfert des ions en solution, à des variations pétrographiques dans l'aquifère, à des vitesses d'écoulement différentes, à des mélanges d'eaux d'origine différente, etc.

La figure suivante montre ces deux types de variabilité de la teneur en strontium dans les sources des aquifères carbonatés de l'hydrotraverse AQUITYP. Les flèches à droite des graphiques indiquent quelles sont les applications possibles des études de variabilité temporelle et spatiale.

Justification de l'approche du problème

Les objectifs de cette étude, tels qu'ils ont été définis plus haut, sont de décrire la variabilité de la composition chimique des eaux des aquifères composés de roches carbonatées, afin d'établir une typologie de ce type de milieu. Une récolte de données qui veut tenir compte de toutes les variations géologiques et hydrogéologiques possibles doit, par définition, se fonder sur un large réseau d'observation de différents aquifères carbonatés.

La description du milieu carbonaté qui suit se base sur un réseau de 99 points d'échantillonnage, où des prélèvements ont été effectués une à deux fois selon les points (cf. § 2.2.3), et ne comprend pas de suivi temporel à long terme de chaque aquifère. Lors de l'établissement du plan d'échantillonnage, les effets des importantes variations temporelles de composition chimique pouvant se produire dans une source karstique (fig. 1.1, en haut) ont été volontairement minimisés. La principale difficulté était de déterminer l'influence de l'hydrodynamique d'un aquifère sur la concentration des ions en solution dans les eaux aux points d'échantillonnage. La démarche adoptée pour résoudre ce problème a été de prélever l'eau aux sources en période de basses eaux. Elle est motivée par des raisons théoriques, fondées sur le concept d'écoulement en milieu karstique (traité dans le paragraphe 2.1.2.), et par les expériences pratiques effectuées dans le cadre du projet AQUITYP. Les travaux de MANDIA (1991) et DUBOIS (1992) ont montré que les variations des concentrations des éléments en trace dans les eaux des aquifères de fissures sont souvent corrélées aux débits et que les eaux prélevées en période d'étiage montrent les concentrations les plus élevées et les plus stables. Dans les sources des aquifères carbonatés du réseau de référence AQUITYP, cette tendance est confirmée, comme le montre la figure 1.2., laquelle établit la relation entre la concentration en strontium et le débit dans la source de la Lionne et la source de Bornels. La première représente une source typiquement karstique du Jura suisse, la deuxième est alimentée par un aquifère carbonaté fissuré non karstique des Préalpes suisses. Le strontium est choisi dans cet exemple car il est un élément en trace typiquement géogène. Le graphique met en évidence les concentrations les plus élevées en Sr pour les débits les plus faibles.

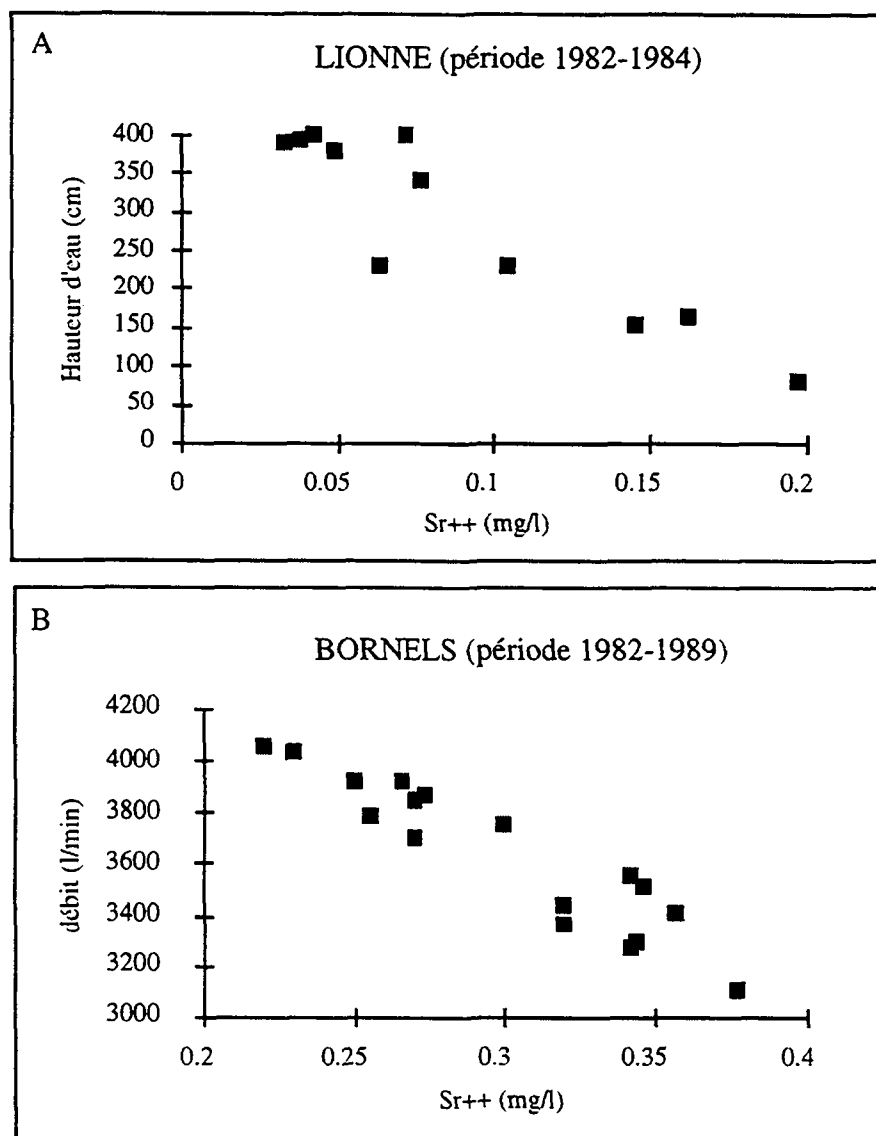


Figure 1.2. Relation entre la concentration en Sr et le débit dans les sources Lionne (A) et Bornels (B). Le débit de la source de la Lionne varie entre 50 et 5000 l/s.

En résumé, en période de basses eaux, l'écoulement montre les caractéristiques suivantes :

- une influence majeure des eaux provenant des blocs capacitifs, qui ont un temps de résidence plus long au contact de la roche;
- un écoulement plus lent dans le réseau karstique (par rapport à la moyenne du cycle annuel de l'aquifère), ce qui réduit le transport de matière en suspension et colloïdale dans les eaux;

En conclusion, pendant ce moment hydrodynamique particulier des aquifères karstiques, les eaux aux exutoires témoignent d'une meilleure approximation de l'état d'"équilibre" entre l'eau et la roche. Le mot "équilibre" n'est pas utilisé ici dans le sens chimique, il est mis entre guillemets pour indiquer plus généralement un état dans lequel la minéralisation totale de l'eau est maximale et les minéraux les plus réactifs (par ex. la calcite) sont arrivés à saturation. De plus, un deuxième aspect important est que la période des basses eaux minimise l'effet perturbateur d'une arrivée d'eau très rapide à l'exutoire.

Interprétation des résultats

L'approche adoptée permet aussi de comprendre les mécanismes géochimiques qui se produisent dans ce type d'aquifères, indépendamment des variations spatio-temporelles. L'exemple le plus parlant de ce type d'interprétation est sûrement celui de la mobilité du baryum. La quantité de Ba en solution dans les eaux est vraisemblablement contrôlée par la teneur en sulfates qui peut provoquer la précipitation de barytine (voir § 6.2.1). La précipitation de ce minéral a lieu seulement dans des eaux qui contiennent environ 100 mg/l de sulfates ou davantage. Ce phénomène a pu être mis en évidence grâce à 200 analyses effectuées sur des eaux provenant de différents aquifères évaporitiques et carbonatés, qui montrent une grande variabilité des teneurs en sulfates. Ce niveau d'interprétation ne serait pas possible par un suivi temporel de la composition chimique d'une seule source, parce qu'il est tout simplement impossible de trouver une source où les teneurs en sulfates varient dans le temps de 1 à plus que 1000 mg/l.

2. ASPECTS GÉOLOGIQUES ET HYDROGÉOLOGIQUES DES AQUIFÈRES CARBONATÉS

Selon la classification de AQUITYP (voir § 1.1), les roches karstifiables carbonatées constituent un type d'aquifère. Ce chapitre est consacré à une description des caractéristiques géologiques et hydrogéologiques qui influencent principalement la typologie chimique des eaux souterraines de ce type d'aquifère.

Le paragraphe 2.1. présente des rappels généraux, tirés de la littérature, sur les roches carbonatées et les aquifères karstiques. Cette compilation se propose de traiter tous les aspects pouvant contribuer à la connaissance de l'origine de la composition chimique des eaux souterraines analysées dans le cadre de cette étude. Une classification de ces aspects déterminants (géologiques et hydrogéologiques) est ainsi définie à la fin du paragraphe pour être ensuite confrontée, dans le chapitre 7, avec les résultats des analyses chimiques des eaux souterraines.

Le paragraphe 2.2. décrit le contexte tectonique, hydrogéologique et géographique général du réseau d'observation.

2.1. CARACTÉRISTIQUES GÉNÉRALES DES ROCHES CARBONATÉES

Les roches carbonatées des aquifères qui font l'objet de ce travail sont d'origine sédimentaire marine, d'âge mésozoïque. Le cas des aquifères en roches carbonatées d'origine métamorphique et magmatique n'est pas abordé dans cette étude. Des carbonates d'origine secondaire, continentale, précipités sous forme de spéléothèmes dans les réseaux karstiques, peuvent être présents en très petite quantité au sein des aquifères.

2.1.1. Caractéristiques géologiques

Pétrographie

Dans la suite du travail est adoptée une catégorisation pétrographique des roches carbonatées (tabl. 2.1.). Cette classification très large permet de distinguer les roches à l'oeil nu et de caractériser la pétrographie dominante d'un massif. La définition précise est basée sur le pourcentage en poids de carbonate de calcium dans la roche totale.

<i>Roche</i>	<i>code</i>
calcaire ($\text{CaCO}_3 > 90 \%$)	C
calcaire marneux (10 à 35 % d'argile)	CM
marne, marne argileuse (35 à 95 % d'argile)	M
calcaire dolomitique, dolomie calcaire, dolomie ($\text{MgCO}_3 > 10 \%$)	D

Tableau 2.1. *Subdivision pétrographique des roches carbonatées.*

En général, les principaux minéraux qui constituent les roches carbonatées (type C, CM et D) sont le carbonate de calcium (plus de 50 % par définition), la dolomite et les minéraux non carbonatés. Les éléments non carbonatés les plus communs sont les argiles, les oxydes et hydroxydes (les plus répandus étant ceux d'aluminium, de fer et de silicium), le quartz

(d'origine détritique), les sels halogénés (principalement chlorures de sodium et de potassium), les feldspaths, les sulfates, les sulfures et la matière organique insoluble (le kérogène). Les polymorphes les plus communs du carbonate de calcium sont la calcite et l'aragonite. D'autres minéraux carbonatés peuvent aussi être présents dans les calcaires : ce sont la magnésite, la rhodochrosite, la sidérite, l'ankérite, la strontianite et la withérite.

<i>Nom</i>	<i>formule chimique (pure)*</i>	<i>système cristallin*</i>	<i>- log K**</i>	<i>éléments qui peuvent se substituer au ion principal ***</i>
Calcite	CaCO ₃	rhomboédrique	8.48	Mn, Fe, Mg
Dolomite	CaMg(CO ₃) ₂	"	17.09	Fe, Mn, Co, Zn, Pb
Magnésite	MgCO ₃	"	8.03	Fe, Ca, Mn
Rhodochrosite	MnCO ₃	"	11.43	Fe, Ca, Mg, Zn
Sidérite	FeCO ₃	"	10.89	Mn, Mg, Ca
Ankérite	Ca(Mg, Fe ⁺² , Mn)(CO ₃) ₂	"		
Aragonite	CaCO ₃	orthorhombique	8.34	Sr, Pb, Zn
Strontianite	SrCO ₃	"	9.27	Ca
Withérite	BaCO ₃	"	8.56	Sr, Ca

Tableau 2.2. *Caractéristiques chimiques et minéralogiques des minéraux carbonatés les plus communs (- log K = solubilité à 25°C). Références: *DEER et al., 1985; **NORDSTROM et al., 1990; ***SIEGEL, 1967.*

Dans le réseau cristallin du carbonate de calcium, le Ca peut être substitué par de nombreux cations bivalents dont les plus communs, ou du moins les plus mentionnés dans la littérature, sont Mg, Mn, Fe, Sr, Ba, Na, Co, Zn, U, Cd, Cu (MORSE & MACKENZIE, 1990, VEIZER, 1983; LORENS, 1981, DEER et al., 1985).

Les analyses chimiques des différentes calcites publiées dans la littérature montrent que leur composition peut être très proche de 100% de CaCO₃ ou présenter des solutions solides de Mg et Ca (DEER et al., 1985). En effet, selon la composition chimique, on distingue deux types de calcite : "low-Mg calcite" (LMC) quand MgCO₃ représente moins de 4 mol % et "high-Mg calcite" (HMC) quand MgCO₃ est compris entre 4 et 30 mol % (références dans MORSE & MACKENZIE, 1990). Si de très petites quantités de Sr peuvent aussi se substituer à Ca dans la calcite, de plus grandes quantités de Sr peuvent en revanche être contenues dans la polymorphe aragonite, à cause du large rayon ionique de Sr qui est mieux accepté dans le réseau orthorhombique que dans le rhomboédrique. La minéralogie dominante des sédiments carbonatés dans un milieu néritique, entre 0 et 200 m de profondeur environ, est la calcite de type HMC et l'aragonite riche en Sr, deux minéraux qui ne sont pas présents dans des sédiments de mer ouverte, où c'est plutôt la LMC qui prédomine.

La dolomite est une phase à composition homogène avec une structure cristalline formée d'une alternance régulière de niveaux de CaCO₃ et de MgCO₃. Du point de vue minéralogique, elle

est très différente d'une HMC, même dans le cas d'une composition chimique de 50 % de $MgCO_3$. Cette différence, qui consiste en un arrangement plus ou moins aléatoire des atomes de Ca et Mg dans la structure du cristal de HMC, n'est pas seulement minéralogique, mais implique aussi une différence de solubilité entre les deux minéraux. La structure très ordonnée de la dolomite la rend plus stable en milieu aqueux à basse température par rapport à la HMC (voir tabl. 2.2.).

La consultation de plusieurs tableaux synthétiques - publiés dès les années soixante par les auteurs suivants : GRAF, 1960; GRAF, 1962; TUREKIAN & WEDEPOHL, 1961; WOLF et al., 1967; PEDRO & DELMAS, 1970; VEIZER, 1983 - offre une vision générale de la composition chimique moyenne totale des roches carbonatées d'origine sédimentaire marine. De ces tableaux sont extraites les catégories de roches suivantes :

1. roches sédimentaires carbonatées diagénétisées et lithifiées¹ (sedimentary carbonates rocks). Cette catégorie correspond aux milieux de dépôts de plate-forme interne et externe de notre classification ;
2. sédiments carbonatés non consolidés de mer profonde (deep sea carbonate sediments). Cette catégorie correspond aux dépôts de bassin (B) de notre classification, seulement dans les cas de sédiments déposés en mer profonde. Un exemple d'aquifère composé de ce type de sédiments est la "Maiolica", formation de mer profonde du bassin "umbro-marchigiano" dans les Apennins (région n° 11 de la fig. 2.5.). Il faut toutefois noter que les valeurs chimiques de cette catégorie réfèrent à des prélèvements effectués dans des sédiments récents des océans Atlantique et Pacifique (TUREKIAN & WEDEPOHL, 1961), et non pas à des roches anciennes, comme c'est le cas pour la catégorie 1;
3. schistes argileux (shales);
4. argiles de fonds océaniques (deep sea clays).

Le choix de ces quatre catégories est motivé par le souci de décrire les extrêmes pétrographiques typiques des séries carbonatées rencontrées, soit d'un côté les calcaires purs (de plate-forme et de mer ouverte) et de l'autre la partie pélitique contenue dans les séries carbonatées (les schistes argileux et les argiles de fonds océaniques). Il faut toutefois rappeler que les roches carbonatées pélitiques n'auront pas une grande influence sur la composition chimique des eaux souterraines du réseau d'observation, du fait de leur très faible perméabilité qui y empêche la circulation.

En général, entre les compositions chimiques des calcaires (catégories 1 et 2 ensemble) et celles des sédiments argileux (catégories 3 et 4 ensemble), on constate les différences suivantes :

- les éléments Mg, Ca, Mn, Br, Sr sont plus concentrés dans les roches carbonatées;
- dans les roches carbonatées, le P, le S, le Cl et le I ont une concentration au moins égale à la moitié des concentrations trouvées dans les sédiments argileux;

¹ Dans cette catégorie les auteurs sous-mentionnés ont inclus les roches sédimentaires carbonatées des séquences associées aux miogéosynclinaux de KAY (1951). Ce terme, qui est obsolète et non plus utilisé dans les nouvelles classifications des bassins sédimentaires, désigne en effet un bassin sans activité volcanique.

- tous les autres éléments ont une concentration 2 à 100 fois plus grande dans les sédiments argileux que dans les calcaires.

Des différences de composition chimique existent aussi entre les sédiments carbonatés de mer profonde (catégorie 2) et les roches carbonatées de plate-forme (catégorie 1) :

- dans les carbonates de mer profonde la plupart des éléments montre des concentrations plus élevées que dans les carbonates de plate-forme. Dans la liste suivante sont reportés les éléments avec leur facteur de concentration respectif (concentration sédiments de mer ouverte / concentration roches carbonatées de plate-forme): Cl (140), Co (70), Ba (20), Br (10), Cu (7), Mo (7), Na (5), Al (5), Rb (3), Sr (3) et Fe (2) (TUREKIAN & WEDEPOHL, 1961);
- les éléments I, U et Mg sont plus concentrés (d'un facteur respectivement 20, 20 et 10) dans les carbonates de plate-forme que dans les sédiments de mer ouverte.

Toujours dans le but de mettre en évidence les facteurs qui influencent la composition chimique finale de la roche, la formation des roches sédimentaires carbonatées peut se résumer à trois étapes fondamentales, telles qu'elles sont détaillées ci-après :

1. l'origine des sédiments (production des carbonates par l'activité biologique). Cette étape se déroule toujours en milieu marin et le milieu de dépôt ainsi que la paléogéographie jouent un rôle majeur dans la composition chimique du sédiment;
2. la diagenèse, suivie par la lithification du sédiment.
3. la tectonique.

Les deux dernières étapes sont une suite complexe de processus qui peuvent avoir des conséquences très variables sur la composition chimique finale de la roche. Ces effets dépendent surtout des contextes régionaux.

Origine des sédiments

Les carbonates marins (surtout ceux des milieux de plate-forme) ont une origine presque à 100 % organique, liée à l'activité biologique. Dans ce cas le CaCO_3 est fixé par des organismes marins tels que algues calcaires, foraminifères, échinodermes, coraux, bryozoaires, éponges, à tel point que l'on parle de croissance et de production d'une plate-forme carbonatée (SCHLAGER, 1992). Dans des milieux de mer profonde ou des milieux continentaux se trouvent aussi des carbonates d'origine biochimique, et dans ces cas le CaCO_3 précipite d'une solution sursaturée. La précipitation est catalysée par l'activité des bactéries qui sont toujours présentes dans ces milieux. Des exemples de dépôts de cette origine sont les micrites en milieu marin et les spéléothèmes et les précipités dans les fissures en milieu continental.

La sédimentation des carbonates marins est surtout influencée par d'importantes variations géographiques et temporelles de trois paramètres fondamentaux, qui sont mis en évidence dans la colonne de gauche de la fig. 2.1. Ces trois paramètres fondamentaux sont mis en relation, à droite dans le schéma, avec les causes qui les génèrent.

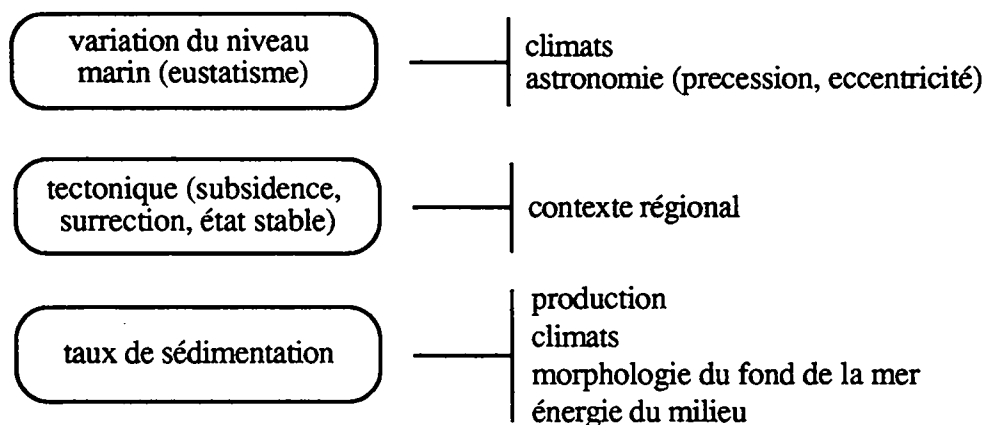


Figure 2.1. Schéma illustrant les paramètres fondamentaux (colonne de gauche) qui influencent la sédimentation des carbonates marins, ainsi que les causes possibles (colonne de droite) de ces paramètres fondamentaux (SCHOLLE et al., 1983).

Les combinaisons de tous ces paramètres influencent le faciès, la pétrographie et surtout la composition chimique des sédiments carbonatés.

La description des combinaisons de la pétrographie, du faciès et des structures sédimentaires notamment, permet d'interpréter le *milieu de dépôt* et le *contexte paléogéographique* des sédiments. Ces deux types d'interprétation, qui décrivent la variabilité des trois paramètres de la figure 2.1., ont été adoptés pour une première classification des séries carbonatées présentes dans le réseau d'observation.

Le milieu de dépôt influence la composition chimique des calcaires. Cette affirmation dérive de la constatation que le chimisme d'un calcaire est le reflet de la composition chimique de l'eau de mer où il se sédimente (MORSE & MACKENZIE, 1990). Comme la composition chimique de l'eau de mer varie dans un domaine restreint ou ouvert, situé respectivement derrière et devant une barrière corallienne, ce sont ces deux paramètres qui ont été privilégiés dans notre classification.

Le milieu de dépôt est défini comme "la résultante d'un ensemble de conditions biologiques, physico-chimiques et topographiques qui se sont perpétuées durant un certain temps pendant lequel s'est effectué le dépôt sédimentaire dans une aire déterminée" (ELF-AQUITAINE, 1977). La distinction des milieux de dépôts des séries carbonatées aquifères de ce travail est opérée en privilégiant les aspects bathymétriques et morphologiques (fig. 2.2.). Elle est basée, pour chaque région, sur des indicateurs paléontologiques, pétrographiques et sédimentologiques des faciès.

Selon la bathymétrie du dépôt des sédiments carbonatés ont été distingués un milieu de plate-forme interne et externe et un milieu de plate-forme profonde et de bassin :

- La plate-forme interne et externe se caractérise par une mer peu profonde, entre 0 et 10 mètres environ;

- Les termes de plate-forme profonde (par exemple les calcaires à entroques), de talus, de pente et de bassin de mer ouverte décrivent des conditions de mer de 10 à plus que 200 mètres de profondeur.

L'aspect morphologique concerne seulement la plate-forme et il est déterminé par la présence d'une barrière, constituée par exemple d'un récif ("rim shelf" dans la nomenclature américaine, READ, 1985). La comparaison avec des cas actuels a permis de mettre en évidence que cette barrière sépare un milieu de plate-forme interne (fermé), où se trouve le lagon, et un milieu externe (ouvert), déterminé par un récif ou un haut-fond. Entre ces deux milieux existe une différence notable du chimisme des eaux (salinité, température, oxygénation) et d'activité biologique dans la mer. Toutes ces influences se répercutent évidemment sur la composition chimique des sédiments carbonatés. Sur la base de cette considération, une distinction a été opérée, quand c'était possible, entre les sédiments de plate-forme interne, ceux de plate-forme externe ou barrière, ceux de plate-forme profonde et ceux de bassin. Cette classification est résumée dans la figure 2.2.

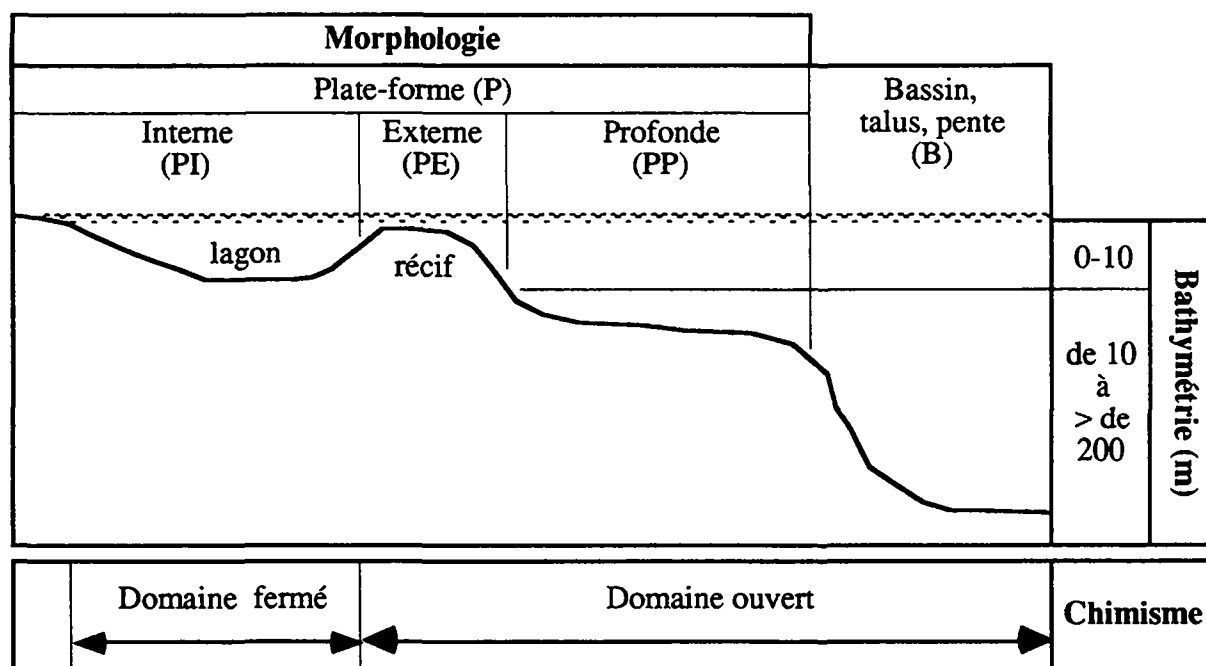


Figure 2.2. Classification des milieux de dépôt : PI : plate-forme interne; PE : plate-forme externe; PP : plate-forme profonde; B : talus, bassin, pente.

En ce qui concerne le contexte paléogéographique, les séries carbonatées étudiées dans ce travail se sont déposées dans des zones différentes du paléo-océan de la Téthys. Une première distinction, à très large échelle, a été opérée par rapport à la position de sédimentation, respectivement sur les marges continentales européenne et africaine (fig. 2.5). La seule exception à cette subdivision est constituée par les Schöckel-Kalk du Dévonien moyen, qui font partie du Complexe paléozoïque de Graz (cf. § 5.6). D'autres subdivisions des différentes régions, plus détaillées, seront données dans le chapitre 5.

Diagenèse, lithification, tectonique

Pendant l'intervalle de temps au cours duquel un sédiment carbonaté déposé en milieu marin se "transforme" en roche sédimentaire, a lieu le processus de diagenèse, qui dure de quelques jours à quelques milliers d'années (LARSEN & CHILINGAR, 1979) et concerne les sédiments situés à des profondeurs d'enfouissement qui varient entre 10 et 300 mètres (STRAKHOV, 1960). Pendant la diagenèse, on assiste à des changements parfois importants de la pétrographie et de la géochimie des sédiments; ceux-ci sont liés à l'instabilité de certains minéraux qui recristallisent sous des formes plus stables, à la circulation de fluides, à l'activité bactérienne, à la dégradation de matière organique, etc. Ces changements se déroulent essentiellement en trois étapes :

1. sédimentation et diagenèse précoce (early diagenesis). Dans cette phase la composition chimique du sédiment et du premier ciment qui précipite sont "en équilibre" avec l'eau de mer. Par conséquent les influences géochimiques sont liées essentiellement au milieu de dépôt et au contexte paléogéographique;
2. "late diagenesis" : dissolution-précipitation de substances dans les sédiments, cimentation, formation de concrétions. A partir de cette phase, le processus prédominant dans les sédiments est le compactage. Les phénomènes de dissolution-précipitation entraînent la plupart du temps un transport des ions en solution sur des distances minimales, de l'ordre du millimètre (BATHURST, 1975), ce qui implique un système géochimiquement fermé. La cimentation des sédiments suppose l'existence d'une source de ions calcium et carbonate en solution, lesquels jouent le rôle d'agents de cimentation. La source des agents de cimentation peut être de deux types :
 - origine interne au système; cette source peut être locale, provenant de redistributions au sein du dépôt. Dans ce cas les fluides migrent surtout verticalement, mobilisés par l'enfouissement des sédiments;
 - origine externe au système; des ions sont introduits dans les sédiments depuis l'extérieur (MACKENZIE & BRICKER, 1971), par exemple par remontée de fluides dans des zones tectoniquement actives. Cette deuxième hypothèse implique une ouverture du système après sédimentation, avec des conséquences géochimiques évidentes sur la composition finale de la roche (BATHURST, 1975; LARSEN & CHILINGAR, 1979, PFEIFER et al., 1988). Dans ce cas, la variabilité géochimique est liée aux contextes tectoniques régionaux.
3. lithification; la diagenèse se termine quand on atteint un certain degré de lithification, qui sera surtout fonction de la profondeur d'enfouissement du sédiment par rapport à la surface du sol (aussi bien sur le continent que dans la mer). Pendant cette phase ont lieu des processus de dissolution par pression qui peuvent générer des concentrations de minéraux insolubles sur des niveaux plus ou moins continus et perpendiculaires à la direction de la compression (stylolites); ce processus implique également une cimentation dans un milieu fermé. Comme dans la phase 2, l'activité tectonique régionale, accompagnée par des circulations de fluides, peut être à l'origine de variations géochimiques de la roche.

Pendant ces trois étapes, les éléments en trace contenus dans les minéraux des sédiments peuvent être mobilisés plusieurs fois pour aboutir à la composition finale observable aujourd'hui. Cette composition est, en quelque sorte, équilibrée par l'eau, plus ou moins minéralisée, qui est intervenue dans la diagenèse. Il existe toutefois des exemples d'une évolution chimique typique pour tous les sédiments carbonatés, que la diagenèse se produise en milieu continental ou marin. VEIZER (1983) décrit la diagenèse typique de l'HMC et de l'aragonite qui se transforment en LMC. Ce changement de phase implique non seulement une redistribution des ions Mg dans les carbonates, mais aussi une baisse de teneur en Sr au passage de l'aragonite à la LMC (KATZ et al., 1972). Le schéma qui suit (fig. 2.3.) montre cette évolution, avant et après diagenèse (de gauche à droite), pour les milieux de plate-forme (où les carbonates dominants sont de type HMC et aragonite) et de mer ouverte (LMC).

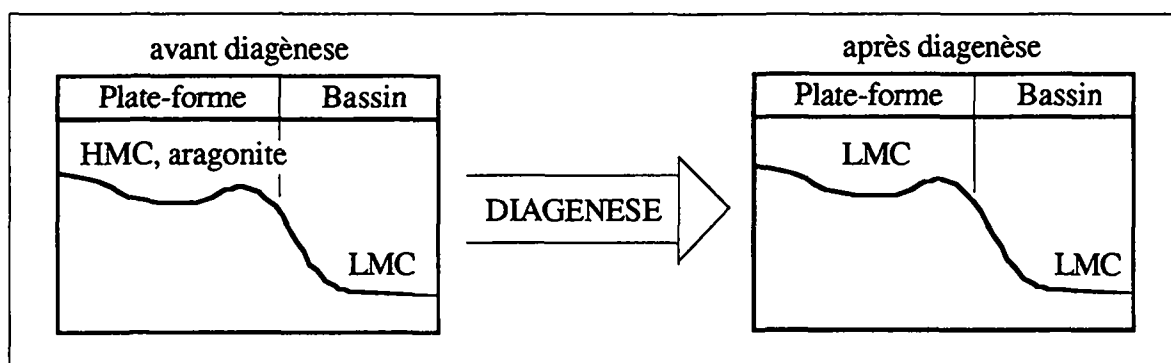


Figure 2.3. Evolution diagenétique du carbonate de calcium dans la plate-forme et dans le bassin selon VEIZER (1983). Reprise du schéma de classification des milieux de dépôt proposé dans la figure 2.2.

La texture et la taille des grains des roches lithifiées sont deux facteurs importants qui influencent la vitesse de dissolution des roches carbonatées (FORD & WILLIAMS, 1989). DREISS (1984) a montré que la taille des grains des calcaires est le facteur qui influence le plus la vitesse de dissolution : les calcaires dont la granulométrie est la plus fine sont les plus solubles.

Enfin, rappelons que toutes les régions montagneuses du pourtour de la Méditerranée ont été plus ou moins affectées par les plissements tertiaires. Il s'agit surtout de plissements alpins et dinariques de l'Oligocène au Miocène supérieur et de mouvements plus récents qui intéressent tout particulièrement l'Apennin. De plus, des mouvements tectoniques cassants ont fragmenté les massifs calcaires en blocs et en écaïles et ont généré la formation de failles et de diaclases. Dans certains cas, comme par exemple dans l'Apennin, des chevauchements ont eu lieu. Cette fracturation parfois intense des séries carbonatées constitue un facteur favorable à l'infiltration des eaux superficielles dans les zones de dislocation et de broyage, ce qui favorise le développement des karsts.

Age

La composition chimique d'une roche carbonatée varie selon son âge. Cette variation est liée au changement de composition chimique de la mer et des océans pendant les ères géologiques. Elle est surtout fonction du paléoclimat au cours duquel les sédiments se sont déposés.

Le tableau 2.3. montre les regroupements dont il est tenu compte par la suite pour la datation des roches aquifères.

Cénozoïque	Eocène-Paléocène		P
Mésozoïque	Crétacé	supérieur	C1
		inférieur	C2
	Jura	Malm	J1
		Dogger	J2
		Lias	J3
	Trias	supérieur	T1
moyen		T2	
inférieur		---	
Paléozoïque	Permien		---
	Carbonifère		---
	Dévonien		D

Tableau 2.3. Regroupement des âges des roches aquifères. --- : pas d'aquifères de cet âge dans le réseau d'observation.

2.1.2. Caractéristiques hydrogéologiques

Les caractéristiques hydrogéologiques peuvent avoir des influences sur la composition chimique des eaux des aquifères karstifiabiles carbonatés. Celles-ci sont brièvement exposées ici.

Il faut préciser d'emblée que dans les différentes régions du réseau d'observation, deux contextes géologiques semblables ne sont pas forcément marqués par les mêmes caractéristiques hydrogéologiques. Autrement dit, le degré de karstification au sein d'un aquifère en calcaires de plate-forme externe peut être égal ou différent du degré de karstification dans des calcaires de bassin de mer ouverte. De cette constatation dérive l'impossibilité d'associer de manière univoque une caractéristique hydrogéologique à une classe géologique.

Hétérogénéité

Une caractéristique des aquifères karstiques est l'hétérogénéité du champ de perméabilité. D'un point de vue théorique, le champ de perméabilité hétérogène peut être schématisé par un réseau de drainage connexe, très perméable et de faible volume, qui représente le réseau karstique qui draine les "blocs capacitifs" peu perméables, mais de volume relativement important (KIRALY, 1975, MANGIN, 1975).

Des nombreuses études ont montré que l'hétérogénéité de la perméabilité, qui caractérise le milieu karstique, exerce une influence sur la variabilité de la composition chimique des eaux aux exutoires (BAKALOWICZ, 1979; KIRALY, 1979, HARUM et al., 1992; LASTENET, 1994). Ainsi, les variations de débit à une source karstique sont accompagnées par des variations chimiques des eaux. Une relation entre ces deux variations existe toujours, elle est simple ou complexe selon les cas, mais elle présente une caractéristique commune à toutes les sources karstiques: dans un cycle hydrologique, les valeurs maximales de minéralisation totale sont atteintes pendant les périodes de tarissement. Les échantillons ont donc été prélevés dans cette

période hydrodynamique, afin de se rapprocher le plus possible de l'état d'équilibre et d'avoir le maximum de "signature chimique" de la roche aquifère sur les eaux (à ce sujet voir aussi le chapitre 1).

Karstification

La grande variété des roches carbonatées et des faciès permet d'envisager une sensibilité différente aux processus d'érosion subaériens, et surtout à la dissolution superficielle et souterraine. Les aquifères du réseau d'observation sont situés dans des calcaires fissurés, qui présentent différents degrés de karstification. Le degré de karstification de chacun est fonction de l'histoire géologique, morphologique et climatique du lieu où l'aquifère se trouve. Le traitement des aquifères région par région est commenté dans le chapitre 5.

La porosité primaire de la roche peut aussi influencer la sensibilité à la dissolution d'une roche carbonatée et par conséquent la karstification. Le tableau 2.4. donne quelques valeurs typiques des volumes des pores dans trois grandes catégories de roches (BOEGLI, 1980).

	<i>Volume des pores (%)</i>
Calcaires	0.67 - 2.55
Dolomies	1.50 - 22.15
Marbre	0.11 - 0.59

Tableau 2.4. Volume des pores dans trois types de roches carbonatées (BOEGLI, 1980).

Type de bassin versant

Pour certains aquifères, les valeurs de minéralisation totale des eaux étudiées étaient très basses, inférieures à 200 mg/l, et l'indice de saturation de la calcite atteignait des valeurs négatives, correspondant à une agressivité forte de l'eau vis à vis de la calcite. Les exemples de ce type sont les échantillons D1, FP1, ID1, ID3, ID4, ID5, IB2, IP1, IC1, IT1, IT2, GP3, SA1, SA2, SA3 (annexe 2). Les aquifères correspondant à ces sources se trouvent en montagne et sont caractérisés par un gradient hydraulique important et par une grande perméabilité. Les situations de déséquilibre chimique constatées dans ces cas sont caractéristiques de bassins versants pauvres en végétation et en sol et d'un transit trop rapide des eaux dans l'aquifère. Ces deux conditions ont empêché une bonne équilibration de l'eau avec la roche.

Cette observation amène à énoncer une considération importante : l'équilibre chimique eau-roche est un processus cinétique qui est fonction non seulement de la surface de contact eau-roche mais aussi du temps de contact. La supposition qu'il existe un état proche de l'équilibre entre l'eau et la roche dans un système karstique n'est pas toujours acceptable, car le degré d'équilibration eau-roche dépend beaucoup du type de système d'écoulement qui caractérise l'aquifère.

Pour tenir compte de cet aspect les aquifères du réseau sont divisés en deux catégories selon un critère géographique qui est l'altitude du bassin versant. Cette méthode simple de classification distingue :

1. des bassins versants en régions de plateau; dans ce cas la zone d'alimentation se trouve à basse altitude et elle est couverte de sols et de végétation. A ce type de bassin versant est souvent associé un aquifère avec un réseau karstique développé surtout à l'horizontale et très organisé dans la zone non saturée. Les écoulements se font surtout le long des plans stratigraphiques des roches aquifères;
2. des bassins versants en régions de montagne; ici le bassin versant se trouve en haute montagne, où les sols et la végétation sont peu développés. Dans ces cas la dénivellation entre le bassin d'alimentation et l'exutoire est importante. L'effet de la tectonique est prépondérant sur l'organisation du réseau des écoulements dans l'aquifère et le développement du système d'écoulement est surtout vertical.

Dans les deux cas, l'extension du bassin versant de l'aquifère est un autre facteur important à considérer. La détermination exacte du bassin versant n'est pas toujours aisée, toutefois un ordre de grandeur permet de séparer des petits bassins de quelques kilomètres carrés des karsts très étendus, typiques par exemple de la Dalmatie, qui ont des extensions plurikilométriques.

Types de sources

Le contexte géologique d'émergence naturelle des eaux peut lui aussi influencer le contenu chimique de celles-ci, notamment dans les cas où la source se situe sur un contact avec des roches non carbonatées. Une classification simple des sources, qui est une modification des classifications habituelles (CASTANY, 1982), a été retenue (fig. 2.4.).

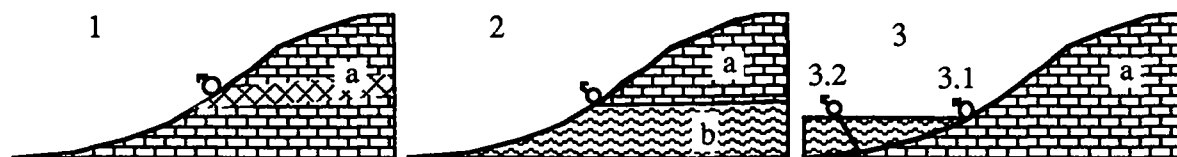


Figure 2.4. Types de sources. 1. intra-massif, 2. contact, 3.1. débordement, 3.2. artésien. a. aquifère carbonaté, b. corps imperméable.

Les sources intra-massif sont générées par un contraste de perméabilité au sein du massif, contraste lié à des motifs tectoniques. Dans cette catégorie, au point d'échantillonnage, n'apparaît aucune influence de roches autres que celles de l'aquifère. Le cas 2 montre un contact de l'aquifère carbonaté avec un plancher imperméable pétrographiquement différent. Ce plancher, selon les cas, est constitué de roches silicatées (quartzites du Verrucano ou schistes permien en contact stratigraphique à la base des séries mésozoïques dans les Alpes maritimes), d'un niveau de marnes ou de calcaires marneux (par exemple les marnes de l'Argovien à la base du Malm du Jura suisse) ou d'un flysch (contacts tectoniques, par exemple dans les Apennins et dans le Pinde en Grèce). L'écoulement en chenal qui se développe au contact du plancher peut parfois éroder mécaniquement celui-ci et causer un abaissement du niveau de l'écoulement dans les roches imperméables. Un exemple de cette situation est la grotte de Bunant, dans le massif de Parmelan, en Haute-Savoie (région n° 3), où le collecteur se trouve dans les marno-calcaires de l'Hauterivien qui forment le plancher, quelques mètres plus bas que la base des calcaires aquifères de l'Urgonien (MASSON, 1985). Il faut toutefois remarquer que dans ce cas, et en général dans tous les cas similaires, la plus grande partie du réservoir d'eau se trouve dans les

calcaires perméables et non dans les roches imperméables du plancher. En effet dans ces dernières le réservoir d'eau est très limité, il est réduit au volume des chenaux érodés mécaniquement. Par conséquent, il faut s'attendre à ce que la contribution des niveaux étanches au flux total des composants chimiques en solution soit en général négligeable. Le débordement (cas 3.1.) peut être causé par des sédiments quaternaires étanches qui remplissent un fond de vallée en recouvrant partiellement l'aquifère (c'est le cas de la source de la Petite Dou dans le Jura suisse, par exemple), mais aussi par un contact tectonique vertical entre l'aquifère carbonaté et des roches imperméables, ou encore par l'affleurement d'un flanc de synclinal qui crée un réservoir. Enfin les sources artésiennes (3.2.) sont séparées des autres à cause de l'influence éventuelle exercée sur la composition chimique par la traversée du chapeau étanche qui se trouve sur l'aquifère (un exemple de ce type est la source de la Dullive, au pied du Jura suisse).

Le climat

Du fait, rappelé dans les pages précédentes, que la vitesse de dissolution des calcaires dépend de la surface de contact et du temps de contact eau-roche, dérive l'importance de considérer la quantité et la répartition temporelle des apports d'eau météorique dans l'aquifère. Pour chaque région géographique, il faut donc considérer les précipitations et les températures moyennes mensuelles et annuelles.

2.1.3. Les catégories d'aquifères retenues

Dans les deux paragraphes précédents ont été décrites les caractéristiques géologiques et hydrogéologiques qui influencent la composition chimique de l'eau. Dans ce paragraphe, ces caractéristiques deviennent des critères de classification définissant des catégories d'aquifères carbonatés. Dans le tableau 2.5. ont été reportés, de façon simplifiée, les critères de classification rangés par colonnes. Les critères des quatre premières colonnes sont plus discriminants que les autres. Ils résument également mieux une situation à l'échelle d'un massif et des aquifères. Les deux dernières colonnes présentent des critères plus généraux, qui se prêtent plus ou moins bien, selon les cas, à une extrapolation à l'échelle du massif.

<i>péetrographie</i>	<i>milieu de dépôt</i>	<i>type de bassin versant</i>	<i>type de source</i>	<i>domaine paléogéograph.</i>	<i>âge</i>
C	PI	Plateau	1	Europe	Eoc.-Paléoc.
CM	PE	Montagne	2	Afrique	Mésozoïque
D	PP		3.1		Dévonien
	B		3.2		

Tableau 2.5. Critères de classification des catégories d'aquifères en roches carbonatées

Les combinaisons théoriquement possibles (soit 360 au total) ne correspondent pas toujours à des cas réels. Dans le réseau étudié, une partie seulement de ces cas sera examinée. Par exemple, parmi les combinaisons de critères qui incluent le Dévonien (soit 72 cas possibles), une seule correspond à un cas réel étudié. Il s'agit de la combinaison C-P-Montagne-1-Dévonien qui est présente dans le massif de Tanneben, en Autriche (voir § 5.6.).

2.2. LE RÉSEAU SPATIAL D'OBSERVATION DES AQUIFÈRES

2.2.1. Critères de choix des aquifères et des points d'échantillonnage

Les aquifères du réseau d'observation et les points de prélèvement correspondants ont été choisis selon des critères géologiques, hydrogéologiques et environnementaux fixés à l'avance. L'application des critères de choix des aquifères a permis de garantir par la suite la possibilité d'interpréter les compositions chimiques des eaux prélevées comme étant le résultat d'une équilibration avec une roche aquifère carbonatée sans influences externes à ce milieu. Voici la liste des critères, en séparant les critères géologiques des critères hydrogéologiques et environnementaux.

Il y a trois critères géologiques :

1. homogénéité pétrographique de l'aquifère; ont été écartés d'emblée tous les aquifères composés de roches non carbonatées, conformément au principe du projet AQUITYP;
2. contexte tectonique simple; ce deuxième critère est destiné à exclure les cas d'apports d'eaux provenant de roches non carbonatées dans l'aquifère carbonaté par le biais d'un accident tectonique;
3. terrains quaternaires rares ou absents dans le bassin versant; l'extension de ces dépôts doit être limitée et dans le cas où ils existent, leur nature doit être connue;

Trois critères hydrogéologiques et environnementaux ont été retenus :

1. source pérenne; le point de prélèvement doit être une source pérenne afin d'éviter des systèmes hydrodynamiques très superficiels et rapides;
2. faible pollution anthropogène sur le bassin versant; les activités humaines doivent être peu développées sur le bassin versant des sources, afin d'éviter des contaminations chimiques des eaux souterraines par les eaux de surface qui s'infiltrent;
3. régime de la source connu; il est nécessaire de connaître les variations du débit de la source pour pouvoir choisir la période de prélèvement (période de basses eaux).

L'applicabilité de ces critères de choix est évidemment toujours liée aux connaissances géologiques et hydrogéologiques acquises sur chaque aquifère. Il va sans dire qu'aucune étude détaillée des contextes de chaque région n'a été entreprise dans le cadre de ce travail, basé sur des connaissances déjà acquises. En conclusion, le premier critère de choix d'un aquifère, en ordre de temps et d'importance, a toujours été l'existence d'études géologiques et hydrogéologiques et la disponibilité d'un chercheur sur place avec qui il était possible de collaborer.

Enfin, il faut rappeler que les points de prélèvement ont été choisis en privilégiant les sources naturelles ou les captages en roche et sans tuyauterie, en essayant d'éviter les puits, afin d'éviter des contaminations en métaux apportées par les équipements.

2.2.2. Répartition géographique

Le réseau d'observation des aquifères en roches carbonatées est réparti sur un territoire très vaste dans l'Europe centrale et méridionale. Plus précisément, les zones géographiques du réseau comprennent les plateaux et les crêtes du Jura, les karsts de montagne des Préalpes suisses, de la chaîne subalpine en Haute-Savoie, des nappes helvétiques suisses, des Alpes maritimes en Italie, du Monte Generoso au Tessin, des Dolomites, du massif de Tanneben en Styrie et des Alpes Juliennes en Slovénie, ainsi que le "karst classique" de Slovénie et de l'arrière-pays de Trieste, le karst de montagne de l'Apennin et deux zones karstiques en Grèce du nord-ouest, le Louros et le Pinde. Le tableau 2.7. regroupe en treize régions toutes ces zones géographiques et la figure 2.5. en montre la répartition spatiale.

Toutes appartiennent au domaine alpin. L'absence de données sur les zones karstiques des Dinarides en ex-Yougoslavie est due à la grave situation politique et à la guerre qui y sévit. En effet, au début de cette recherche, des contacts scientifiques avec des chercheurs de Belgrade, notamment avec Monsieur le Professeur Mijatovic, avaient été établis pour étudier les aquifères du Monténégro. Par ailleurs, en raison du délai de trois ans fixé pour la réalisation de cette étude, il n'a pas été techniquement possible d'élargir le réseau d'observation vers les Balkans ou le Caucase.

2.2.3. Description des aquifères et des points d'échantillonnage des eaux souterraines et des roches

Le réseau d'observation des aquifères en roches karstifiables carbonatées comprend 87 aquifères et 99 points d'échantillonnage. Au total, 115 prélèvements d'eaux souterraines y ont été effectués. Les trois niveaux d'analyse (aquifère, point d'échantillonnage, prélèvement) sont définis comme suit :

1. aquifère; la définition donnée à ce terme est celle proposée par SCHOELLER (1962) et reportée dans le dictionnaire français d'hydrogéologie (CASTANY & MARGAT, 1977)². Les 87 aquifères de ce travail ont été sélectionnés selon les critères de choix des aquifères énoncés dans le paragraphe 2.2.1.
2. point d'échantillonnage; le point d'échantillonnage peut être une source (naturelle ou captée), un puits, un point d'eau dans le réseau karstique ou un ruisseau (tabl. 2.6.).

<i>Types de points d'échantillonnage</i>	<i>code</i>	<i>nombre de points</i>
source naturelle	S	38
source captée	Sc	46
puits	P	5
réseau karstique	R	8
ruisseau de surface		1

Tableau 2.6. *Types de points d'échantillonnage et nombre de points pour chaque type*

² Corps (couche, massif) de roches perméables comportant une zone saturée et éventuellement une zone non saturée. Dans la zone saturée l'aquifère correspond à l'ensemble de la roche et de l'eau contenue.

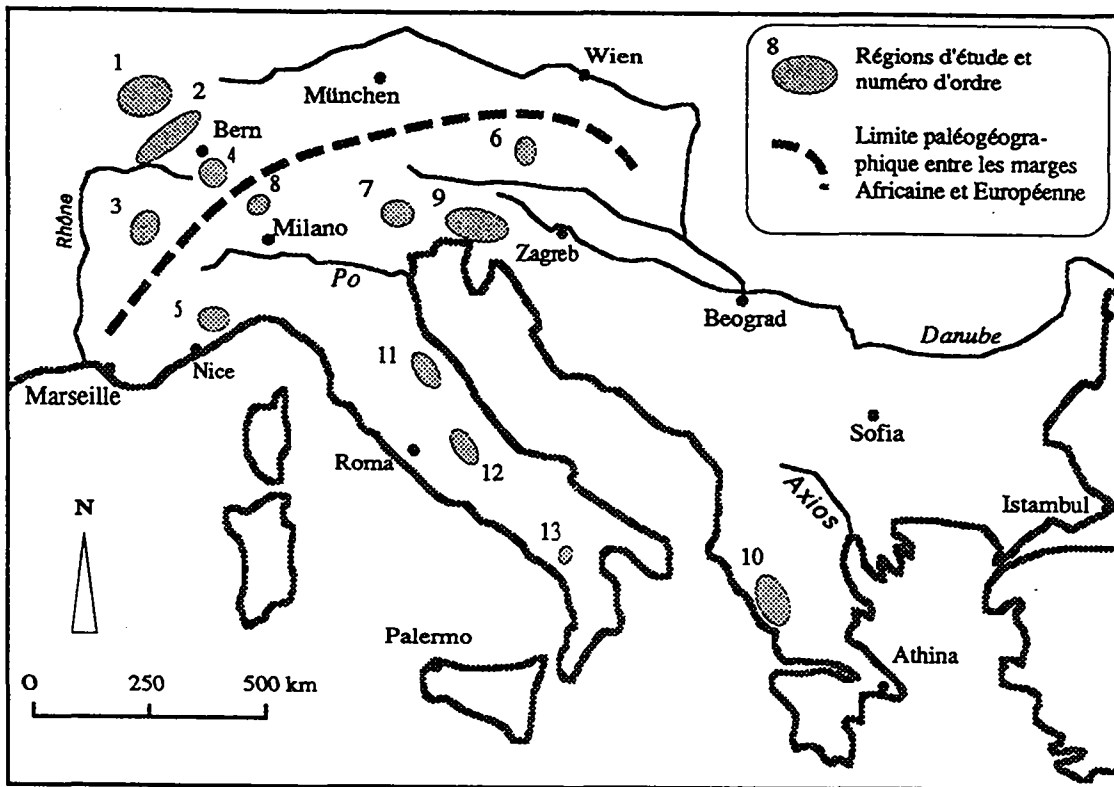


Figure 2.5. Carte de l'Europe centrale et méridionale avec la répartition spatiale des régions d'étude (voir tabl. 2.7. pour la liste des noms des régions). Sur la carte figure la limite paléogéographique entre les marges continentales européenne et africaine des séries carbonatées (voir § 2.1.1. : origine du sédiment).

Régions d'étude n°	Nom	zones géographiques	Nombre de points d'eau
1	Jura français	Haute Saône, Lons-le-Saunier	8
2	Jura suisse	Jura vaudois et Ajoie	9
3	Bauges et Parmelan	Haute Vallée du Chéran et massif du Parmelan	8
4	Alpes suisses	Saillon, Grandchamp, Les Avants, L'Etivaz, Beatenberg et Derborence	6
5	Alpes maritimes	Marguareis, Val Corsaglia, Val Gesso et Val Grana	7
6	Tanneben	Tanneben	4
7	Dolomites	Dolomiti bellunesi: Agordo et Val del Mis	6
8	Tessin	Monte Generoso	4
9	Slovénie	Slovénie (Suhadolnit če, Alpes juliennes, Banisjt če, T čit čarija) et Carso Triestino	13
10	Grèce du NW	Pinde, Ioannina, Vallée du Louros	8
11	Burano	Dorsale del Monte Catria-Monte Acuto	13
12	Marsica orientale	Marsica orientale: Alto Sagittario, Tasso, Rocchetta al Volturno	6
13	Alburni	Monti Alburni: Petrosa	1

Tableau 2.7. Liste des régions et des zones géographiques de cette étude (voir aussi tabl. 2.9).

Les codes associés à chaque type de point dans le tableau 2.6. sont utilisés dans l'annexe 1. Le réseau d'observation est constitué de 99 points d'échantillonnage.

3. prélèvement; sur quelques points d'échantillonnage, les prélèvements ont été répétés deux ou trois fois, selon les cas, pendant la durée de cette étude. Le nombre total de prélèvements (qui correspond au nombre total des analyses chimiques des eaux souterraines) est de 115. Les points d'échantillonnage où les prélèvements ont été répétés sont rassemblés dans le tableau ci-dessous.

<i>Codes des points d'échantillonnage</i>	<i>nombre de prélèvements</i>
LIO, TIL, SAR, IA7, AA1, AA2, AA3, AA5	2
GR1, A1, IA6	3

Tableau 2.8. *Points d'échantillonnage où les prélèvements ont été répétés.*

La liste complète des points d'échantillonnage et des codes correspondants se trouve en annexe (annexe 1). Cette liste mentionne le nom et le code de chaque point, le numéro de la région géographique d'appartenance (d'après le tableau 2.7.), l'altitude du point d'échantillonnage, l'altitude maximale du bassin versant, le type de point, le type de source, le nombre de prélèvements effectués, ainsi que les coordonnées géographiques et le nom du pays.

La synthèse des informations concernant les aquifères figure dans le tableau 2.9. Dans ce tableau ont été indiqués le domaine paléogéographique, le contexte tectonique et géographique, l'âge, le nom et le milieu de dépôt des séries carbonatées aquifères, ainsi que les codes des sources correspondantes.

L'âge des roches carbonatées aquifères qui font partie du réseau d'observation est compris entre le Trias moyen (par exemple la Dolomia dello Sciliar du Ladinien, dans les Dolomiti) et l'Éocène (par exemple les calcaires sublithographiques et le calcaire microbréchi organogène de la zone Ionienne, au nord-ouest de la Grèce). La seule exception est constituée par les calcaires dévoniens du massif de Tanneben, tectoniquement inclus dans le Complexe Paléozoïque de Graz, en Styrie (région n° 6, voir § 5.6).

Une série d'échantillons des roches représentatives a été prélevée pour chacun des aquifères. L'échantillonnage a été effectué en majeure partie sur des affleurements de surface et dans tous les cas où c'était possible dans des carrières ou en tunnel, afin d'assurer une moindre altération de la roche. Le but de ces prélèvements était de pouvoir effectuer des analyses chimiques de la partie soluble de la roche et de comparer ensuite ces résultats avec les compositions chimiques des eaux souterraines. La méthode de préparation est une lixiviation à l'anhydride carbonique par voie humide et l'analyse fut effectuée par HR-ICP-MS. Les détails méthodologiques sont donnés dans le chapitre 3.

ASPECTS GÉOLOGIQUES ET HYDROGÉOLOGIQUES DES AQUIFÈRES CARBONATÉS

Domaine paléogéograph.	Contexte général				Séries carbonatées aquifères			Codes des points d'échant.		
	tectonique		géographique		Age	Nom des formations	Milieu dépôt			
MARGE CONTINENTALE EUROPEENNE	CHAINES SUBALPINES	JURA	tabulaire	1	Haute-Saône	Dogger		P	FS1,2,3	
				Lons-le-Saunier			P	FJ1,3,4,5,7		
			plissé	2	Jura suisse	Crétacé		PI	TIL	J2
		Massif des BAUGES		3	Haute Vallée du Chéran	Malm		P	LI0,MAL, J1,4,5,7,8	J3
			Crétacé sup.			Sénonien	B	FB7		
			Barrémien-Aptien			Urgonien	PE	FB2,3		
		Massif des BORNES		3	M.f Parmelan	Kimmér.-Portland.	Tithonique	PE	FB1,4,5,6	
						Barrémien-Aptien	Urgonien	PE	FPI	
		INT	Nappe de MORCLES			C.ne de Saillon	Trias-Crétacé			SAR
		PREALPES Romandes	Médianes Plastiques			Grandchamp	Dogger			GR1
	Médianes Rigides		4	Les Avants	Lias			A1		
					Trias-Malm				BOR	
	ALPES	Heivétique	Chaîne bordière	4	Beatenberg	Eocène	Grès du Hohgant	PI	SH1	
Diablerets			Crétacé			Schrattenkalk	PE			
Pennique		Briançonnais ligure	5	Val Gesso	Malm-Dogger			IT1,2,IP1		
		Sub-Brianç.			Trias m.-Giura.		P	IC1		
		Piémontais			Malm-Dogger			IB1,2		
		Val Grana			Trias m.-Trias s.	Calc. dolomitici, Calc. a Cellette	P	IG1		
Complexe paléozoïque de Graz		6	Tanneben	Dévonien moyen	Schöckelkalk	P	AT2,3,4			
Sud Alpin			7	Dolomiti bellunesi	Crétacé			ID2	ID1	
					Jurassique			ID4,5		
					Norien-Rhétien	Dolo. Principale				
		Ladinique			Dol. d. Sciliar		ID3			
	M.te Generoso	8		Lias	Calcare selcifero lombardo		T1,2,3,4			
DINARIDES (Slovénie)	Zone de Karavanke (Slovénie)		9	région de Suhadolnitje	Ladinien	calc. dolomit. - dolomies	PI	SB1,2		
	Sava Zone			Alpes Julies	Norien-Rhétien	calc. et dolom. du Dachstein	PI	SA1,2,3		
	High Karst zone, Nappe de Tornovo			région de Banjsitje	Jurassique-Créta. inf.	calcaires et dolomies	PI	SE1		
	Dalmatian zone			Tjitjarija	Crétacé		PI	SC2, SD1		
				Carso triestino	Créta.-Eocène		PI	IK1,2,3,4		
HELLENIDES (Grèce du NW)	Massif du Pinde		10	Theodoriana	Trias sup. - Créta. sup.	Calc. jaspeux, Calc. pélagiques	B	GP1,2,3		
	Zone Ionienne			Ioannina	Eocène	calc. sublithographique	B	GI1		
				Vallée du Louros	Sénonien sup.	calc. bréchique		GL2	GL3	
					Malm-Sénon.	Vigla		GL1		
					Lias inf. et moy.	Sinais	P	GL4		
APENNINS	Appennino Umbro Marchigiano		11	Dorsale M.te Catria M.te Acuto	Scaglia B. e R.	Créta. i.-Paléoc.	B	IA3,4,5,8		
				Maiolica l.s.	Malm-Créta. inf.	B	IA1,2,9			
				Corniola	Lias	B	IA12			
				Calcarea Massiccio	Lias inf.	PE	IA6,7,10,11,15			
	Montagna Grande		12	Marsica orientale	Lias inf. - Crétacé sup.	Formazione della Terratta	P	AA1,2,,3,6,7		
?					Lias i. - Créta. s.			AA5		
Appennino Meridionale		13	M.ti Alburni	Trias - Créta.		P	IN1			

Tableau 2.9. Contexte paléogéographique, tectonique, géographique et géologique des séries carbonatées aquifères du réseau d'observation avec les codes des points d'échantillonnage correspondants.

Pour pouvoir représenter correctement les variations pétrographiques de chaque aquifère, le nombre total d'échantillons de roche prélevés sur le terrain fut parfois assez élevé, selon le contexte géologique. Dans la phase analytique, pour éviter les séries trop nombreuses, dans les cas où l'aquifère présente plus d'un type de roche carbonatée, un mélange des roches les plus représentatives a parfois été effectué. Dans l'annexe 4 figure la liste des échantillons ainsi préparés et analysés, soit 50 analyses. Dans cette liste les échantillons sont caractérisés par leur pétrographie, leur milieu de dépôt et leur âge.

2.2.5. Les sols

La feuille Europe à l'échelle 1:5'000'000 de la Carte Mondiale des Sols (FAO-UNESCO, 1978) fournit une information générale sur les associations de sols qui prédominent dans les régions étudiées. Le tableau 2.10. montre les associations de sols en relation avec les zones géographiques de ce travail.

<i>zone géographique</i>	<i>associations de sols</i>
Haute-Saône	cambisols chromiques
Lons-le-Saunier	luvisols-gleysols
Jura suisse	rendzines
Chéran et Parmelan	luvisols orthiques
Saillon et Préalpes	rendzines
Beatenberg	gleysols dystriques
Derborence	glaciers et champs de neige
Marguareis, V. Grana, Gesso, Corsaglia	cambisols dystriques
Tanneben, Dolomiti, M Generoso, A.juliennees	rendzines
Suhadolnit ěe	cambisols dystriques
Banisjt ěe, T ěit ěarija, Carso Triestino	cambisols chromiques
Pinde	luvisols chromiques
Ioannina	luvisols orthiques
Louros	lithosols-luvisols chromiques
Burano	rendzines
Marsica	cambisols eutriques

Tableau 2.10. Associations de sols prédominantes³ dans les zones de l'étude.

³ Définitions. LITHOSOLS : sols peu évolués sur roche dure. Ces sols sont très limités en profondeur par la présence d'une roche peu altérée. RENDZINES : sols carbonatés, sans horizon B, riches en matière organique à cause du CaCO₃ (qui bloque l'évolution de la matière organique). LUVISOLS : sols lessivés tempérés, sols lessivés fersiallitiques. L. orthiques : qui ne présente pas de caractère d'hydromorphie à moins de 50 cm de profondeur et qui est le plus courant. L. chromiques : sols avec un chroma élevé, valable aussi pour les Cambisols. CAMBISOLS : sols bruns tempérés ou tropicaux; sont des sols sans hydromorphie, sans illuviation d'argile, non carbonatés et pas trop acides (pas d'aluminium échangeable). C. dystriques : désigne un sol à taux de saturation en bases inférieur à 50 % au moins entre 20 et 50 cm de profondeur, utilisé aussi pour les Gleysols. C. eutriques : désigne une unité pédologique dont le taux de saturation en bases est d'au moins 50 % entre 20 et

2.2.6. Le climat et la végétation

Ainsi que le montrent les cartes du climat et de la végétation de la région méditerranéenne à l'échelle 1:5'000'000 (FAO-UNESCO, 1970) le réseau d'observation s'étend sur trois zones climatiques différentes caractérisées par divers étages et zones de végétation. Du nord vers le sud apparaît la succession suivante :

- climat axérique tempéré et froid; il concerne la majeure partie du réseau, soit le Jura, les Alpes, l'arête montagneuse apennine et le Pinde en Grèce. Les formations végétales présentes dans les bassins versants des aquifères étudiés correspondent partout à des étages de végétation de type humide. Selon les altitudes les étages passent de collinéen (Quercus, rouvre, arbres à feuilles caduques), à montagnard (forêt de hêtre, sapin et épicéa), à subalpin (boisements de Larix et Pinus), à alpin (défini par l'absence d'arbres). Sur les Hautes Alpes (Diablerets, Morcles) ce climat passe à un climat glacial, où la moyenne des températures de l'année est inférieure à 0 °C.
- Climat froid à étés secs et tempérés; ce climat est présent sur le plateau karstique dalmatien de basse altitude en Slovénie méridionale. La végétation arborescente est caractérisée par des forêts de chênes et de pins.
- Climat méditerranéen et subdésertique atténué; ce climat est défini sur la carte bioclimatique par un hiver où la moyenne du mois le plus froid est comprise entre 0 et 15 °C et par un été sec. Dans le réseau il est présent sur la côte de la mer Adriatique, dans les régions 9 et 10 pour les zones du "Carso triestino", Ioannina et vallée du Louros.

Précipitations

Les précipitations exercent une influence sur la composition chimique des eaux souterraines, avec des différences d'un endroit à l'autre liées à l'origine de la masse d'air humide (pollutions anthropogènes) et à la distance de la mer. La plupart des précipitations en Europe centrale et méridionale sont causées par des masses d'air humide provenant du nord-ouest (origine atlantique) ou du sud-ouest (origine méditerranéenne). Etant donné que la chaîne alpine forme une sorte de barrière à la circulation des perturbations dans la troposphère, le nord des Alpes est plus influencé par les apports atlantiques et le sud par les apports méditerranéens. Le réseau est ainsi divisé en deux groupes de régions :

- régions du nord des Alpes, soit les n° 1, 2, 3 et 4, caractérisées par des précipitations d'origine atlantique;
- régions du sud des Alpes, soit les n° 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12 et 13. Les régions 5 à 9 sont caractérisées par des précipitations d'origine méditerranéenne et océanique. Celles des Apennins et de Grèce, soit les n° 10, 11, 12 et 13, sont influencées, selon les saisons et les vents dominants, par la mer Tyrrhénienne ou par l'Adriatique.

50 cm de profondeur. GLEYSOLS : sols hydromorphes, pas forcément réduits, qui comportent au moins un horizon présentant des caractères attribuables à un excès d'eau qui persiste pendant toute l'année ou seulement une période de l'année.

Dans le tableau 2.11. est donnée pour chaque région géographique la distance à la mer la plus proche, qui logiquement peut exercer une influence sur la composition chimique des précipitations. Le tableau est divisé en deux parties par un trait horizontal pour séparer les régions du nord des Alpes (n° 1, 2, 3, 4) de celles qui se trouvent au sud. Pour les régions du sud des Alpes qui se trouvent dans les Apennins (n° 11, 12, 13), les distances reportées sont celles des mers Tyrrhénienne et Adriatique.

<i>n°</i>	<i>Nom</i>	<i>distance en km de la mer Méditerranée</i>	<i>distance en km de l'océan Atlantique</i>
1	Jura français	350-400	430
2	Jura suisse	300-320	520-550
3	Bauges et Parmelan	250	550-560
4	Alpes suisses	230	600-650
5	Alpes maritimes	20-30	800
6	Tanneben	200-220	850
7	Dolomiti	70	850
8	Tessin	150	720
9	Slovénie	0-90	900-980
10	Grèce du nord-ouest	25-70	
		<i>Tyrrhénienne</i>	<i>Adriatique</i>
11	Burano	150	45
12	Marsica orientale	80-100	60
13	Alburni	25-35	120

Tableau 2.11. Distance à la mer (en kilomètres) des treize régions géographiques.

Enfin, le tableau 2.12. montre une classification des régions selon leur éloignement de la mer.

<i>distance à la mer (km)</i>	
0-30	9; 10; 13
30-100	5; 7; 8; 9; 10; 11; 12
> 100	1; 2; 3; 4; 6; 8;

Tableau 2.12. Eloignement de la mer des différentes régions (cf. tabl. 2.5. pour les noms des régions)

Une description plus détaillée des conditions climatiques est présentée dans le chapitre 5.

3. MÉTHODOLOGIE

3.1. TRAVAUX DE TERRAIN

Les travaux de terrain ont duré environ sept mois, entre les mois de juin et octobre 1993 et entre les mois d'août et septembre 1994. Durant ces deux périodes l'auteur s'est rendu dans les 13 régions d'étude afin d'échantillonner les roches et les eaux des 87 aquifères choisis dans la phase préliminaire de l'étude. Les critères de choix des aquifères retenus dans cette première phase ont été explicités dans le chapitre précédent. Comme on l'a déjà mentionné, l'étude des aquifères a été facilitée par la collaboration de chercheurs experts de chaque région, qui nous ont fourni des indications géologiques et hydrogéologiques sur les aquifères. Pendant les travaux de terrain, l'aide des experts a été également précieuse pour repérer les affleurements les plus représentatifs des roches aquifères et les points d'eau.

3.1.1. Échantillonnage des eaux

Pour l'échantillonnage des eaux ont été utilisés des flacons en polyéthylène. Des gants en polyéthylène ont été portés lors des prélèvements, ceci pour éviter une contamination de l'eau. Les flacons ont été rincés avec l'eau à prélever, puis remplis à ras bord. Pour chaque point d'eau, le volume de l'échantillon était de 1350 ml, reparti en 4 flacons destinés aux différents types d'analyses. Les bouteilles ainsi prélevées ont été tout de suite stockées dans un réfrigérateur transportable, à l'abri de la lumière, à une température d'environ 4° C. Les échantillons destinés aux analyses isotopiques ont été stockés à l'abri de la lumière dans une glacière. Le flacon destiné à l'analyse des éléments en trace a été acidifié sur place le soir même avec 0.5 ml d'acide nitrique Suprapur concentré (65%) dans 250 ml d'eau. Un deuxième flacon a été utilisé le jour même du prélèvement, pour l'analyse de la dureté totale et des bicarbonates. Le tableau ci-dessous récapitule les opérations de prélèvement des échantillons :

<i>volume flacon</i>	<i>acidification</i>	<i>stockage</i>	<i>flacon destiné à l'analyse de</i>
250 ml	oui	frigo, à l'abri de la lumière	Cations et éléments en trace
100 ml	non	frigo, à l'abri de la lumière	Anions
500 ml	non	frigo, à l'abri de la lumière	dureté et bicarbonates
500 ml	non	bac thermique, à l'abri de la lumière	isotope carbone 13

Tableau 3.1. Modalités de prélèvement et de transport des eaux souterraines

Chaque échantillonnage a été accompagné de mesures physico-chimiques in situ (conductivité électrique, température, pH, Eh). Nous avons utilisé un appareil digital du type WTW LF 91 pour la mesure de la conductivité électrique (C.E., corrigé à une température de 20° C), de la température de l'eau, et pour les mesures de pH et Eh. La mesure de pH été répétée pour vérification avec une bande Papier indicateur MERK (pH de 6 à 8.1) sensible à des variations de 0.2 unités. Un appareil digital WTW a aussi été utilisé pour la mesure de l'oxygène dissous (mg/l et % de saturation).

Influence des équipements de captage sur la composition chimique des eaux

Le contact de l'eau avec l'équipement d'un captage peut représenter un risque de contamination des eaux échantillonnées par des métaux d'origine anthropogène. Une étude de l'influence des différents types de matériaux utilisés dans les captages d'eau a été conduite par PARRIAUX et al (1990). Les résultats montrent que les conduites en béton lâchent des quantités remarquables de sodium, de potassium, de calcium, de strontium et de bicarbonates dans l'ordre de grandeur de 100 à 1000 µg/l. Les conduites métalliques libèrent dans une moindre mesure du zinc, du manganèse, du magnésium et du cuivre. Enfin le PVC s'est révélé le plus inerte, à l'exception des éléments zinc, calcium et magnésium.

De l'avis général, la meilleure solution de captage des eaux karstiques est la galerie drainante (BURGER, 1983). La plupart des sources captées échantillonnées sont en effet de ce type-là (par exemple la source de Grandchamp GR1, en Suisse). Les captages en galerie non bétonnée à l'émergence ne présentent pas de risques de contamination. Un autre type de captages rencontré, surtout en Grèce et dans les Apennins en Italie, est le captage avec bassin de réception, souvent réalisé en béton. Dans ce cas le risque d'influence est plus élevé.

Des concentrations anormales, suspectées d'être dues à une contamination, ont été exclues du traitement de synthèse pour la définition de la typologie géochimique.

Toutefois il faut rappeler que les eaux souterraines échantillonnées sont généralement incrustantes (saturées vis-à-vis de la calcite); ceci implique dans la plupart des cas un encroûtement des équipements de captage par une couche carbonatée, qui empêche les réactions chimiques de l'eau avec les parois du captage.

3.1.2. Échantillonnage des roches

Afin de tester l'origine géogène des éléments chimiques dans les eaux souterraines, nous avons échantillonné les roches aquifères et nous les avons dissoutes dans l'eau Millipore en les attaquant avec du gaz CO₂ (voir § 3.2.1. ci-dessous).

L'échantillonnage des roches a constitué une partie importante des travaux de terrain. Près de la moitié du temps passé dans chaque région a été consacré à cette opération. La difficulté majeure rencontrée fut de garantir la représentativité des échantillons. Le problème de représentativité est double : d'une part il existe des variations pétrographiques et de faciès des calcaires dans l'aquifère, d'autre part les roches prélevées en surface sont altérées.

Pour rendre compte de la variabilité pétrographique des aquifères, un nombre important de faciès de chaque région a été échantillonné. Par la suite, au laboratoire, nous avons procédé au mélange des termes des séries carbonatées composant un aquifère, afin de produire un échantillon représentatif de la globalité de celui-ci. Afin de minimiser l'influence de l'altération des roches, les échantillons ont toujours été cassés de manière à obtenir des surfaces fraîches et nous avons également préféré les carrières et les chantiers en souterrain aux affleurements naturels pour effectuer les prélèvements (c'est le cas par exemple de la Dolomia Principale dans les Dolomites, qui a été prélevée dans le tunnel Castei, en construction).

3.2. TRAVAUX DE LABORATOIRE

3.2.1. Essais de lixiviation des roches

Cinquante échantillons de roches ont été préparés pour les tests de lixiviation (annexe 4).

Les roches ont été broyées avec une presse hydraulique en acier inoxydable. Ce matériel a été utilisé afin d'éviter une contamination des éléments n'appartenant pas à la roche. Des tests effectués dans notre laboratoire ont montré que l'acier inoxydable est très peu réactif dans l'eau (PARRIAUX & BENSIMON, 1990).

Ensuite, environ 15 g de roche broyée (voir annexe 4) ont été dilués dans de l'eau déionisée Millipore et mis à barboter avec du gaz carbonique technique (environ 95 % de pureté) à une pression d'environ 0.5 atm, à température ambiante (25° C) durant 4 jours. Dans ces conditions la dissolution de la roche est accélérée par rapport aux conditions naturelles pour deux raisons. D'une part la pression de CO₂ est entre 2 à 4 fois plus élevée que dans la nature, d'autre part la surface de contact eau-roche est nettement plus grande. A la fin de la période de quatre jours les échantillons ont été filtrés à 45 µm et dilués avec de l'eau deionisée Millipore à 500 ml avant analyse.

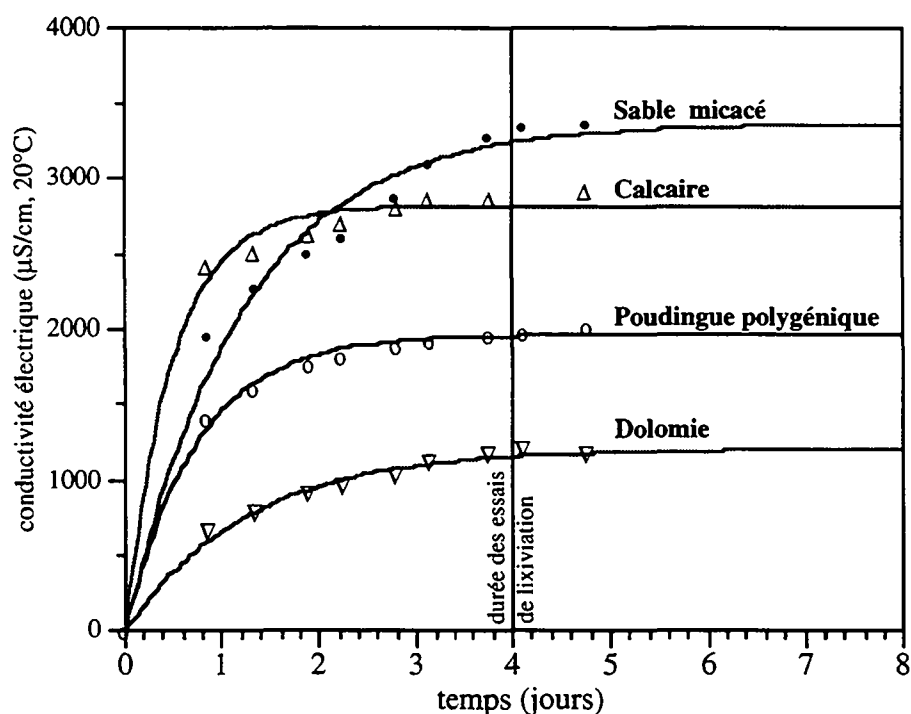


Figure 3.1. Evolution de la dissolution de quatre types de roches en fonction du temps pendant un essai de lixiviation test. Barbotage de CO₂ en eau Millipore, p CO₂ environ 0.5 atm, T 25° C.

La durée de l'essai a été définie sur la base d'une expérience préliminaire de lixiviation de quatre types de roche (fig. 3.1.) : un poudingue polygénique ("Honegg-Schuttfläche") et un sable

micacé ("Ost-West-Schüttung") provenant de la Molasse du plateau suisse (HESSKE, 1995), un calcaire récifal très pur (Calcare Massiccio) provenant des Apennins et une dolomie (Dolomia Principale) provenant du Monte Pelmo, en Italie. Pendant l'expérience, le pH, l'Eh et la conductivité électrique de la solution ont été régulièrement mesurés, afin de suivre l'évolution de la dissolution des roches. La figure 3.1. montre l'évolution de la conductivité électrique durant cette expérience.

En règle générale, on peut constater que la concentration de la solution augmente rapidement au début, puis se stabilise après 3 à 5 jours. Parmi les 4 roches étudiées, la dolomite semble être la moins réactive dans ces conditions et le calcaire le plus réactif. Les roches de la Molasse se trouvent au milieu. En conclusion on peut affirmer qu'un temps d'environ 4 jours est suffisant pour atteindre un plateau de l'évolution de la minéralisation totale de la solution et de la dissolution des minéraux les plus réactifs de la roche, quelle que soit sa pétrographie.

Avec la série des 50 lixiviats nous avons effectué un test de contrôle (lixiblanc test) avec de l'eau Millipore dans laquelle nous avons ajouté CO_2 selon les conditions de l'essai de lixiviation. Après l'essai dans le lixiblanc test nous avons mesuré un pH de 4.87 et un Eh de 0.519. Cette activité élevée de l'hydrogène était due exclusivement à la dissolution de l'anhydride carbonique rajouté durant l'expérience de laboratoire. L'analyse de la composition chimique du lixiblanc test (voir annexe 5) a permis de repérer les éléments en trace qui proviennent d'une contamination, soit de l'atmosphère du laboratoire (c'est le cas du Zn), soit de la verrerie utilisée pendant l'essai (c'est le cas du B). Les concentrations détectées dans le lixiblanc test ont été soustraites aux concentrations détectées dans les lixiviats.

Rappelons enfin que nous avons aussi bénéficié des expériences de lixiviation effectuées précédemment sur d'autres types de roches par MANDIA (1991), DUBOIS (1992) et BASABE (1992) dans le cadre du projet AQUITYP.

3.2.2. Analyse chimique des eaux

Toutes les analyses chimiques des eaux et des lixiviats de roches ont été effectuées au GEOLEP. Les anions et cations principaux sont analysés à l'aide des méthodes standards, les éléments en trace (éléments avec une concentration de l'ordre du ppb) et une partie des cations majeurs par la technique "High Resolution Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry" (HR-ICP-MS). Le tableau ci-dessous résume les techniques utilisées (tabl. 3.2.).

<i>Paramètres</i>	<i>Mesures</i>	<i>Méthode et appareillage</i>
Température, Conductivité électrique, pH, Eh, O_2	IN SITU	appareils digitaux WTW
Dureté totale (Ca + Mg)	IN SITU	Titration par complexométrie
Hydrogénocarbonates (HCO_3)	IN SITU	Titration par neutralisation acide
Anions (SO_4 , Cl, NO_3)	GEOLEP	chromatographie ionique
Silice dissoute (Si)	GEOLEP	colorimétrie
Fluor (F)	GEOLEP	électrode spécifique
Cations majeurs et éléments en trace	GEOLEP	HR-ICP-MS
Calcium (Ca)	GEOLEP	Titration par complexométrie

Tableau 3.2. Méthodes analytiques

Fiabilité des analyses

Les limites de détection instrumentale, la précision de la mesure et la reproductibilité des résultats ont fait l'objet de nombreux tests dans le laboratoire du GEOLEP et ont été établies pour des eaux souterraines de composition très variée (BENSIMON et al., 1991; BENSIMON et al. 1993).

La limite de détection pour un élément donné dépend de la technique analytique utilisée, du type de solution analysée (présence d'autres éléments interférents) et du rapport du signal de sortie sur le bruit de fond de l'instrument utilisé pour l'analyse. Les limites de détection sont estimées pour les différentes techniques utilisées dans notre laboratoire, pour une eau souterraine moyennement chargée de type bicarbonaté calcique magnésienne. Ces valeurs peuvent diminuer pour les eaux peu chargées (tabl. 3.3.).

<i>éléments et composants chimiques</i>	<i>technique analytique</i>	<i>limite de détection</i>
Na, K, Mg	HR-ICP-MS	0.2 mg/l
Sr	HR-ICP-MS	10 µg/l
Al, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Rb, Mo, Cd, Ba, Pb, U	HR-ICP-MS	0.2 µg/l
Fe	HR-ICP-MS	2 µg/l
As	HR-ICP-MS	1 µg/l
Li, B, I, Br	HR-ICP-MS	1 - 10 µg/l
Ca, Dureté totale, HCO ₃	Titration	2 - 4 mg/l
Cl	chromatographie ionique	1 mg/l
NO ₃ , SO ₄	chromatographie ionique	2 mg/l
F	électrode spécifique	0.2 mg/l
Si	colorimétrie	0.5 mg/l

Tableau 3.3. *Limites de détection pour les composants chimiques analysés par les différentes techniques.*

Au-dessus de la limite de détection, les concentrations données ont une erreur analytique inférieure à 10% de la valeur analysée. Au-dessous de la limite de détection, dans le cas où le signal est encore présent, la valeur mesurée est affectée d'une erreur qui n'est pas quantifiable et cette valeur est à considérer comme qualitative. Pour les analyses où aucun signal n'a été trouvé, nous avons mentionné non détecté (n.d.).

Afin de contrôler la qualité des analyses chimiques des composants majeurs et mineurs nous avons utilisé la méthode de la balance ionique (RODIER, 1978). Les analyses ont été jugées acceptables pour autant que le rapport ($\Sigma\text{cations} - \Sigma\text{anions} / \Sigma\text{cations} + \Sigma\text{anions}$) exprimé en milliéquivalents par litre soit inférieur ou égal à 10%.

Effet mémoire

Les ions Li, B, I, Br analysés par HR-ICP-MS peuvent être en partie adsorbés sur la verrerie de la chambre de nébulisation du plasma, à cause du pH faible qui règne (pH entre 2 et 3). La partie adsorbée ne peut pas être résorbée complètement après la détection du spectre, créant ainsi un effet mémoire sur l'échantillon qui suit. Ce problème analytique fait augmenter la limite de détection, qui va varier entre 1 et 10 µg/l, selon la concentration de la solution. L'influence de

l'effet mémoire des quatre ions est différente. En général l'effet diminue dans l'ordre suivant : I>Br>B>Li.

Influence des colloïdes

Les colloïdes sont des particules d'un diamètre de 0.001 à 10 µm qui peuvent se trouver dans certains environnements aqueux (STUMM, 1992). Les colloïdes sont transportés en suspension dans l'eau souterraine et leur présence dépend généralement de la turbulence de l'écoulement dans l'aquifère et des conditions redox du milieu. Afin d'analyser la qualité naturelle des eaux souterraines et le transport total des éléments minéraux (sous forme colloïdale et sous forme dissoute), nous avons choisi de ne pas filtrer l'échantillon avant l'analyse. En effet, l'acidification de l'échantillon avant analyse met en solution la plupart des métaux associés aux colloïdes; ensuite l'analyse permet de connaître la teneur totale d'un élément dans l'échantillon d'eau, sans distinction entre la partie en solution et la partie sous forme colloïdale.

Les éléments qui sont les plus affectés par un transport sous forme colloïdale sont l'aluminium, le fer, le manganèse et le titane (SALOMONS & FÖRSTNER, 1984). Dans l'interprétation des résultats des concentrations des éléments chimiques, nous avons considéré le problème de la forme sous laquelle ils se trouvent. Les cas particuliers seront discutés dans le chapitre 4 (voir l'exemple de l'aluminium § 4.4.9).

3.2.3. Analyse isotopique du carbone 13 dans les eaux

Les analyses isotopiques du carbone 13 ont été effectuées par nos soins dans le laboratoire du département des Sciences de la Terre de l'Université de Turin. Le rapport isotopique $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ a été mesuré dans les composés du carbone présents en solution dans l'eau (principalement les hydrogénocarbonates).

La procédure analytique se déroule en deux étapes : extraction de gaz CO_2 de l'échantillon d'eau et analyse par spectrométrie de masse des isotopes du carbone du CO_2 extrait.

L'extraction du CO_2 de l'échantillon d'eau est effectuée sur une ligne sous vide (fig. 3.2.). Elle est obtenue avec une réaction d'environ 20 ml d'acide orthophosphorique 85% dans 100 ml d'eau. Le gaz carbonique dégagé pendant cette réaction est ensuite piégé par congélation à une température de -180°C dans un porte-échantillons sous vide, à une pression d'environ 0.002 bar.

L'analyse du rapport isotopique a été effectuée avec un spectromètre de masse à secteur magnétique en phase gazeuse, modèle Finnigan MAT 250 VARIAN, réglé sur les masses 44, 45 et 46. L'erreur analytique de cette méthode est de 0.5 ‰ .

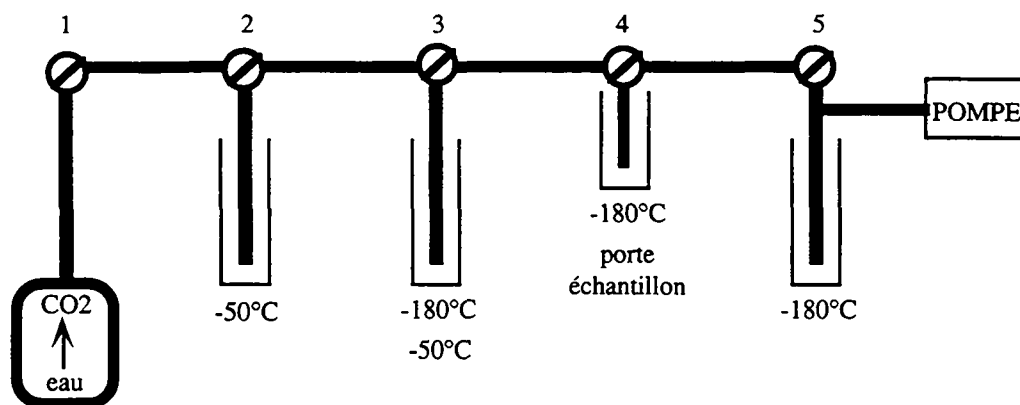


Figure 3.2. Ligne d'extraction sous vide du gaz carbonique à partir d'un échantillon d'eau. L'extraction est effectuée en quatre étapes où on ouvre et ferme des vannes à glissement (numérotées de 1 à 5) pour isoler différents secteurs de la ligne, selon la succession suivante : I : avec la vanne 1 fermée, réaction eau- H_3PO_4 et production de gaz carbonique; II : fermeture de 3 et ouverture de 1 et 2, piégeage de la vapeur aqueuse par congélation à $-50^\circ C$; III : fermeture de 4, ouverture de 3, piégeage du CO_2 par congélation, fermeture de 2, ouverture sur la pompe pour purger les gaz autres que le CO_2 , fermeture de 5, décongélation du CO_2 , congélation de la vapeur aqueuse résiduelle à $-50^\circ C$; IV : piégeage du CO_2 dans le porte-échantillons.

L'unité de mesure utilisée pour exprimer les résultats des analyses isotopiques du carbone 13 est le delta en part pour mille (δ ‰), qui exprime la composition isotopique d'un échantillon par rapport à la composition isotopique d'un standard.

$$\delta = \left[\frac{R \text{ éch}}{R \text{ std}} - 1 \right] \times 1000$$

où R est le rapport entre l'isotope lourd et l'isotope léger ($^{13}C/^{12}C$). $R \text{ éch}$ est le rapport mesuré dans l'échantillon et $R \text{ std}$ est le rapport d'un standard. Le standard international utilisé dans ce travail est le PDB standard de l'Université de Chicago (Belemnitella Americana, Peedee Formation, Cretaceous, South Carolina).

3.3. TRAITEMENT DE DONNÉES

3.3.1. Statistique

Afin de présenter les données des analyses chimiques des eaux souterraines et des lixiviats de roches, un traitement de statistique descriptive univariée des composants chimiques a été effectué.

Les paramètres descriptifs utilisés pour la présentation des résultats de ce traitement sont le minimum, le maximum et les percentiles dixième (10e), cinquantième (50e = la médiane) et quatre-vingt-dixième (90e) des concentrations de l'élément. La médiane a été préférée à la

moyenne comme valeur centrale caractéristique des distributions des concentrations, puisque les distributions sont souvent fortement dissymétriques. La médiane est en effet un paramètre plus robuste, moins influencé que la moyenne par les valeurs extrêmes d'une population (DAVIS, 1986).

Le choix de ces paramètres statistiques a été finalisé pour la présentation d'une géoréférence des compositions chimiques des eaux des aquifères carbonatées, soit un des objectifs de ce travail. Le 10ème et le 90ème percentile fournissent deux valeurs qui définissent une fourchette où sont exclues les anomalies de la population (précisément le 10% inférieur et le 10% supérieur de la population). La fourchette de ce 80% du milieu permet au lecteur de comparer ces données à des données provenant d'autres aquifères.

Pour évaluer le type de distribution des concentrations des éléments, les données sont présentées sous forme d'histogrammes qui montrent les classes de concentrations sur l'axe X et le nombre d'échantillons (nb., ou count) appartenant à la classe sur l'axe Y. La forme des histogrammes renseigne sur la distribution des éléments dans les eaux.

Enfin, les relations entre les éléments, et entre un élément et un facteur géologique ou hydrogéologique ont été abordées par une statistique bivariée à l'aide de graphiques X/Y et de matrices de corrélation des valeurs des concentration des éléments.

3.3.2. Calculs thermodynamiques

Dans les analyses chimiques des eaux souterraines du réseau (voir annexe 2) ainsi que dans les 50 solutions de lixiviation des roches (voir annexe 5), les équilibres thermodynamiques d'un certain nombre d'espèces en solution et de minéraux ont été calculés.

Rappel théorique

Les calculs thermodynamiques ont été effectués par le logiciel Wateq4f (BALL & NORDSTROM, 1991). Ce logiciel, développé par l'U.S. Geological Survey, utilise une base de données thermodynamiques (NORDSTROM et al, 1990) qui permet de calculer la distribution à l'équilibre des espèces dans une solution aqueuse donnée et l'état de saturation de certains minéraux. Pour une description détaillée des algorithmes et des méthodes utilisées par Wateq4f, on peut se référer au manuel du programme (BALL & NORDSTROM, 1991) et aux références bibliographiques incluses. La démarche et les principes de base utilisés par Wateq4f pour calculer les activités des ions, les complexes à l'équilibre et les indices de solubilité des minéraux (voir aussi APPELO & POSTMA, 1993) sont toutefois résumés ici.

La première opération effectuée par le programme est le calcul de la force ionique (I) de la solution. Ce paramètre tient compte de l'effet de charge et de la concentration de tous les ions dissous :

$$I = \frac{1}{2} \sum m_i \cdot z_i^2 \quad 3.1.$$

où m_i est la concentration en mol/l et z_i la charge du ion i. Ensuite le programme calcule le coefficient d'activité γ_i , pour chaque ion, selon la formule de Davies :

$$\log \gamma_i = -Az_i^2 \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0.3 I \right) \quad 3.2.$$

Il faut noter que le coefficient d'activité, qui est unique pour chaque espèce aqueuse dans une solution donnée, dépend de la force ionique totale de la solution et de la charge de l'espèce considérée : plus la charge (positive ou négative) et la force ionique sont élevées, plus le coefficient d'activité de chaque ion est petit. Dans l'équation 3.2., A est un coefficient qui dépend de la température; il varie entre 0.49 et 0.50 dans la gamme des températures allant de 5 à 15 °C. A ce stade, le logiciel calcule l'activité a_i des ions, définie par l'équation :

$$a_i = \gamma_i \cdot m_i \quad 3.3.$$

Ensuite il passe à la spéciation, qui correspond au calcul des activités des complexes en milieu aqueux de chaque élément, par exemple NiCO_3^0 , NiHCO_3^+ , Ni^{2+} etc. La spéciation faite par Wateq4f se base sur une banque de données, compilée par NORDSTROM et al. (1990), qui contient les produits de solubilité (K_s) des réactions, mesurées à l'équilibre. Il est clair que tous les résultats obtenus par ce calcul correspondent à l'état des connaissances actuelles sur la multitude des complexes potentiellement existants dans le milieu aqueux. Le manque d'informations sur les K_s de certains complexes des éléments tels que le Ti, V, Cr, Co, Mo, Sc, Cd ne permet pas de connaître leurs activités.

La dernière étape de la procédure de Wateq4f est le calcul des indices de saturation des minéraux dans l'eau. Pour un minéral donné, le programme calcule la valeur du produit des activités ioniques de l'échantillon (IAP, ion activity product) pour les espèces qui composent le minéral et la compare au produit de solubilité (K_s) du même minéral à l'équilibre. L'expression du résultat de ce calcul est donnée par le logarithme du rapport de IAP sur K_s , qui est appelé indice de saturation (SI) :

$$SI = \log \left(\frac{IAP}{K_s} \right) \quad 3.4$$

SI=0 correspond à l'équilibre entre le minéral et l'échantillon d'eau, SI>0 à une condition de sursaturation du minéral dans l'eau et SI<0 à une situation de sous-saturation.

Résultats des calculs thermodynamiques

Le calcul de spéciation à partir des concentrations totales des éléments a fourni une indication sur les formes les plus communes des éléments en solution dans les eaux des aquifères carbonatés et dans les solutions de lixiviation des roches.

D'une manière générale, les formes sous lesquelles un élément se trouve dans une solution aqueuse sont imposées essentiellement par le pH, le Eh, la température de l'eau et les activités ioniques de toutes les espèces présentes en solution. En effet, dans le cas des échantillons analysés, le calcul révèle que les mêmes espèces sont généralement présentes dans les solutions de lixiviation des roches et dans les eaux souterraines. De plus cette similitude caractérise aussi toutes les eaux souterraines du réseau d'observation. Ces indications ont été très utiles pour :

1. interpréter le comportement de certains éléments qui étaient présents dans les solutions de lixiviation de roches et pas dans les eaux souterraines;

2. estimer quelles espèces sont les plus répandues dans le milieu géochimique des eaux des aquifères carbonatés.

Les résultats des calculs thermodynamiques effectués sur les eaux et les lixiviats ont fourni les listes des espèces pour chaque élément dans chaque solution (annexe 7). Dans chaque analyse, les espèces les plus abondantes (en %) parmi le total des complexes d'un élément donné ont été recherchées. Dans le tableau 3.4. sont reportées les espèces les plus abondantes (en %) parmi le total des complexes d'un élément donné. Pour chaque espèce du tableau sont donnés la charge ionique, le nombre (nb.) des analyses où elles étaient prédominantes et le pour-cent (%) du total des complexes du même élément.

L'observation des résultats fournit les indications d'ordre général suivantes :

- une faible variabilité d'espèces est la règle dans les eaux souterraines des aquifères carbonatés, ce qui est dû surtout à la modeste variabilité des paramètres physico-chimiques de ces solutions. Les températures des eaux traitées, par exemple, varient très peu; elles sont comprises entre 3 et 14 °C, la médiane étant 9°C. Dans cette gamme de températures les variations des constantes de solubilité des espèces sont négligeables. Aussi les conditions redox de ces eaux varient très peu, tout en restant oxydantes, sauf dans le cas de l'eau du point GI1 (voir § 4.2.).
- le nombre total des espèces en solution est surtout influencé par les activités des carbonates et des sulfates dissous.
- les faibles variations de pH peuvent influencer les espèces de l'aluminium, du fer et du fluor. L'exemple des eaux SAR1 et J1 montre que des complexes de Al et F se forment à cause du pH faiblement acide qui caractérise ces deux eaux (pH égal à 6.5). Il faut toutefois rappeler que le calcul de spéciation de l'Al se base sur l'analyse de l'élément total, sans savoir s'il était vraiment en solution ou s'il était sous forme colloïdale.
- les faibles variations du pH influencent les espèces du fer en solution dans les lixiviats. Dans ce contexte, il est manifeste que pour des mêmes conditions de Eh, comprises entre 0.35 et 0.40 V, le passage d'état d'oxydation du fer de II (Fe^{+2}) à III ($\text{Fe}(\text{OH})_3^0$, $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$) est surtout influencé par le pH et que ce passage a lieu à un pH voisin de 7, valeur très commune dans nos eaux.

Il reste à critiquer la fiabilité du tableau 3.4. Il est clair que les résultats des calculs de spéciation présentent une certaine marge d'erreur qui dépend de la fiabilité des constantes d'équilibre des espèces et des données analytiques utilisées pour le calcul. Ici, les concentrations des éléments dissous ainsi que les valeurs de température et de Eh ont une marge d'erreur qui reste toujours inférieure à 10 %. La mesure du pH, par contre, est une source possible d'ambiguïtés à cause de sa marge d'erreur de 0.2 unité (voir § 3.1.1).

Aux problèmes analytiques s'ajoutent les conditions d'échantillonnage à la source. En effet, lors de son affleurement en surface, le contact de l'eau avec l'atmosphère provoque souvent un rapide changement de température et une re-équibration des gaz dissous (surtout l'anhydride carbonique). Ceci peut influencer notamment les équilibres chimiques des espèces carbonatées et par conséquent le pH. Pour minimiser cet effet, les paramètres physico-chimiques ont été mesurés directement à la source et le dosage des hydrogencarbonates et de la dureté totale a été effectué dans les 24 heures qui ont suivi le prélèvement.

En conclusion, la faible variabilité d'espèces observée est caractéristique d'une homogénéité hydrochimique générale de ce milieu, qui apparaît dans tous les contextes géologiques étudiés. La seule exception est le système karstique couvert et profond de la source Kria (GI1) où les valeurs Eh-pH sont légèrement déplacées vers des conditions moins oxydantes.

Enfin, la similitude des espèces présentes dans les eaux souterraines et dans les solutions de lixiviats des roches prouve que les tests de lixiviation reproduisent avec une bonne approximation les situations observables dans la nature.

	espèce	charge	Eaux souterraines		Lixiviats des roches	
			nb.	%	nb.	%
Aluminium :	Al(OH) ₄	-1	110	98.2	28	100
	Al(OH) ₂	+1	1	0.9	0	-
	AlF ₂	+1	1	0.9	0	-
Arsenic :	HAsO ₄	-2	112	100	8	80
	H ₂ AsO ₄	-1	0	-	2	20
Bore :	H ₃ BO ₃ aq	0	112	100	7	100
Baryum :	Ba	+2	112	100	50	100
Brome :	Br	-1	112	100	11	100
Calcium :	Ca	+2	112	100	50	100
Chlore :	Cl	-1	112	100	-	-
Carbone :	HCO ₃	-1	112	100	49	98
	H ₂ CO ₃ aq	0	0	-	1	2
Cuivre :	CuCO ₃ aq	0	90	80.3	8	100
	Cu(OH) ₂	0	21	18.6	0	-
	Cu	+2	1	0.9	0	-
Fluor :	F	-1	112	100	50	100
Fer :	Fe(OH) ₃	0	80	71.4	7	14.3
	Fe(OH) ₂	+1	30	26.8	30	61.2
	Fe	+2	2	1.8	12	24.5
Iode :	I	-1	112	100	48	100
Potassium :	K	+1	112	100	50	100
Lithium :	Li	+1	112	100	30	100
Magnésium :	Mg	+2	112	100	48	100
Manganèse :	Mn	+2	112	100	40	100
Sodium :	Na	+1	112	100	39	100
Nickel :	NiCO ₃	0	112	100	50	100
Azote :	NO ₃	-1	112	100	-	-
Plomb :	PbCO ₃ aq	0	112	100	26	100
Rubidium :	Rb	+1	112	100	11	100
Silice :	H ₄ SiO ₄ aq	0	112	100	39	100
Soufre :	SO ₄	-2	112	100	13	100
Strontium :	Sr	+2	112	100	50	100
Uranium :	UO ₂ (CO ₃) ₂	-2	84	75	48	98
	UO ₂ (CO ₃) ₃	-4	28	25	1	2
Zinc :	Zn	+2	106	94.6	39	86.7
	ZnCO ₃	0	6	5.4	0	-
	ZnHCO ₃	+1	0	-	6	13.3

Tableau 3.4. Espèces les plus communes en solution dans les eaux souterraines et dans les lixiviats des roches des aquifères carbonatés. Les calculs ont été effectués sur 112 analyses d'eaux et 50 analyses de lixiviats avec Wateq4f (BALL & NORDSTROM, 1991).

4. COMPOSITION CHIMIQUE DES EAUX SOUTERRAINES DU RÉSEAU D'OBSERVATION - GÉORÉFÉRENCE

Ce chapitre est consacré à l'ensemble des analyses physico-chimiques et chimiques des eaux souterraines et des lixiviats des roches des aquifères carbonatés du réseau d'observation. Le nombre total des analyses est de 113 pour les eaux souterraines et de 50 pour les lixiviats des roches. L'objectif de ce chapitre est de décrire les données et la variabilité des valeurs observées pour chacun des paramètres.

La liste complète des données brutes est mise en annexe (annexe 2 pour les échantillons des eaux et annexe 5 pour les échantillons des lixiviats des roches).

Le type d'analyses effectuées sur les eaux souterraines et sur les lixiviats des roches comprend d'une part des paramètres physico-chimiques, en l'occurrence la température et la conductivité électrique de l'eau, le pH, le Eh et l'oxygène dissous, d'autre part les paramètres chimiques que sont les ions en solution.

Parmi les éléments en solution, il faut distinguer les composants majeurs, mineurs et les éléments en trace. Les composants majeurs et mineurs sont caractérisés par des concentrations de l'ordre des mg/l, les éléments en traces se distinguent par des concentrations faibles, de l'ordre des µg/l. Voici la liste des paramètres chimiques analysés :

Composants majeurs :

- calcium (Ca^{2+}), magnésium (Mg^{2+}), hydrogénocarbonates (HCO_3^-), sulfate (SO_4^{2-});

Composants mineurs :

- sodium (Na^+), potassium (K^+), strontium (Sr^{2+}), chlorure (Cl^-), nitrate (NO_3^-), silicium (H_4SiO_4);

Eléments en traces :

- fluor (F^-), lithium (Li^+), bore (B), aluminium (Al), scandium (Sc), titane (Ti), vanadium (V), chrome (Cr), fer (Fe), manganèse (Mn), nickel (Ni), cobalt (Co), cuivre (Cu), zinc (Zn), arsenic (As), brome (Br^-), rubidium (Rb^+), molybdène (Mo), cadmium (Cd), iode (I^-), baryum (Ba^{2+}), plomb (Pb), uranium (U).

Cette liste d'éléments en traces comprend tous les éléments présents dans les eaux souterraines en concentrations de l'ordre du µg/l au moins. Pour pouvoir exclure les autres éléments du tableau de Mendeleev et parvenir à cette conclusion, l'analyse qualitative complète d'une série de 9 échantillons représentatifs a été effectuée par HR-ICP-MS. Dans ces échantillons, les éléments suivants ont montré une concentration inférieure à la limite de détection, soit 0.2 µg/l :

Cd, Ge, W, Sn, Zr, Be, Ga, Ru, Nb, Hf, Ta, Hg, Tl, Bi.

Compte tenu de ses très faibles concentrations dans les eaux souterraines des 9 échantillons représentatifs, cette série d'éléments n'a pas été recherchée dans le reste des échantillons.

Une autre expérience analytique a été faite sur une série de 7 eaux souterraines et 1 lixiviat de roche pour chercher les terres rares et une série d'éléments exotiques. Les valeurs détectées sont

inférieures à la limite de détection; leurs concentrations sont généralement comprises entre 0.01 et 0.1 ppb. Toutefois une interprétation semi-quantitative des teneurs des Lanthanides nous permet de distinguer deux sources (J3 Dullive et J2 Montant) du reste de la série. Les résultats de cette expérience sont discutés dans le paragraphe 4.5.

4.1. MÉTHODE DE PRÉSENTATION DES DONNÉES

Les éléments qui ont fait l'objet de ce travail sont discutés individuellement ou regroupés par séries d'éléments à comportement géochimique semblable. Chaque élément ou groupe d'éléments est introduit, quand cela est nécessaire, par un rappel donnant des indications sur les sources de l'élément dans les roches et sur les caractéristiques géochimiques particulières, si elles existent, de l'élément en solution dans les eaux (par exemple l'état d'oxydation et les formes aqueuses du fer, etc.). Ensuite les aspects discutés pour chaque élément sont de deux sortes :

1. **Description** de toutes les données récoltées sur la composition chimique des eaux et des roches. Elle consiste :
 - d'abord en une statistique descriptive de l'ensemble des données, par le moyen d'*histogrammes de fréquences* et de *tableaux qui résument les principaux paramètres statistiques*. Dans l'histogramme de fréquences sont comparées toutes les valeurs observées, y compris les valeurs égales à 0. Le tableau montre pour chaque élément la médiane, le minimum, le maximum et la fourchette des concentrations comprises entre 10 et 90% de l'ensemble des valeurs observées. Dans la dernière cellule du tableau est aussi indiqué le nombre de valeurs sur lesquelles est menée l'analyse statistique. L'utilité du tableau est d'avoir des valeurs associées à l'histogramme, afin de compléter la description et de favoriser la confrontation avec d'autres données.
 - ensuite en une présentation de la variabilité spatiale de l'élément dans les eaux et dans les roches en utilisant des graphiques à barres où le code du point d'échantillonnage est associé à chaque valeur analysée.
2. **Interprétation**. Sur la base des données obtenues sont brièvement discutées l'origine et la forme chimique de l'élément en solution dans les eaux des aquifères carbonatés étudiés, ainsi que sa mobilité dans ce milieu. Le lien entre les analyses des lixiviats et celles des eaux est plus longuement commenté. Une explication des anomalies des valeurs élevées par rapport à l'ensemble est également proposée.

En ce qui concerne l'organisation des paragraphes qui traitent des éléments chimiques, la présentation des données est faite par étapes, selon une succession qui suit les différentes phases de l'élément dans le cycle de l'eau sur le trajet atmosphère-sol-aquifère-exutoire. Les points sont les suivants :

- **Précipitations météoriques**. Pour avoir une base de comparaison des compositions chimiques des précipitations sont utilisées des données extraites de références bibliographiques ou fournies par les projets AQUITYP et AQUISOL (voir chapitre 1, introduction);

- **Eaux dans les sols.** Les valeurs de composition chimique des eaux des sols citées figurent dans la littérature; elles proviennent notamment de la thèse de doctorat de ATTEIA (1992), réalisée dans le cadre du projet AQUISOL (voir introduction);
- **Essais de lixiviation des roches.** 50 analyses de lixiviats de roches ont été effectuées (voir § 3.2.1. pour la méthode de préparation). Les roches correspondent aux aquifères carbonatés du réseau d'observation;
- **Eaux souterraines.** 112 analyses d'eaux souterraines ont été effectuées. Ces analyses forment la base de données pour étudier la typologie chimique des eaux souterraines des aquifères carbonatés.

Ces quatre points ne sont développés séparément que dans les cas où des informations existent sur l'élément.

4.2. LES PARAMÈTRES PHYSICO-CHIMIQUES (T, C.E., pH, Eh, O₂)

Au moment du prélèvement des échantillons d'eaux sur le terrain, des mesures de température (T), de conductivité électrique de l'eau (C.E.), de pH, de Eh et d'oxygène dissous (O₂) ont été effectuées. La valeur de C.E. est corrigée à 20°C et exprimée en micro Siemens par centimètre ($\mu\text{S}/\text{cm}$), le Eh est corrigé par rapport à l'électrode à hydrogène à 25°C et exprimé en Volts (V), enfin la concentration en oxygène dissous est donnée en milligrammes par litre (mg/l) avec l'indication du pourcentage de saturation dans l'eau.

Précipitations météoriques

Sur le graphique 4.1., la ligne tiretée montre la zone des valeurs typiques de pH et Eh dans les précipitations atmosphériques, selon les mesures faites par des auteurs différents (BAAS BECKING et al., 1960; ZOBRIST & STUMM, 1979; PROV. PESARO-URBINO, 1990; ATTEIA, 1992). Selon ZOBRIST & STUMM (1979), une valeur typique pour le pH de la pluie en Suisse est de 4.3 unités. ATTEIA (1992) donne une valeur moyenne de pH de 5.5 dans les pluies de la station de la Lionne dans le Jura. Selon un rapport de la province de Pesaro-Urbino (PROV. PESARO-URBINO, 1990), sur les Apennins des Marches (région n° 11), la moyenne du pH dans les pluies de la période estivale (juin - septembre) à la station météorologiques de Sant'Angelo in Vado est de 5.6.

Etant donné que la valeur de pression de CO₂ dans l'atmosphère actuelle est de 10^{-3.5} atm (APPELO & POSTMA, 1993), une pluie supposée sans influence anthropogène, où le pH est lié exclusivement à la dissolution de l'acide carbonique de l'atmosphère, doit présenter une valeur moyenne de 5.6 unités pH.

La quantité d'oxygène dissous dans la pluie dépend de la température et de la pression atmosphérique. A pression normale (760 mm de Hg), pour des températures comprises entre 6.2 et 14°C, la quantité d'oxygène à l'équilibre dans la pluie varie entre 10 et 12 mg/l (RODIER, 1978).

La conductivité électrique moyenne de la pluie à la station d'Urbino dans les Apennins est de 30 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (PROV. PESARO-URBINO, 1990).

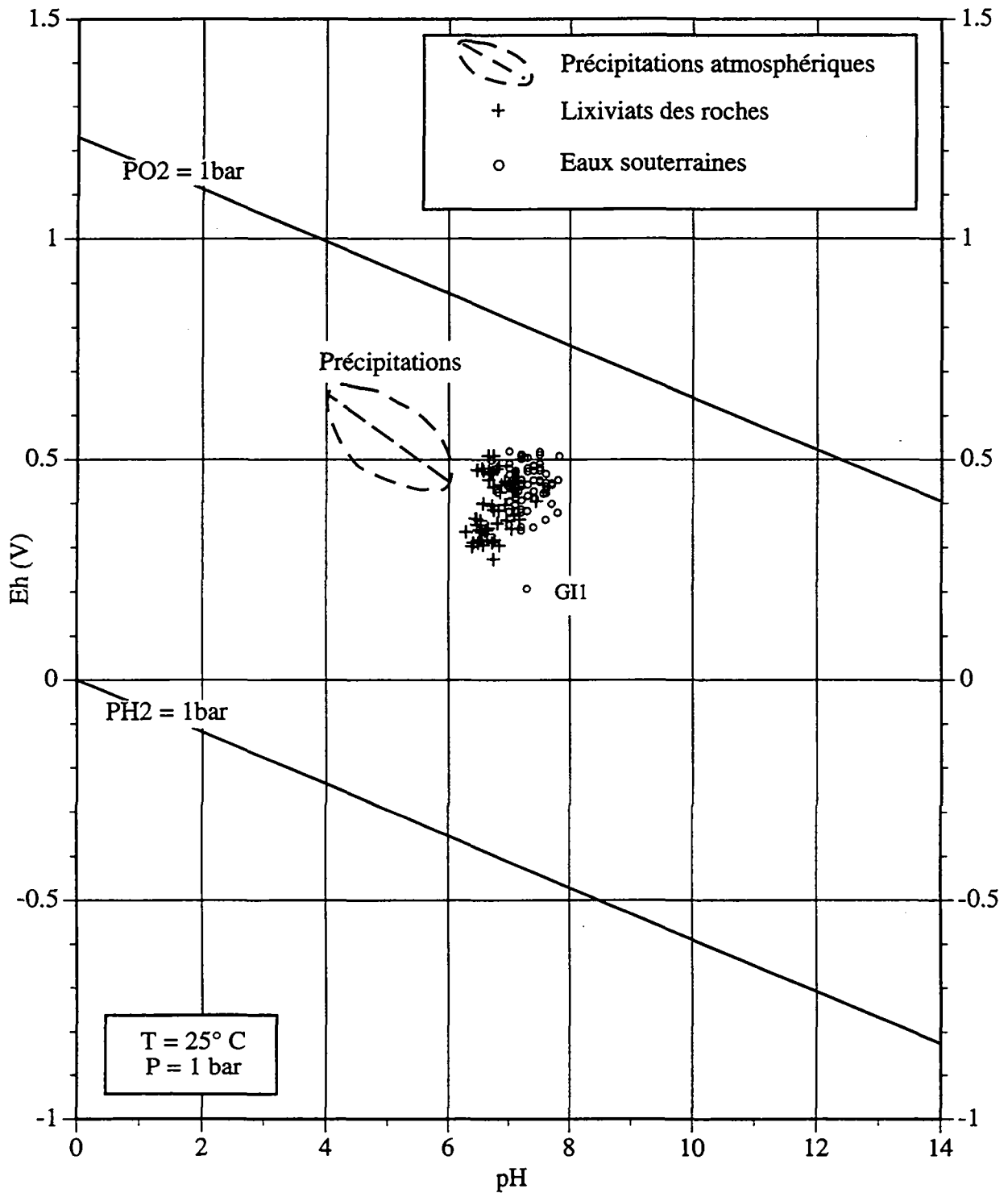


Figure 4.1. Diagramme Eh-pH représentant les valeurs mesurées dans les eaux souterraines et dans les solutions des lixiviats des roches carbonatées. La mesure de Eh est corrigée par rapport à l'électrode à hydrogène à 25 °C. Les valeurs des pluies sont tirées de BAAS BECKING et al. (1960).

Eaux dans les sols

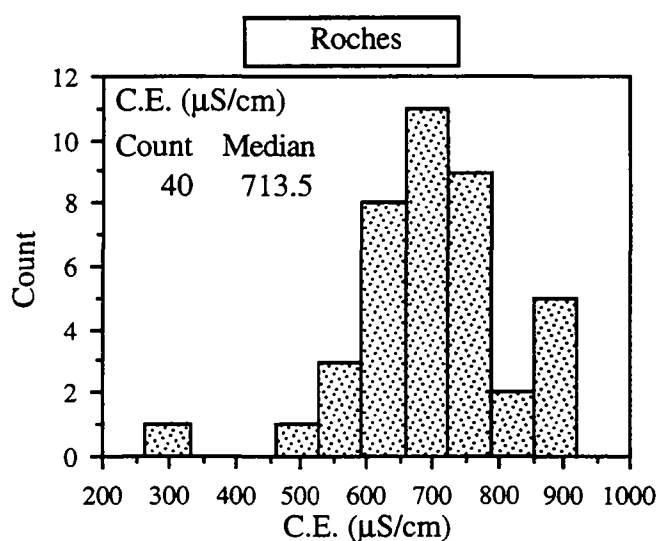
ATTEIA (1992) cite un pH compris entre 7.1 et 8.1 unités dans une série de deux ans d'eaux récoltées à la base de deux sols du Jura suisse qu'il a étudiés. La quantité d'oxygène dans les sols et le Eh sont variables et surtout liés à la perméabilité et à la présence de matière organique dans le sol.

Dans les sols du Jura situés à 1300 m d'altitude avec peu d'activité biologique, Atteia calcule une $p\text{CO}_2$ égale à 100 fois celle de l'atmosphère moyenne ($10\text{E}-1.5\text{ atm}$). La valeur élevée de la $p\text{CO}_2$ du sol entraîne une plus forte acidité des solutions et une plus forte dissolution de la calcite vers le bas du profil. Ce phénomène de décarbonatation des sols en milieu calcaire est une caractéristique importante qui contrôle la mobilité des métaux en solution dans les eaux de percolation. Cette décarbonatation est basée sur deux équilibres : la dissolution de la calcite et l'équilibre entre H_2CO_3 , HCO_3^- et CO_3^{2-} . Le résultat de ce phénomène est finalement complexe du fait que les espèces carbonatées sont en équilibre avec la pression de CO_2 du milieu et que la pression de CO_2 dans les sols est variable.

Essais de lixiviation des roches

Les mesures de Eh et pH des lixiviats des roches sont reportées dans le graphique 4.1. Dans ce graphique apparaît un très léger déplacement du nuage des points des lixiviats (les croix) par rapport à celui des eaux (petits cercles). Les lixiviats montrent des conditions à peine plus acides et une plus grande variabilité de Eh. Ce très faible décalage confirme la validité des essais de lixiviation des roches; les conditions de dissolution des roches reproduites en laboratoire dans ces tests montrent des conditions géochimiques très proches de la réalité observée dans les eaux souterraines.

La conductivité électrique mesurée dans les lixiviats est comprise entre 577 et 886 $\mu\text{S}/\text{cm}$ dans 80 % des cas, la médiane étant 713 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (fig. 4.2.).



<i>Lixiviats de roches</i>	<i>médiane</i>	<i>min.</i>	<i>max.</i>	<i>10^e et 90^e percentiles</i>	<i>nombre d'échantillons</i>
C.E. (µS/cm)	713.5	266	921	577-886	40

Figure 4.2. Histogramme des mesures des conductivités électriques dans les lixiviats.

Eaux souterraines

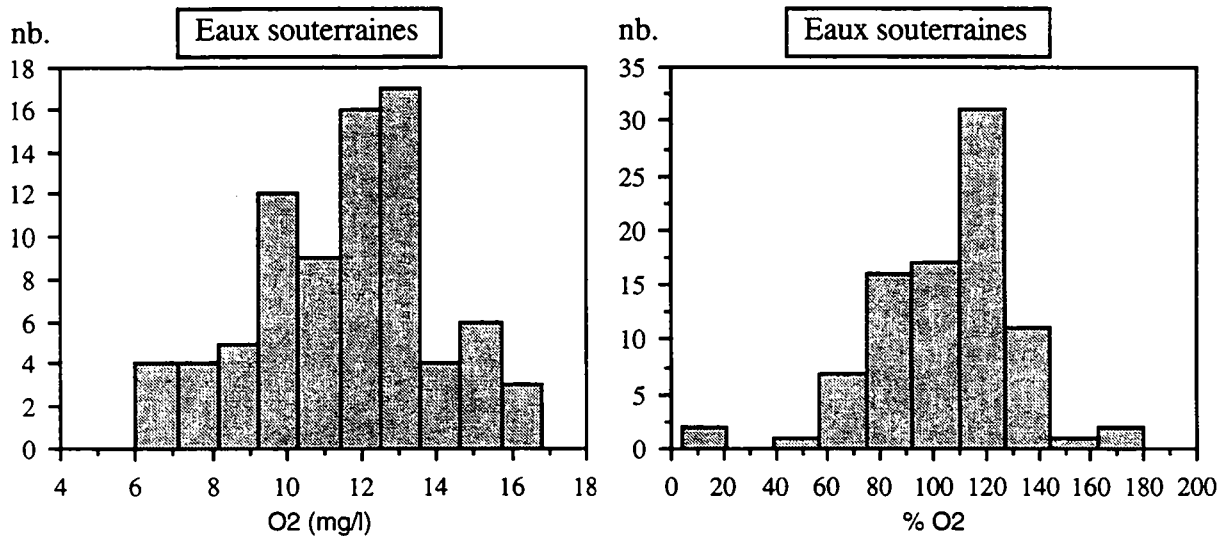
Ainsi que cela apparaît dans la figure 4.3., la valeur médiane de l'oxygène dissous dans les eaux souterraines est de 11.8 mg/l, ce qui montre une condition moyenne de bonne oxygénation des eaux. En effet, l'oxygène apparaît généralement sursaturé, avec un pourcentage de saturation (% O) médian de 110%. Cette situation de sursaturation en oxygène est évidemment liée à la pression et à la température atmosphériques régnant au moment de la mesure sur le site de prélèvement. Cela ne veut pas forcément dire que le même état de sursaturation existait aussi au sein de l'aquifère, où la pression de l'eau peut être considérablement différente.

A ce sujet, il faut rappeler les problèmes que posent les conditions d'émergence des eaux souterraines. L'eau souterraine, au contact avec l'atmosphère, se trouve déséquilibrée, surtout à cause du changement des conditions de pression et de température. Au même moment, un déséquilibre de l'anhydride carbonique et de l'oxygène notamment peut influencer le chimisme des espèces carbonatées et par conséquent le pH. La mesure du pourcentage de saturation en oxygène fournit une indication de ce déséquilibre.

Les eaux sursaturées, qui ont une tendance à dégazer l'oxygène en excès, montrent des cas où la pression totale dans l'aquifère est plus élevée que dans l'atmosphère, ce dernier présentant, comme c'est le cas le plus souvent, la valeur médiane de 110%.

Inversement, les eaux sous-saturées indiquent une consommation d'oxygène dans l'aquifère par des processus d'oxydation, principalement celle des sulfures et de la matière organique. Un exemple d'aquifère sous-saturé en oxygène est celui du Dogger dans le Jura français (concentration d'environ 6 mg/l). Dans ce cas la sous-saturation est liée à une oxydation de

matière organique, comme l'indiquent aussi les valeurs élevées en iode. En effet, l'origine organique de cet élément est démontrée dans le paragraphe suivant.



<i>Eaux souterraines</i>	<i>médiane</i>	<i>min.</i>	<i>max.</i>	<i>10e et 90e percentiles</i>	<i>nombre d'échantillons</i>
O2 (mg/l)	11.8	6.0	16.8	8.2-14.7	80
O2 (%)	110	4	180	71-136	88

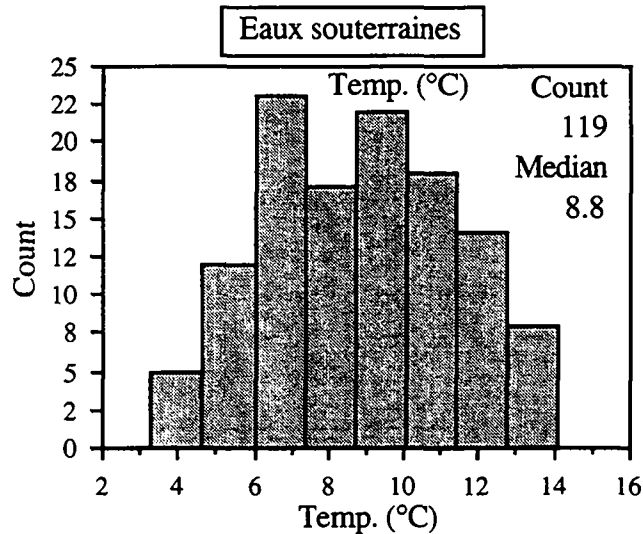
Figure 4.3. Histogrammes de l'oxygène dissous en mg/l et en pour cent de saturation dans les eaux souterraines

La température médiane rencontrée est de 8.8°C (fig. 4.4). Il est nécessaire de rappeler que la température, dans les aquifères du réseau, a été mesurée pendant la période estivale; c'est la raison pour laquelle cette mesure est à considérer comme le maximum dans le cycle d'une année hydrologique. Les sources sur les Alpes, qui ont un bassin versant en haute montagne (SAR, D1, ID4, ID5, ID3, SA1, SA2 et SA3), constituent une exception. Dans ces 8 cas, la température des eaux des sources pendant l'été n'est pas la plus élevée de l'année. La température minimale des 119 échantillons est de 3.3°C, mesurée à la source de Bunant (code FP1) sur le massif du Parmelan (région n° 3); la valeur maximale est de 14.1°C à la source Cossaux (code J5), située au pied du Jura près d'Yverdon (Suisse), et soumise à une légère influence géothermique. Les trois quarts des eaux rencontrées montrent une température comprise entre 6 et 12°C (voir histogramme et tableau ci-dessus).

Le choix de ne pas prendre des eaux thermales fait partie des décisions initiales du projet. Il provient principalement du fait que les eaux froides représentent la plus grande partie des ressources et aussi de ce que les eaux des systèmes géothermaux ont souvent une origine mixte, pas forcément liée à un seul type d'aquifère.

La variabilité de la température des eaux souterraines est très faible si l'on considère la taille du réseau des sources, qui comprend des lieux climatiquement très différents (du Jura français à la Grèce). L'homogénéité des températures dénote l'influence majeure des écoulements dans les petits drains des aquifères au cours de la période de basses eaux choisie pour l'échantillonnage. En effet les eaux à écoulement lent dans l'aquifère ont une température plus stable que les eaux

superficielles. En conclusion, cette homogénéité de la température prouve l'absence d'une influence majeure des eaux à transit rapide provenant de la surface, qui montrent forcément des variations thermiques plus importantes.

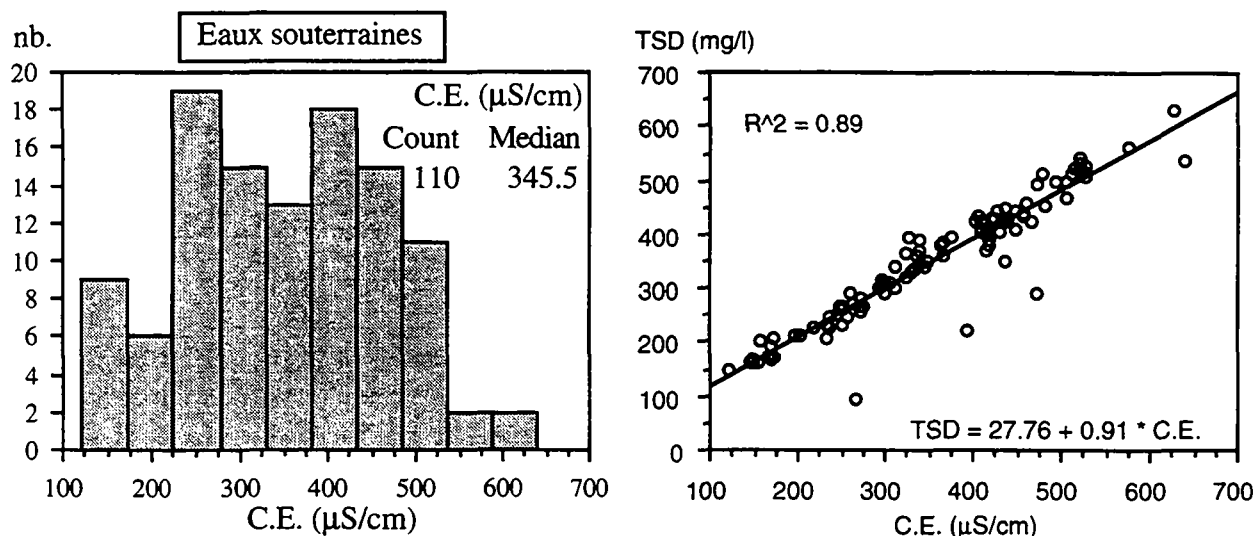


<i>Eaux souterraines</i>	<i>médiane</i>	<i>min.</i>	<i>max.</i>	<i>10e et 90e percentiles</i>	<i>nombre d'échantillons</i>
Temp. (°C)	8.8	3.3	14.1	5.4-12.4	119

Figure 4.4. Histogramme des mesures de température dans les eaux souterraines

La conductivité électrique des eaux souterraines du réseau d'observation est fortement corrélée avec la minéralisation totale (TSD), le coefficient de corrélation étant de 0.9 (figure 4.5). En effet la conduction électrique des eaux dans ce type d'aquifère se fait principalement par les ions Ca^{2+} et HCO_3^- (BAKALOWICZ, 1974).

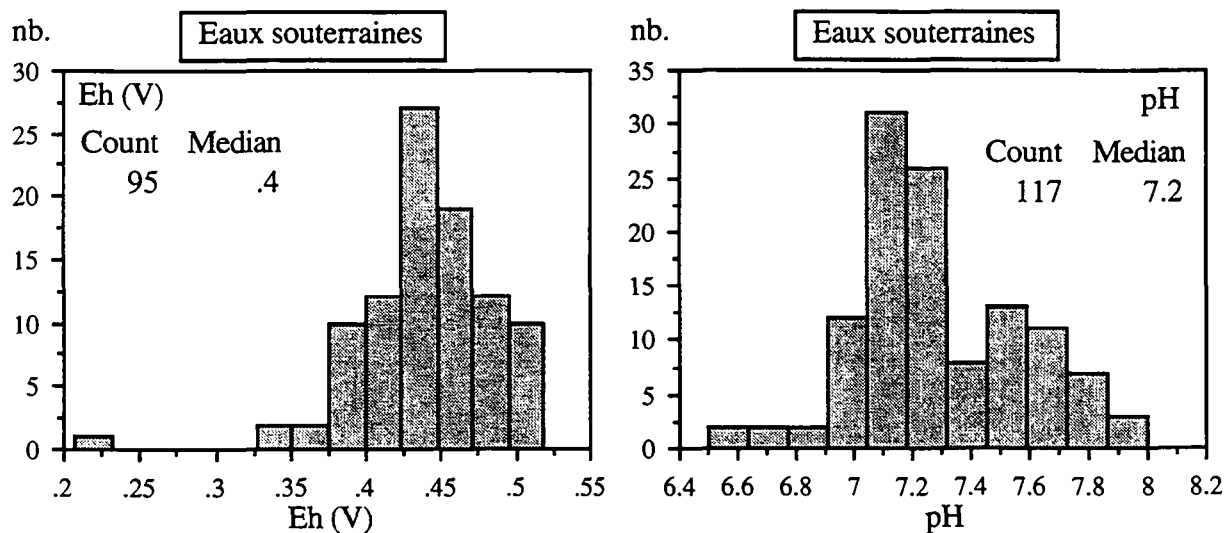
La gamme des valeurs observées est comprise entre 122 et 640 $\mu S/cm$, avec une valeur médiane de 345 $\mu S/cm$ (fig. 4.5.). La valeur minimale a été mesurée à la source Corpassa (code ID4) dans les Dolomites (région n° 7). Cette source draine un aquifère fissuré de haute montagne (à gradient élevé), composé de dolomies, roches généralement moins solubles que les calcaires (voir § 2.1.1.) appartenant à la formation de la Dolomia Principale (Trias supérieur). Cette situation géologique et hydrogéologique explique la faible minéralisation totale. La valeur maximale provient de la source Tilenet (code TIL1) dans le Jura suisse. Dans le même échantillon la haute conductivité électrique mesurée s'explique par la valeur élevée en chlorures et nitrates.



Eaux souterraines	médiane	min.	max.	10e et 90e percentiles	nombre d'échantillons
C.E. (µS/cm)	345.5	122	640	186-513	110

Figure 4.5 Histogramme de la conductivité électrique (C.E.) et corrélation avec le total des sels dissous (TSD) dans les eaux souterraines. R²: coefficient de corrélation.

Les histogrammes de la figure 4.6. présentent les mesures de Eh et pH des eaux souterraines. Les valeurs de Eh sont peu variables, sauf une exception à la source Kria (GI1) en Grèce près de Ioannina, qui montre un Eh de 0.21 Volt. Dans ce cas le point de prélèvement est un puits dans un karst couvert profond.



Eaux souterraines	médiane	min.	max.	10e et 90e percentiles	nombre d'échantillons
Eh (V)	0.44	0.21	0.52	0.38-0.50	95
pH	7.2	6.5	8.0	7.0-7.7	117

Figure 4.6. Histogrammes des mesures de Eh et pH dans les eaux souterraines

La courbe bimodale de l'histogramme de la figure 4.6. pour les valeurs de pH dégage deux groupes d'eaux. Le groupe le plus basique correspond aux eaux des karsts de plateau du Jura et de la région de Trieste, ainsi qu'aux karsts profonds des Apennins (l'aquifère du Calcare Massiccio et la source Rocchetta al Voltorno). Dans ces cas le pH élevé est accompagné par des pCO₂ également élevées, ce qui indique une dissolution de la calcite en système fermé - ou partiellement fermé - vers l'atmosphère (APPELO & POSTMA, 1993).

La figure 4.1. montre les valeurs de Eh et pH des échantillons des eaux souterraines, des lixiviats de roches et des précipitations atmosphériques. Le graphique montre clairement le caractère oxydant de tous les échantillons, quelle que soit leur origine, y compris pour les eaux souterraines.

La superposition des points des eaux avec ceux des lixiviats sur le graphique indique une bonne reproduction des conditions naturelles dans les essais de dissolution en laboratoire. La vitesse de dissolution des minéraux n'est toutefois pas apparente sur la figure. Pendant les essais de lixiviation, la vitesse de dissolution est plus élevée que dans l'aquifère; en effet, elle est réglée en laboratoire par le CO₂ ajouté artificiellement dans le milieu à une pression constante d'environ 0.5 atm.

Résumé

Les mesures de tous ces paramètres sur le terrain se sont révélées très utiles pour une description rapide des types d'eaux rencontrés. De plus, les valeurs des paramètres physico-chimiques des points du réseau d'observation permettent maintenant de caractériser d'une manière précise les types d'eaux sur lesquelles se base la typologie proposée.

D'une manière générale, l'étude de la typologie chimique des eaux des aquifères carbonatés porte sur des eaux froides riches en oxygène et oxydantes (valeurs médianes : T 8.8 °C, oxygène dissous 11.8 mg/l, Eh 0.4 V et pH 7.2).

4.3. LES IONS MAJEURS ET MINEURS

Les eaux des sources du réseau ont été classifiées selon la méthode proposée par JÄCKLI (1970) (voir annexe 3). Cette classification se base sur les concentrations des ions majeurs et mineurs en solution dans les eaux souterraines. La définition des classes se calcule en considérant le pour-cent de chaque ion par rapport au total des ions de même charge. La somme des cations doit donner 100%, de même pour les anions. Ce calcul est effectué sur des concentrations exprimées en milliéquivalents par litre (méq/l).

Une fois effectué le calcul des pourcentages, les types de Jäckli sont définis sur la base de la quantité de chaque ion dans l'eau. Selon ce principe les ions sont ordonnés, les anions suivant les cations, selon les critères suivants :

- Les ions qui représentent plus de 50% sont soulignés; ex. Ca;
- Les ions qui représentent entre 20% et 50% sont reportés sans être soulignés; ex. Mg;
- Les ions qui représentent entre 10% et 20% sont reportés entre parenthèses; ex. (SO₄);

- Les ions qui représentent moins de 10% ne sont pas pris en compte dans la classification.

<i>Types de Jäckli</i>	<i>Code</i>	<i>nb éch.</i>
<u>Ca-HCO₃</u>	A	49
<u>Ca-(Mg)-HCO₃</u>	A1	16
<u>Ca-HCO₃-(SO₄)</u>	A2	1
<u>Ca-(Mg)-HCO₃-(SO₄)</u>	A3	1
<u>Ca-Mg-HCO₃</u>	B	16
<u>Ca-(Mg)-HCO₃-SO₄</u>	C	11
<u>Ca-Mg-HCO₃-SO₄</u>	D	4
<u>Ca-(Mg)-SO₄-HCO₃</u>	E	2
<u>Ca-Mg-SO₄-HCO₃</u>	E1	2
<u>Ca-Mg-SO₄-HCO₃</u>	E2	1
<u>Ca-(Mg)-SO₄-HCO₃</u>	E3	1
<u>Ca-SO₄-HCO₃</u>	E4	1
<u>Ca-Na-(Mg)-HCO₃-(Cl)</u>	N	1
<u>Ca-Na-HCO₃-Cl-(SO₄)</u>	N1	1
<u>Ca-(Na)-HCO₃-(SO₄)</u>	N3	1
<u>Ca-(Mg)-(Na)-HCO₃-SO₄</u>	N4	2
<u>Ca-HCO₃-(Cl)</u>	CL	2

Tableau 4.1. *Faciès hydrochimiques selon la classification de Jäckli et codes correspondants pour les 112 échantillons d'eaux souterraines*

Selon cette classification, les 112 eaux du réseau d'observation forment 17 types de Jäckli différents, indiqués dans la table 4.1. Dans le même tableau, à chaque type de Jäckli ont été associés un code⁴ et le nombre des échantillons d'eau qui lui appartiennent.

La plus grande partie des types de Jäckli est définie par les concentrations des ions Ca²⁺, Mg²⁺, HCO₃⁻ et SO₄²⁻, qui sont par conséquent considérés comme des ions majeurs dans les eaux des aquifères carbonatés. Au contraire, les ions Na⁺, K⁺, Sr²⁺, Cl⁻, NO₃⁻ et le Si n'entrant pas, ou très rarement, dans la classification de Jäckli, sont pour cette raison considérés comme des ions mineurs dans les mêmes eaux. En particulier, le sodium et les chlorures montrent dans 9 échantillons des teneurs variant entre 10 et 50% et forment 7 types de Jäckli (N, N1, N2, N3, N4, N5 et CL). Le potassium, le strontium et les nitrates ne font en aucun cas partie de cette classification.

Dans tous les échantillons, le calcium apparaît comme le cation prépondérant, le magnésium et le sodium représentant dans certains cas entre 10 et 45%. Le potassium n'entre jamais dans la classification de Jäckli. Parmi les anions, les hydrogénocarbonates constituent plus que 50% des anions dans la quasi totalité des échantillons (105 cas sur 112); les 7 échantillons qui font

⁴ Le système de codage désigne par la lettre A les eaux "bicarbonatées-calciques", par les lettres C et E les "eaux sulfatées", B et D les "eaux magnésiennes" et N et CL des eaux qui contiennent du sodium et du chlore en quantité supérieure à 10%.

exception forment les types de Jäckli E, E1, E2, E3 et E4, qui sont en général caractérisés par des quantités élevées en sulfates et variables en magnésium.

Sur la base de ces considérations sur les ions majeurs peut être définie une typologie composée de trois sous-types d'eaux générés par des teneurs variables en Ca, HCO₃, SO₄ et Mg dans les différents aquifères. Ces trois sous-types sont les suivants (voir aussi la figure 4.7.) :

- Le premier sous-type est celui des eaux "bicarbonatées-calciques". Il comprend 60 échantillons (soit 54 % du total) et il est caractérisé par la prédominance des ions calcium et hydrogénocarbonates. Les types de Jäckli qui correspondent à ce sous-type sont A, A1, A2 et A3.
- Un deuxième sous-type, défini par des teneurs relativement élevées en sulfates, a été appelé "eaux sulfatées". Les points qui correspondent à ce sous-type sur le graphique proviennent des aquifères de Grandchamp et des Avants dans la région n° 4 et du "Calcare Massiccio" dans la région n° 11; ils correspondent aux types de Jäckli C, E, E1, E2, E3 et E4. Dans ces eaux les sulfates montrent une concentration moyenne de 100 mg/l.
- Le troisième sous-type d'eaux a été appelé "eaux magnésiennes" et les points correspondants figurent avec des triangles dans le graphique 4.7. Ces eaux proviennent d'endroits divers du réseau d'observation, et notamment des aquifères situés dans les Dolomites, en Italie. Les types de Jäckli correspondants sont le B et le D.

Parmi les eaux bicarbonatées calciques de la figure 4.7. existe une différence de l'état de saturation de la calcite. En particulier les eaux plus minéralisées sont aussi en équilibre avec ce minéral. La corrélation Ca-HCO₃ définit donc une tendance qui part d'une concentration théorique de 0 dans l'eau de pluie et augmente jusqu'à l'équilibre de la calcite, situé en haut à droite du graphique. Cette tendance détermine une agressivité différente de l'eau; elle est illustrée par deux cas extrêmes :

- la source de la Lizerne (D1) est l'exemple extrême de sous-saturation, où l'eau a une forte tendance à la dissolution, ce qui favorise le développement de la karstogenèse et de la perméabilité dans l'aquifère.
- Pour les eaux situées en haut à droite du graphique, qui sont proches de l'équilibre avec la calcite, la dissolution est négligeable et il existe une plus forte tendance à la précipitation dans les vides. Un tel cas est celui du système du Calcare Massiccio où trois niveaux cimentés dans l'aquifère déterminent une diminution de la perméabilité et génèrent des systèmes d'écoulement séparés (ARRÀ et al., 1994) (voir aussi § 5.11).

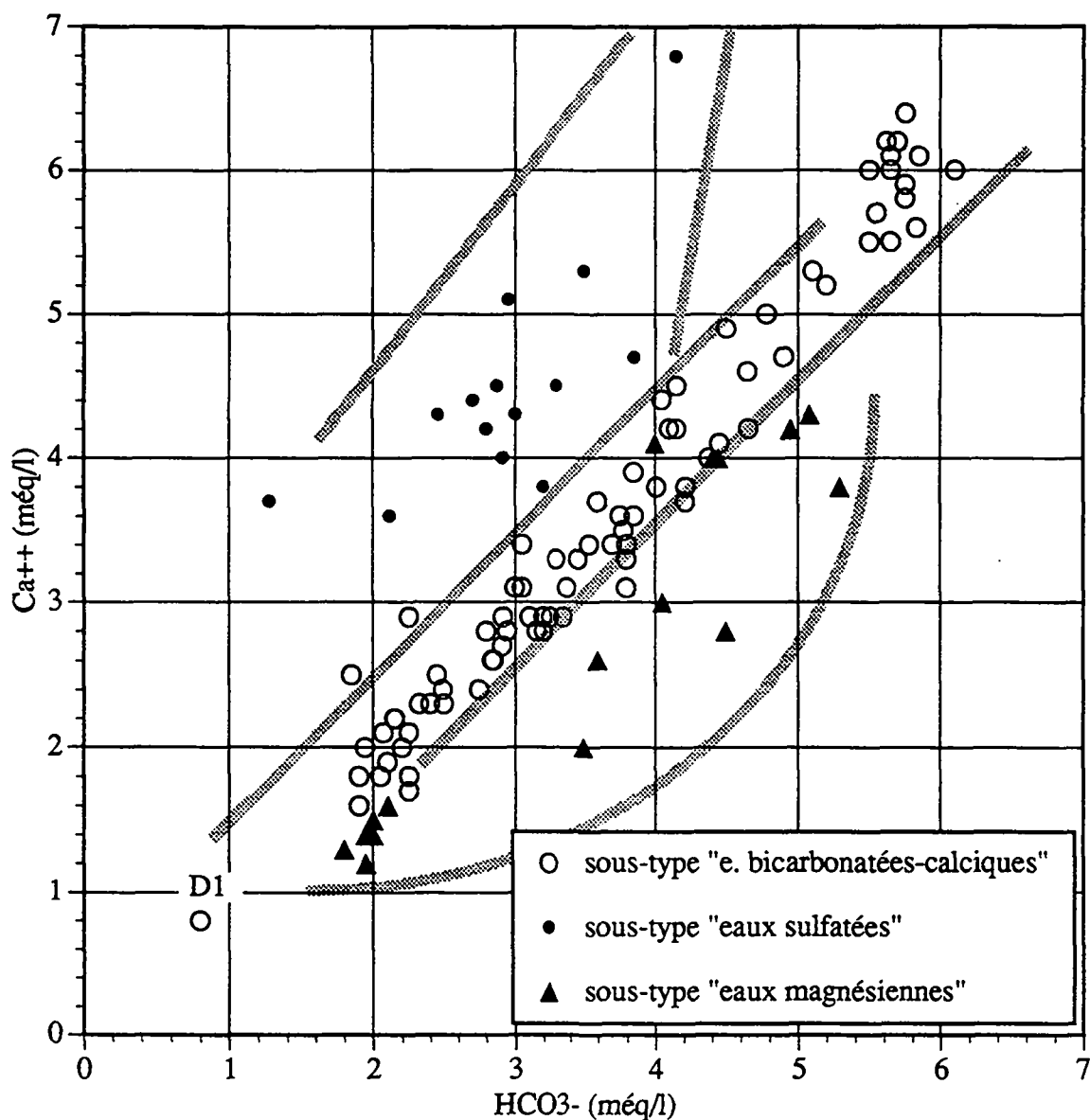


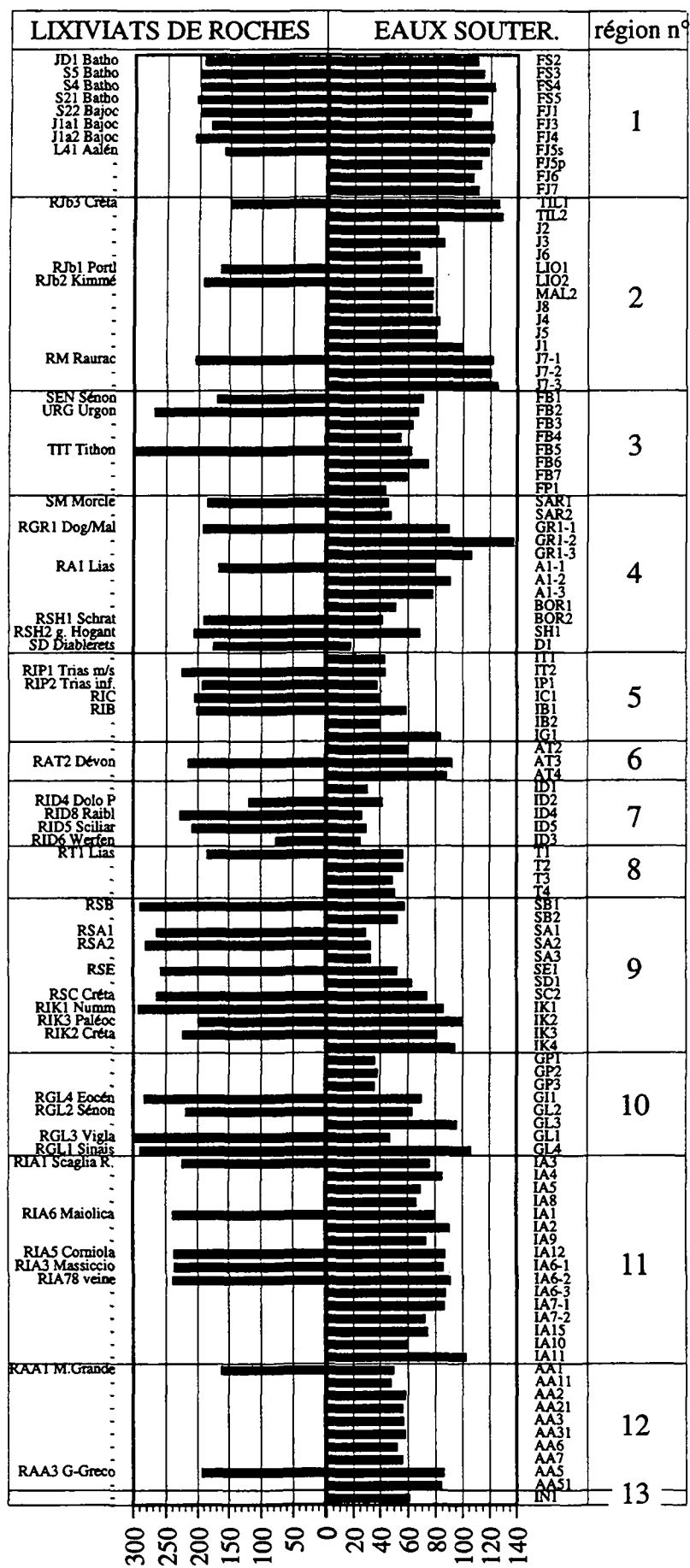
Figure 4.7. Relation entre le calcium et les hydrogénocarbonates dans les eaux souterraines. Les lignes tramées séparent les trois sous-types d'eaux.

4.3.1. Le calcium et le magnésium

Lixiviation des roches

Dans les lixiviats les teneurs en Ca ont un coefficient de corrélation de 0.98 avec le TSD et de 0.97 avec les teneurs en hydrogénocarbonates, ce qui montre clairement que le minéral dissous en plus grande quantité dans cet essai est la calcite. Sur 50 lixiviats la médiane des concentrations est de 204.4 mg/l (fig. 4.8.).

A l'exception de deux échantillons, le magnésium est toujours présent dans les lixiviats analysés, avec une concentration médiane de 2 mg/l.

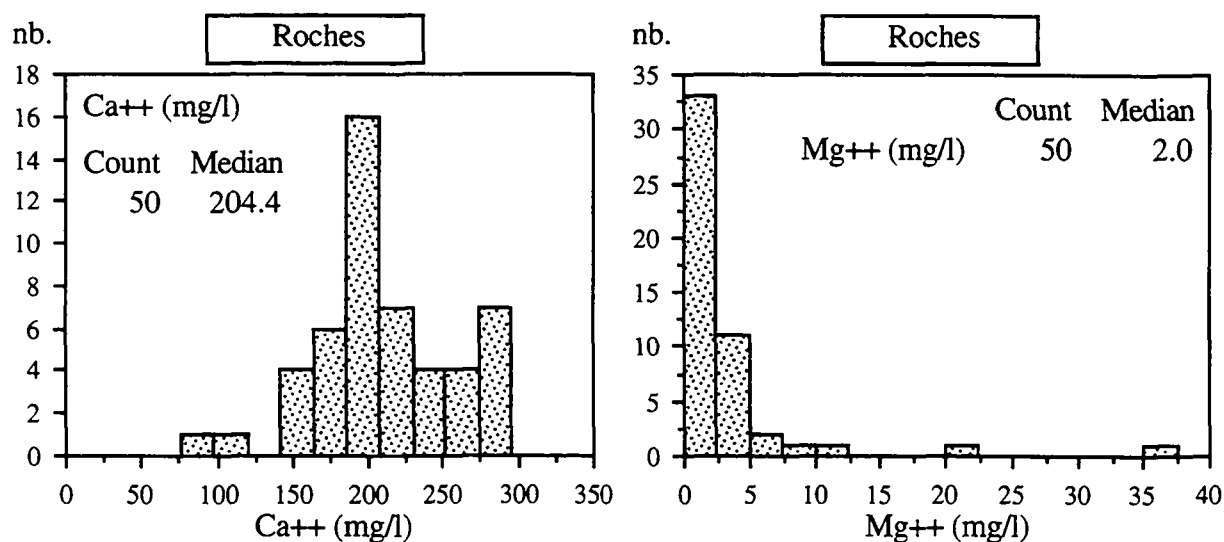


■ Ca++
(mg/l)

n°	Nom de la région
1	Jura français
2	Jura suisse
3	Bauges, Parmelan
4	Alpes suisses
5	Alpes maritimes
6	Tanneben
7	Dolomites
8	Tessin
9	Slovénie
10	Grèce du NW
11	Burano
12	Marsica orientale
13	Alburni

Figure 4.9. Variabilité spatiale du calcium dans les lixiviate de roches et dans les eaux souterraines.

Les deux échantillons qui se distinguent par des teneurs basses en calcium proviennent des Dolomites (région n°7) et sont constitués de marne calcaro-dolomitique du Werfénien RID6 et de dolomie RID4. Les deux montrent parallèlement les valeurs les plus élevées en Mg, ce qui est caractéristique d'une mise en solution de la dolomite. De plus, dans les deux cas, les hydrogénocarbonates ont une concentration basse. Cette circonstance provient de la faible réactivité de la dolomite par rapport à la calcite (voir tabl. 2.2.).



Lixiviats de roches	médiane	min.	max.	10e et 90e percentiles	nombre d'échantillons
Ca (mg/l)	204.4	75.7	295.6	161.9-284.9	50
Mg (mg/l)	2.0	0	36.7	0.15-5.8	50

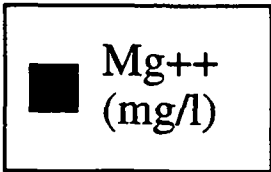
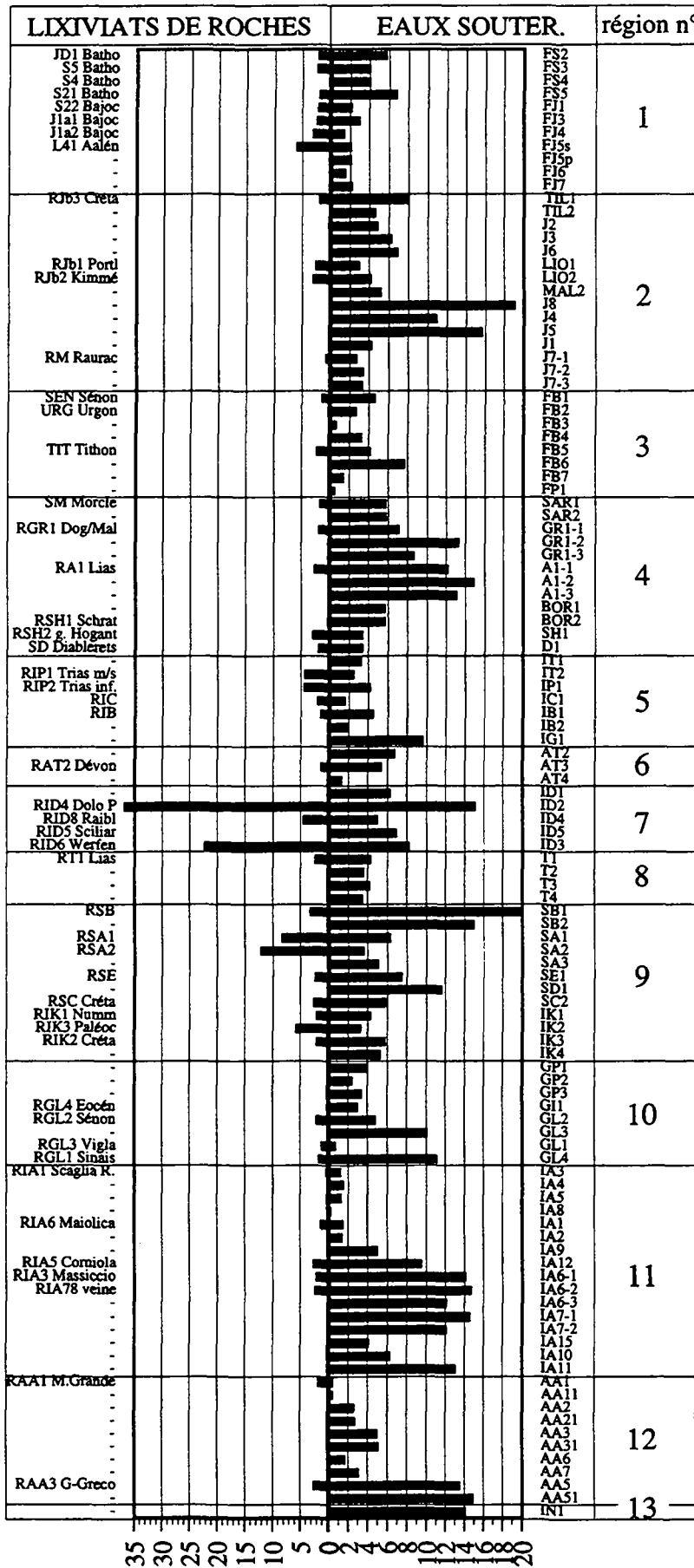
Figure 4.8. Histogramme des mesures de calcium et de magnésium dans les lixiviats des roches

Eaux souterraines

Dans les eaux, les teneurs en calcium sont très variables, passant de 20 à 140 mg/l. Les concentrations en magnésium varient également, montrant deux ordres de grandeur dans la totalité des échantillons, passant de 0.1 à 20 mg/l (fig. 4.9, 4.10 et 4.11). Comme le montre la figure 4.7., le calcium est corrélé avec les hydrogénocarbonates dans la majorité des échantillons, ce qui caractérise une dissolution de la calcite. Les autres deux groupes se distinguent dans la figure par un apport de sulfates et de magnésium en solution, ce qui témoigne de la dissolution du gypse et de la dolomite dans l'aquifère comme source du calcium.

Les eaux qui contiennent les valeurs les plus basses en Ca proviennent des régions 4, 7, 9 et 10 (voir figure 4.9.). Toutes ces eaux se distinguent aussi par les indices de stabilité de la calcite les plus négatifs. Dans ces cas des raisons pétrographiques et hydrodynamiques expliquent les teneurs basses :

- dissolution de dolomie : dans les Dolomites (région n°7), les sources ID1, ID2, ID3, ID4, ID5 montrent des teneurs basses en calcium et plus élevées que la médiane pour le magnésium. La présence de dolomie dans l'aquifère est révélée par des observations sur le

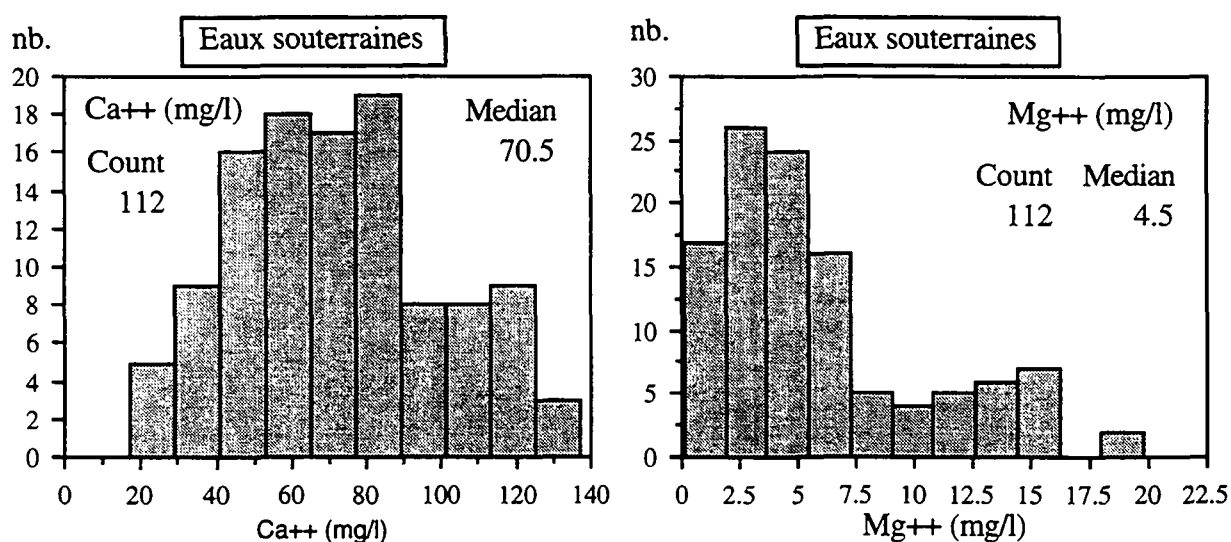


n°	Nom de la région
1	Jura français
2	Jura suisse
3	Bauges, Parmelan
4	Alpes suisses
5	Alpes maritimes
6	Tanneben
7	Dolomites
8	Tessin
9	Slovénie
10	Grèce du NW
11	Burano
12	Marsica orientale
13	Alburni

Figure 4.11. Variabilité spatiale du magnésium dans les lixiviats de roches et dans les eaux souterraines.

terrain (LEONARDI, 1968b) et confirmée par les lixiviats (fig. 4.9.). Par ailleurs, la minéralisation totale des eaux de ces aquifères est inférieure à celle des autres, ce qui indique encore une fois l'abondance de ce minéral, qui se solubilise moins rapidement que la calcite (voir tabl. 2.2.).

- transit rapide de l'eau dans l'aquifère : les autres exemples de teneurs basses en calcium proviennent des sources en massifs de haute montagne et à débit important où le transit trop rapide des eaux n'a pas favorisé une bonne interaction avec la roche. C'est le cas de la source de la Lizerne (D1) dans le massif des Diablerets, des sources dans la formation du Dachstein en Slovénie (SA1, SA2, SA3) et des trois sources sur le Pinde en Grèce (GP1, GP2, GP3).

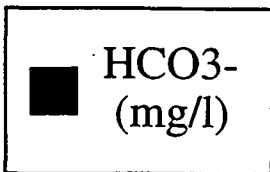
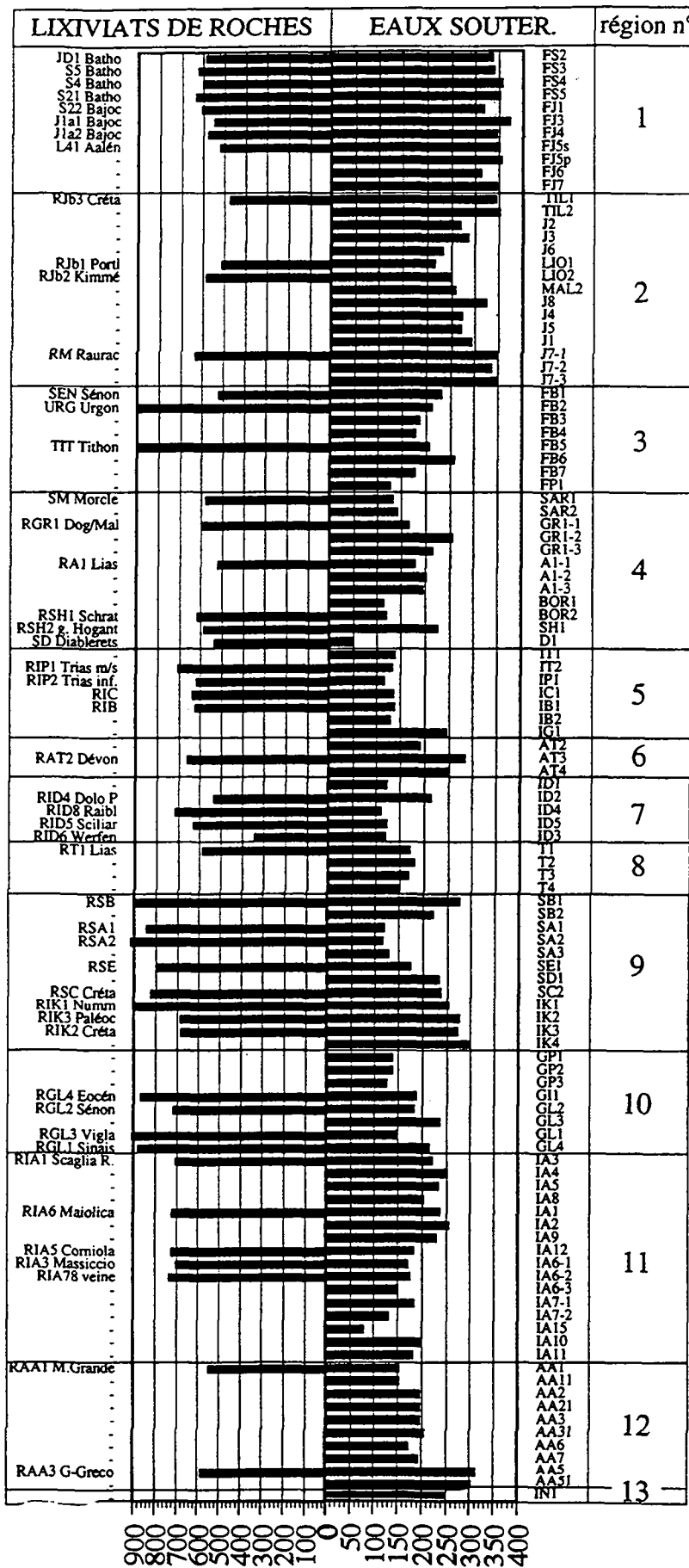


<i>Eaux souterraines</i>	<i>médiane</i>	<i>min.</i>	<i>max.</i>	<i>10e et 90e percentiles</i>	<i>nombre d'échantillons</i>
Ca (mg/l)	70.5	17.0	137.0	36.9-114.5	112
Mg (mg/l)	4.5	0.1	19.8	1.3-13.6	112

Figure 4.10. Histogramme des mesures de calcium et magnésium dans les eaux souterraines

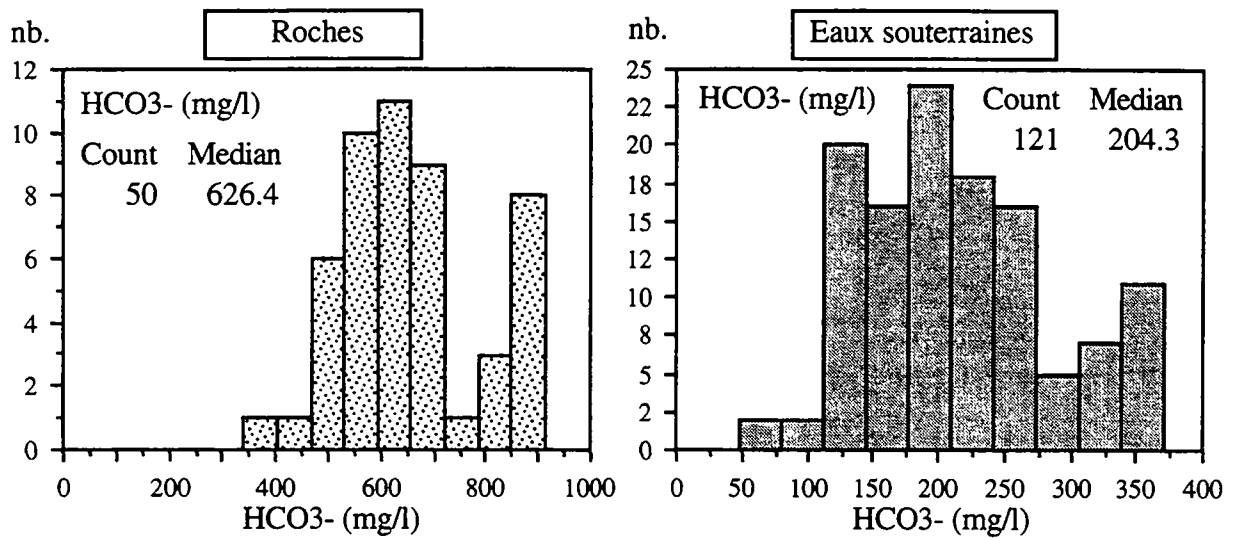
4.3.2. Les hydrogénocarbonates

La courbe d'interpolation des histogrammes des hydrogénocarbonates dans les lixiviats et dans les roches est bimodale (fig. 4.12.). Le groupe d'eaux souterraines à concentrations élevées (entre 300 et 370 mg de HCO_3^-/l) correspond aux aquifères avec bassin versant sur plateau. Les exemples sont le Jura français de la région n° 1 et la grotte de Milandre (points J71, -2, -3) dans la région n° 2 (voir figure 4.13). Les valeurs élevées des hydrogénocarbonates correspondent dans ces cas à des valeurs également élevées de calcium et de la minéralisation totale. Ce phénomène s'explique par l'abondance de CO_2 , produit par les plantes dans ces bassins versants de plateau, CO_2 qui se dissout dans les eaux et les rend plus agressives à l'égard de la calcite. Cette influence du CO_2 ressort encore plus clairement de l'étude de la teneur en ^{13}C des eaux, présentée dans le paragraphe 4.6.



n°	Nom de la région
1	Jura français
2	Jura suisse
3	Bauges, Parmelan
4	Alpes suisses
5	Alpes maritimes
6	Tanneben
7	Dolomites
8	Tessin
9	Slovénie
10	Grèce du NW
11	Burano
12	Marsica orientale
13	Alburni

Figure 4.13. Variabilité spatiale des hydrogènes carbonates dans les lixiviate de roches et dans les eaux souterraines.



HCO_3 (mg/l)	médiane	min.	max.	10e et 90e percentiles	nombre d'échantillons
Lixiviats	626.4	340.6	913.6	517.8-890.4	50
Eaux souterraines	204.3	48.8	373.1	125.8-336.7	121

Figure 4.12. Histogrammes des concentrations des hydrogénocarbonates dans les lixiviats des roches et dans les eaux souterraines.

Les concentrations les plus basses dans les eaux (concentrations inférieures à 150 mg de HCO_3^-/l) proviennent soit des aquifères dolomitiques, soit des aquifères au bassin versant situé en altitude, sans influence de sols. Les exemples du premier type sont les sources de la région n° 7 des Dolomites. Dans le deuxième type se trouvent les trois sources du Pinde en Grèce (GP1, GP2, GP3), la source de la Lizerne (D1) aux Diablerets, de la Sarve (SAR) dans la nappe de Morcles ou encore la source du Bunant (FP1) dans le Parmelan.

4.3.3. Les sulfates

Généralités

La présence du ion SO_4^{2-} dans les eaux souterraines naturelles (sans contaminations humaines) peut avoir deux origines qui sont la dissolution des sulfates et l'oxydation des sulfures. La dissolution des sulfates est caractéristique des aquifères en roches évaporitiques (qui contiennent du gypse, de l'anhydrite et d'autres types de sulfates), l'oxydation des sulfures par contre est typique des roches riches en pyrite, où des minéralisations secondaires peuvent se produire dans les diaclases. Dans les aquifères étudiés, les deux origines existent potentiellement.

Précipitations atmosphériques

La teneur moyenne en sulfates des pluies en Suisse est de 4.8 mg/l (ZOBRIST & STUMM, 1979). Dans les Apennins, dans la région des Marches (station d'Urbino) la valeur moyenne est de 2.6 mg/l (PROV. PESARO-URBINO, 1990). Des concentrations élevées en SO_4^{2-} , accompagnées par des teneurs également élevées en NO_3^- , sont présentes dans les pluies près des grandes villes industrielles d'Europe (APPELO & POSTMA, 1993). Dans ces cas la combustion d'huiles fossiles est à l'origine de l'introduction dans l'atmosphère de SO_2 et NO_x . Ces particules sont ensuite oxydées et transformées en acides (H_2SO_4 et HNO_3), en solution dans la pluie.

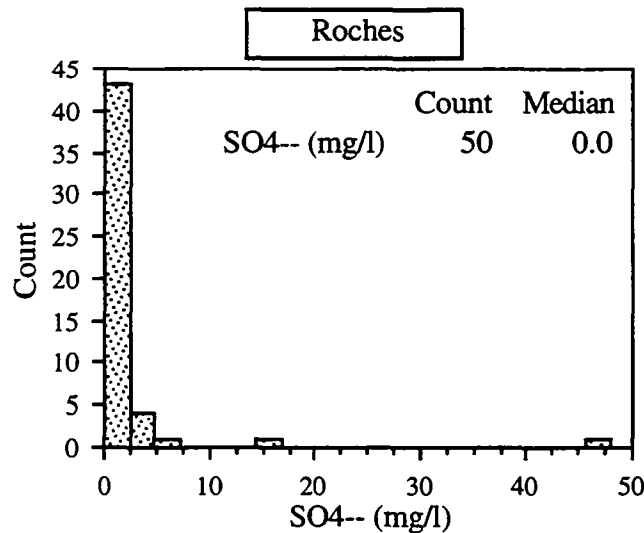
Sols

Dans les eaux prélevées à la base des sols étudiés par ATTEIA (1992), les concentrations en SO_4^{2-} sont comparables à celles détectées dans les pluies (moyenne 0.9 mg/l).

Lixiviation des roches

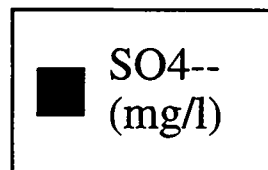
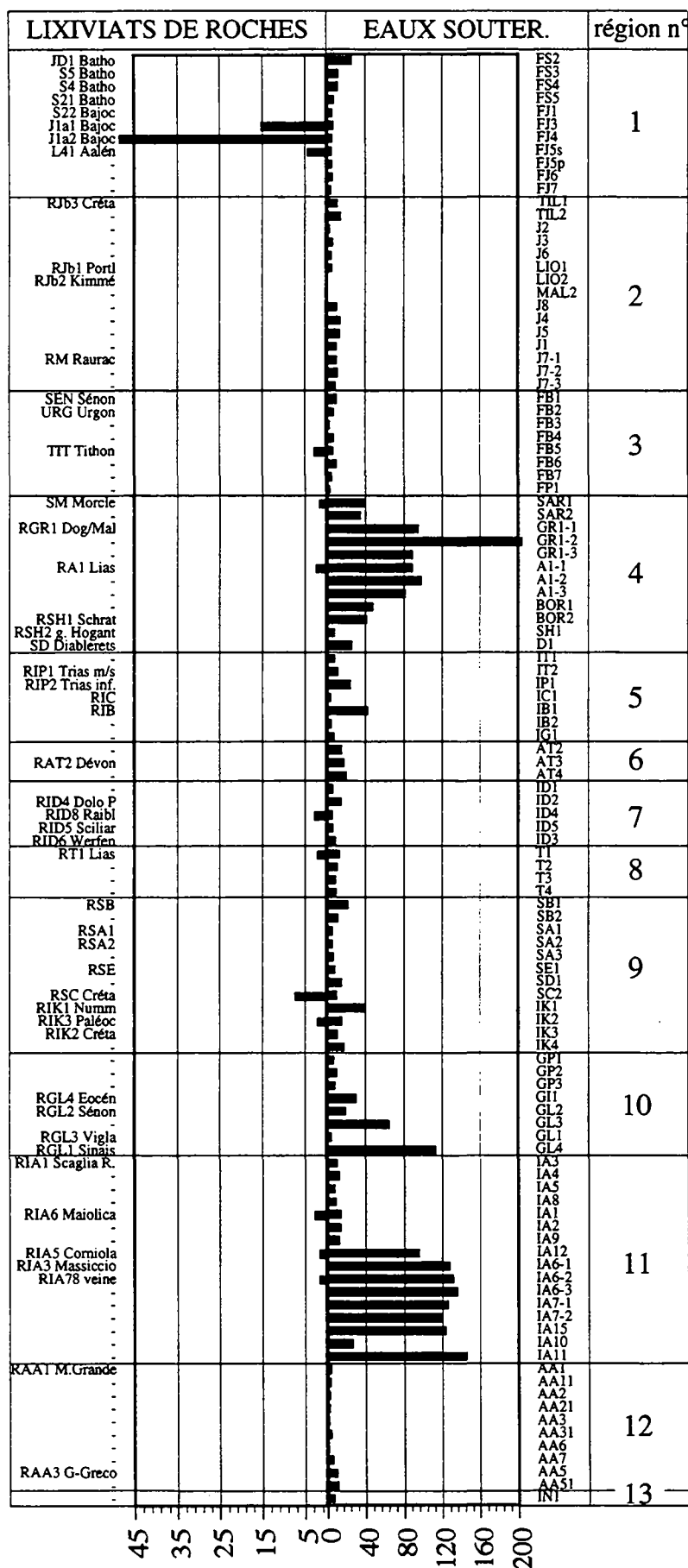
Sur 50 échantillons de roches analysés, 37 échantillons ne contiennent pas de sulfates. Parmi les roches restantes, 9 échantillons montrent des teneurs comprises entre 0 et 4 mg/l et 2 échantillons des calcaires du Bajocien et de l'Aalénien du Jura français montrent des teneurs de 15 et 48 mg/l. Dans ces deux derniers échantillons, des valeurs supérieures à la moyenne ont été aussi détectées pour d'autres éléments. En ordre de concentration décroissante ces éléments sont les suivants:

Fe, Mn, Al, U, Si, Na, Li, Ni, Sr, Ti et K.



Lixiviats de roches	médiane	min.	max.	10e et 90e percentiles	nombre d'échantillons
SO4 (mg/l)	0	0	48.1	0-2.6	50

Figure 4.14. Statistique descriptive des concentrations des sulfates dans les lixiviats des roches

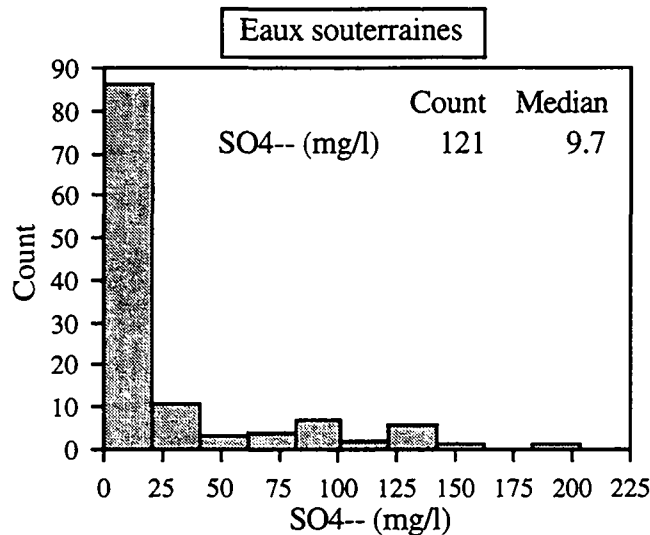


n°	Nom de la région
1	Jura français
2	Jura suisse
3	Bauges, Parmelan
4	Alpes suisses
5	Alpes maritimes
6	Tanneben
7	Dolomites
8	Tessin
9	Slovénie
10	Grèce du NW
11	Burano
12	Marsica orientale
13	Alburni

Figure 4.16. Variabilité spatiale des sulfates dans les lixiviats de roches et dans les eaux souterraines.

Eaux souterraines

La valeur médiane des sulfates dans les eaux souterraines est de 9.7 mg/l. 80% des échantillons montrent des teneurs comprises entre 2.5 et 94.7 mg/l. Les teneurs plus élevées que 40 mg/l proviennent de 5 aquifères situés dans les régions n° 4, 5, 10 et 11 (voir fig. 4.16.). Seuls trois échantillons ont montré une concentration en sulfates inférieure à la limite de détection (2 mg/l).



Eaux souterraines	médiane	min.	max.	10e et 90e percentiles	nombre d'échantillons
SO4 (mg/l)	9.7	0	203.3	2.5-94.7	121

Figure 4.15. Statistique descriptive des concentrations des sulfates dans les eaux souterraines

La figure 4.7. a déjà montré le rapport existant entre les concentrations en sulfates et celles des ions majeurs calcium et hydrogénocarbonates dans les eaux du réseau. Un rapport entre les sulfates et les éléments en trace baryum, strontium et lithium semble exister aussi dans les eaux souterraines. Les rapports entre ces éléments sont de deux types :

- Le baryum montre une forte variabilité de concentration dans les eaux pauvres en sulfates et une concentration de plus en plus faible dans les eaux de plus en plus riches en sulfates (voir fig. 6.1. dans le chapitre 6).
- Le strontium et le lithium montrent une variabilité aléatoire des concentrations dans les eaux pauvres en sulfates et une corrélation directe avec les sulfates dans les eaux qui contiennent plus de 50 mg/l de sulfates. Parmi ces deux éléments le strontium montre une corrélation plus nette que le lithium avec les sulfates (voir fig. 6.2. dans le chapitre 6).

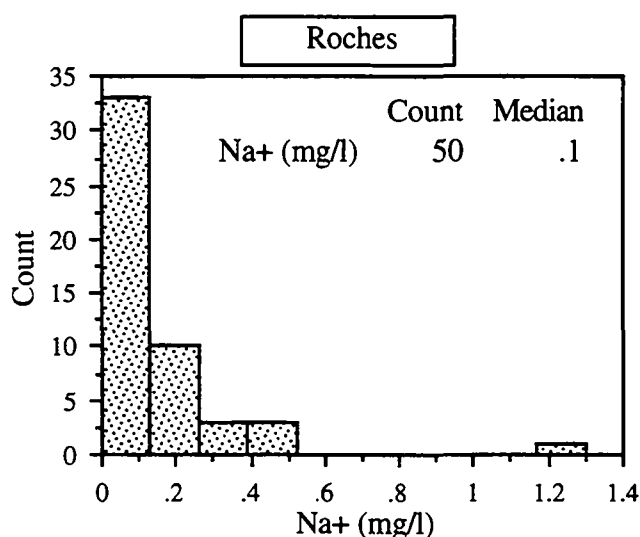
Ces deux points sont discutés plus en détail dans le chapitre 6. Dans ce chapitre, afin de mieux mettre en évidence les corrélations Ba, Sr, Li avec SO_4^{2-} , les graphiques présentés intègrent nos analyses et celles des eaux des aquifères évaporitiques étudiées dans le cadre du projet AQUITYP par MANDIA (1991). Les eaux des aquifères évaporitiques montrent une plus large gamme de concentrations en sulfates par rapport à celle des eaux des aquifères carbonatés.

4.3.4. Le sodium et les chlorures

De nombreuses études sur la composition chimique des précipitations ont montré qu'il existe une relation entre la distance à la mer et la teneur en chlorures dans les pluies. Un exemple provenant de Hollande montre une carte des isovaleurs des concentrations en chlorures dans les pluies où est mise en évidence une diminution des chlorures de 10 fois à une distance de 150 km de la côte (APPELO & POSTMA, 1993). Dans les pluies des stations du Jura, la teneur médiane en chlorures est de 0.8 mg/l, dans les Alpes et les Préalpes, elle est de 0.4 mg/l (ATTEIA, 1992). En moyenne, sur toute la Suisse, la concentration des chlorures dans la pluie est de 1 mg/l (ZOBRIST & STUMM, 1979). Sur les Apennins, à la station d'Urbino dans la région n° 11, la valeur moyenne de chlorures dans les pluies est de 2.2 mg/l.

Lixiviation des roches

Sur 50 échantillons de roches analysés, 11 échantillons ne contiennent pas de sodium en concentration supérieure à la limite de détection de 0.2 mg/l.



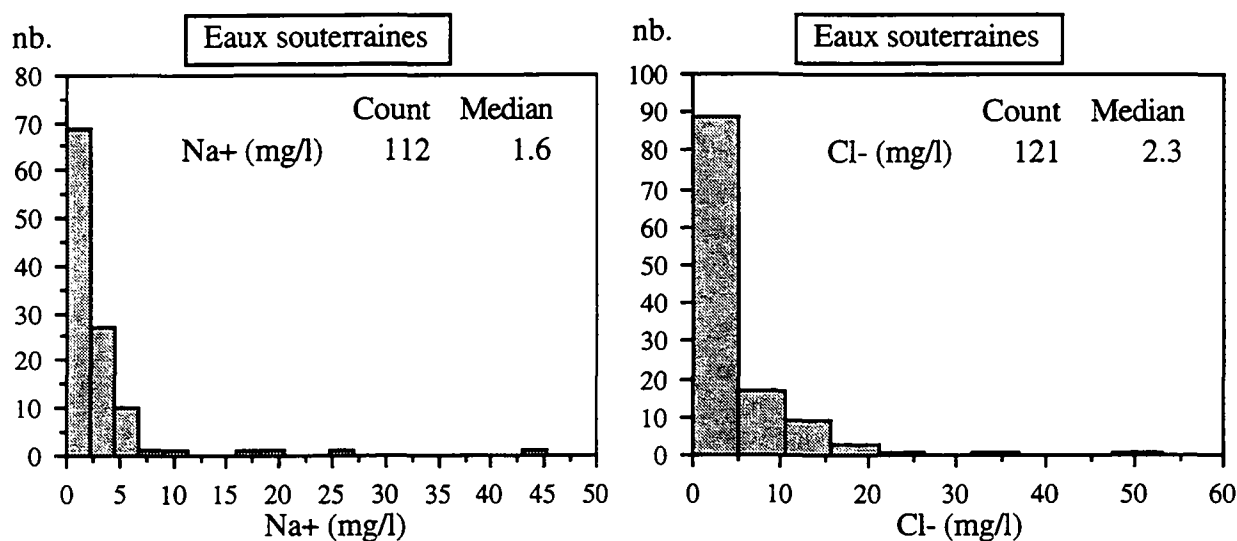
Lixiviats de roches	médiane	min.	max.	10e et 90e percentiles	nombre d'échantillons
Na (mg/l)	0.1	0	1.3	0-0.3	50

Figure 4.17. Statistique descriptive des concentrations en sodium dans les lixiviats des roches

Les chlorures ne sont jamais présents dans les lixiviats des calcaires. Sur un total de 50 échantillons, 36 ne présentent pas de chlorures. Dans 7 échantillons, des teneurs comprises entre 0.2 et 1.5 mg/l ont été détectées, valeurs qui sont comparables à la teneur en chlorures de l'échantillon de contrôle (1.3 mg/l). Dans ce blanc, le CO₂ a barboté uniquement dans de l'eau déionisée, sans roche broyée, pendant une durée identique à celle utilisée pour les lixiviats. Les 1.3 mg/l de chlorures détectés dans cet échantillon proviennent donc du laboratoire.

Eaux souterraines

Dans deux analyses la concentration en sodium est inférieure à 0.2 mg/l. Dans les cas restants, cet élément montre des concentrations peu variables autour de la médiane (1.6 mg/l). Pour la série d'analyses des chlorures, 5 échantillons sont inférieurs à la limite de détection. 80% des concentrations se situent entre 0.4 et 11.5 mg/l et la médiane est de 2.3 mg/l.

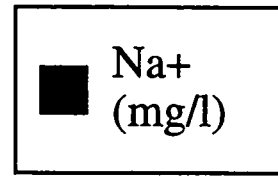
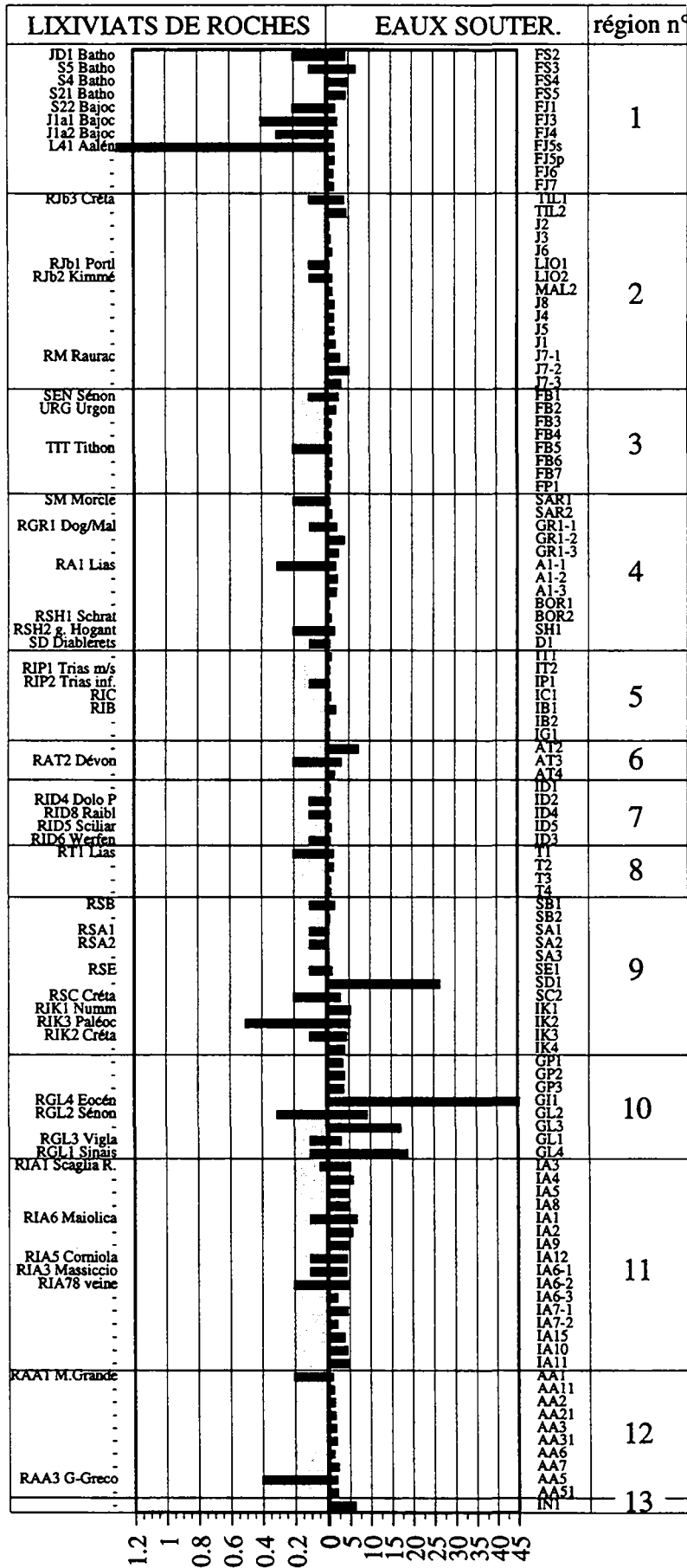


Eaux souterraines	médiane	min.	max.	10e et 90e percentiles	nombre d'échantillons
Na (mg/l)	1.6	0	45.2	0.3-5.3	112
Cl- (mg/l)	2.3	0	52.9	0.4-11.5	112

Figure 4.19 Statistique descriptive des concentrations en sodium et chlorures dans les eaux souterraines

Quatre anomalies élevées en Na et Cl sont représentées par les points SD1, GI1, GL3, GL4 dans les régions 9 et 10 (fig. 4.21.). Ces 4 points d'eau se distinguent aussi des autres par des concentrations élevées en brome. Cette association d'éléments et le rapport Na/Cl proche de 1 indiquent une origine marine de ces ions.

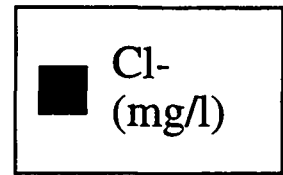
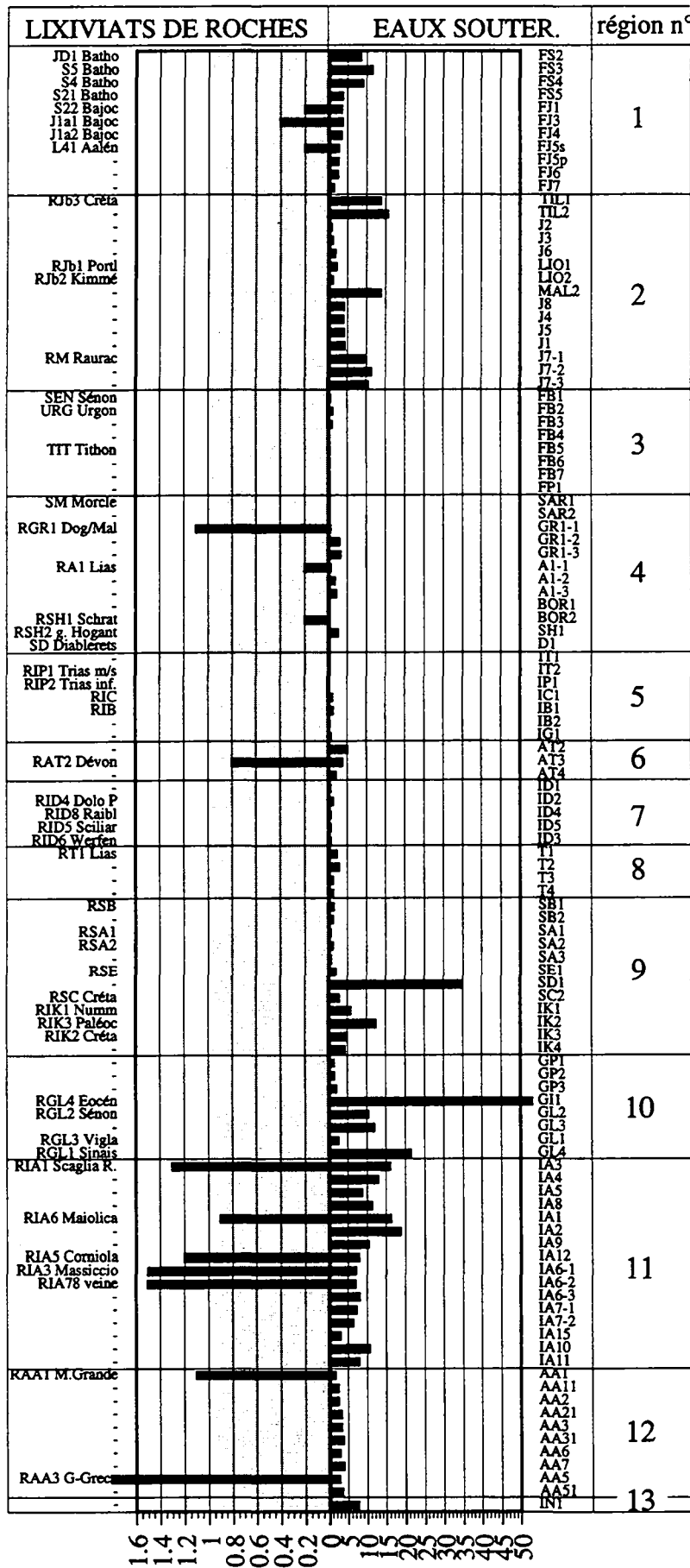
Le rapport Na/Cl est montré par la figure 4.21. où sont indiquées par des triangles les eaux des régions les plus proches de la mer. Sur la figure est reporté le rapport 1/1, typique de l'eau de mer. Les régions distantes de moins de 30 km de la mer montrent les teneurs les plus élevées, ce qui renforce l'hypothèse d'une origine marine de ces éléments dans les eaux souterraines.



n°	Nom de la région
1	Jura français
2	Jura suisse
3	Bauges, Parmelan
4	Alpes suisses
5	Alpes maritimes
6	Tanneben
7	Dolomites
8	Tessin
9	Slovénie
10	Grèce du NW
11	Burano
12	Marsica orientale
13	Alburni

Zone des valeurs inférieures à la limite de détection

Figure 4.18. Variabilité spatiale du sodium dans les lixiviats de roches et dans les eaux souterraines.



n°	Nom de la région
1	Jura français
2	Jura suisse
3	Bauges, Parmelan
4	Alpes suisses
5	Alpes maritimes
6	Tanneben
7	Dolomites
8	Tessin
9	Slovénie
10	Grèce du NW
11	Burano
12	Marsica orientale
13	Alburni

Zone des valeurs inférieures à la limite de détection

Figure 4.20. Variabilité spatiale du chlorures dans les lixiviats de roches et dans les eaux souterraines.

D'après KOLODIJNAIA (1964), sur les littoraux de la Méditerranée, et notamment en Grèce d'où proviennent les points GI1, GL3, GL4, il tomberait plus de 80 t/km²/an de sels marins (dont NaCl). Cette quantité diminue rapidement quand on s'éloigne de la mer en direction de l'intérieur du continent, en particulier sur les dix premiers kilomètres.

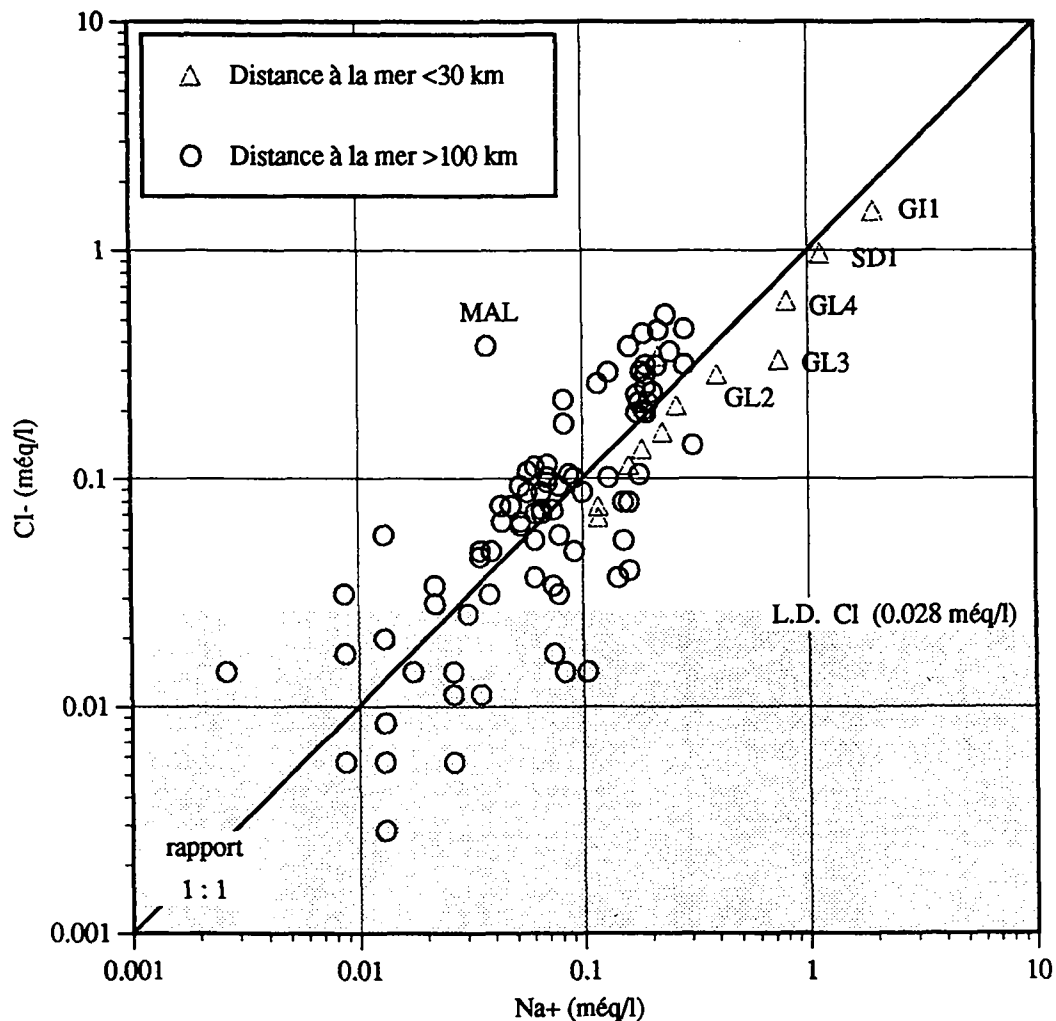


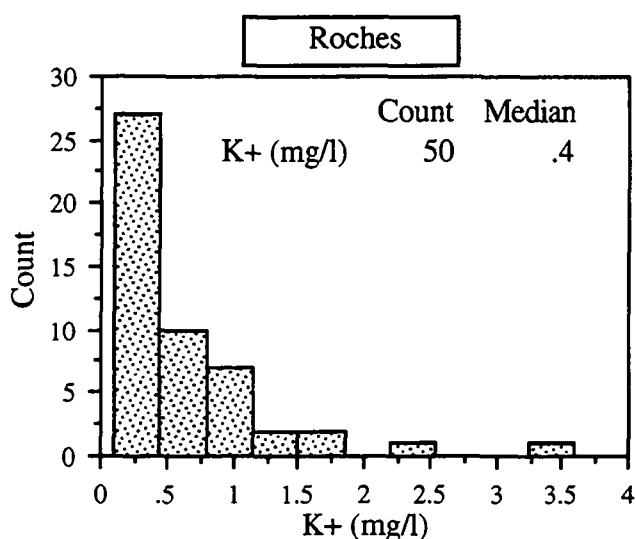
Figure 4.21. Diagramme sodium et chlorures dans les eaux souterraines

En conclusion ces deux ions sont d'origine marine et sont introduits dans l'aquifère par les précipitations. Le faible surplus en sodium qui apparaît dans le graphique indique toutefois une deuxième origine pour cet élément, sûrement liée aux argiles présents dans la roche aquifère. Cette deuxième origine est toutefois minimale par rapport à l'origine marine, car l'hydrolyse des silicates a une cinétique très lente.

4.3.5. Le potassium

Lixiviation des roches

Cet élément est toujours présent dans les roches carbonatées, et il montre dans 80% des lixiviats des teneurs qui varient entre 0.2 et 1.3 mg/l. Les anomalies élevées se retrouvent dans des faciès plus pélitiques. Deux exemples sont le calcaire marneux de l'Aalénien dans le Jura français (L41) et le calcaire marneux du Crétacé de l'aquifère de Rijana en Slovénie (RSC).



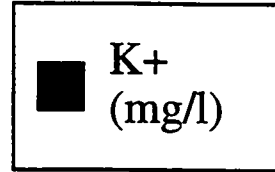
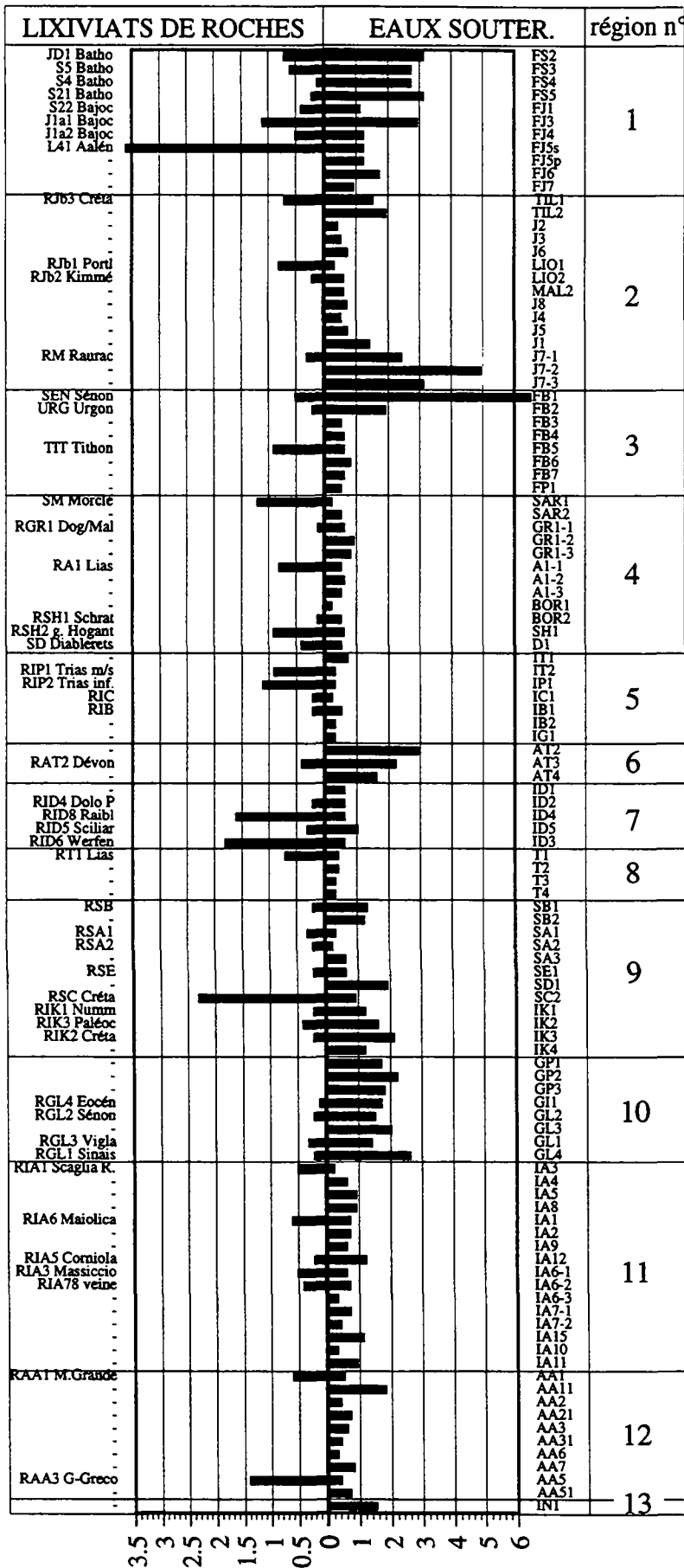
Lixiviats de roches	médiane	min.	max.	10e et 90e percentiles	nombre d'échantillons
K (mg/l)	0.4	0.1	3.6	0.2-1.3	50

Figure 4.22. Statistique descriptive des concentrations en potassium dans les lixiviats des roches

Eaux souterraines

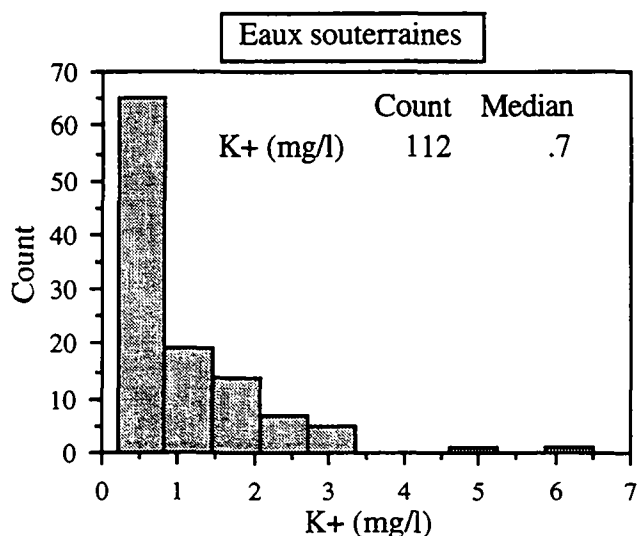
Dans les eaux 80 % des teneurs en potassium est compris entre 0.3 et 2.3 mg/l. L'histogramme de cet élément montre une distribution log-normale avec un maximum autour de 0.5 mg/l. 10% des valeurs les plus élevées se distribue entre 2.3 et 6.5 mg/l. Ces échantillons proviennent du Jura français, de la grotte de Milandre dans le Jura suisse, du massif de Tanneben en Autriche et de Grèce. Dans ces cas, il existe généralement une correspondance avec des teneurs élevées dans les lixiviats, sauf pour le cas des aquifères de Grèce.

La valeur extrême de 6.5 mg/l se trouve dans la source de la Rave (FB1) dans le Massif des Bauges. Dans cet échantillon, le potassium est également accompagné par des valeurs élevées en Ti, Pb, Rb, Cr, Mn, Cu et Zn. Cette source sort dans des dépôts quaternaires d'origine fluviatile et glaciaire et est alimentée par l'aquifère du Tithonique (NICOUD, 1973). Dans cette eau la teneur en nitrates est faible (2.6 mg/l). En conclusion, cette anomalie de 6.5 mg/l est à attribuer à des apports par les sédiments quaternaires, probablement par l'altération de feldspaths potassiques et des micas.



n°	Nom de la région
1	Jura français
2	Jura suisse
3	Bauges, Parmelan
4	Alpes suisses
5	Alpes maritimes
6	Tanneben
7	Dolomites
8	Tessin
9	Slovénie
10	Grèce du NW
11	Burano
12	Marsica orientale
13	Alburni

Figure 4.23. Variabilité spatiale du potassium dans les lixiviats de roches et dans les eaux souterraines.



<i>Eaux souterraines</i>	<i>médiane</i>	<i>min.</i>	<i>max.</i>	<i>10e et 90e percentiles</i>	<i>nombre d'échantillons</i>
K (mg/l)	0.7	0.2	6.5	0.3-2.3	112

Figure 4.24. Statistique descriptive des concentrations en potassium dans les eaux souterraines

4.3.6. Le strontium

Généralités

Cet élément est typique des eaux des aquifères évaporitiques (MANDIA, 1991). En effet le strontium se trouve comme constituant primaire dans le gypse et les anhydrites et il peut se trouver aussi sous forme de célestine (BaSO₄) de néoformation dans les conduits gypseux des karsts évaporitiques (MANDIA, 1991). Dans les roches carbonatées, il est aussi présent comme vicariant du Ca dans la calcite (voir tabl. 2.2.).

Comme tous les autres éléments alcalino-terreux, le strontium en solution dans les eaux se trouve toujours sous forme cationique Sr²⁺.

Précipitations atmosphériques

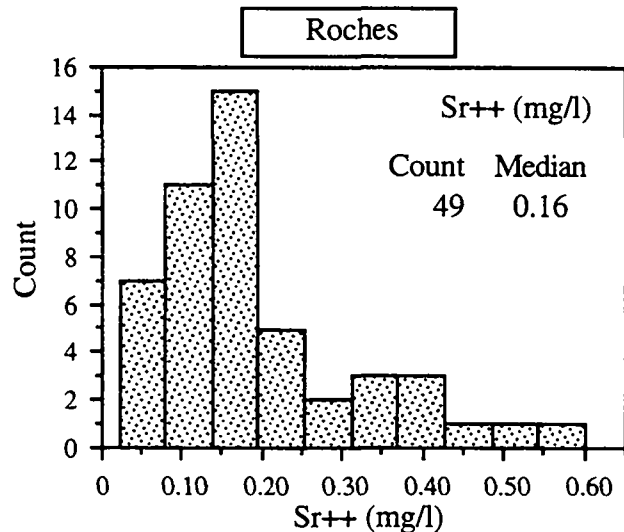
En Suisse, les pluies contiennent de très faibles concentrations en strontium, variant entre 0.001 et 0.027 mg/l, qui semblent dues à des facteurs naturels et non pas à des pollutions anthropiques. De plus, on rencontre les teneurs les plus élevées en cet élément dans les stations des Alpes (ATTEIA, 1992).

Sols

Le strontium est lessivé dans les sols carbonatés. Ces types de sols libèrent le strontium avec une dynamique très proche de celle du calcium, car la source de l'élément est toujours la calcite. Les concentrations de Sr observées dans les eaux des lysimètres des quatre sols carbonatés étudiés par ATTEIA (1992) montrent des valeurs toujours inférieures à 0.04 mg/l, en moyenne de 0.02.

Lixiviation des roches

Dans les 49 lixiviats de calcaires analysés, cet élément est toujours présent. Les concentrations comprises entre 10 et 90% de l'ensemble des valeurs varient entre 0.06 et 0.38 mg/l.

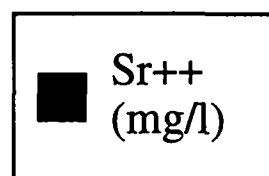
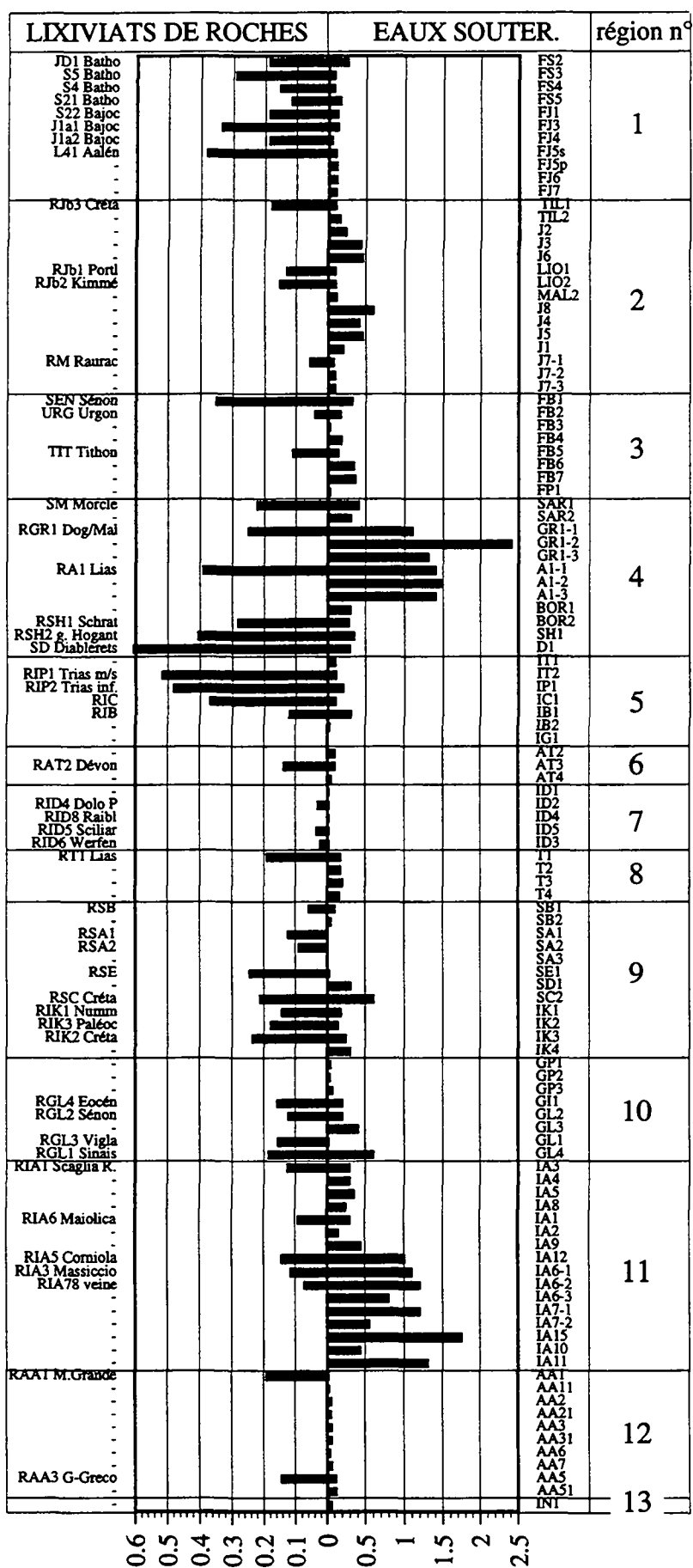


Lixiviats de roches	médiane	min.	max.	10e et 90e percentiles	nombre d'échantillons
Sr (mg/l)	0.157	0.022	0.600	0.056-0.385	49

Figure 4.25. Statistique descriptive des concentrations en strontium dans les lixiviats

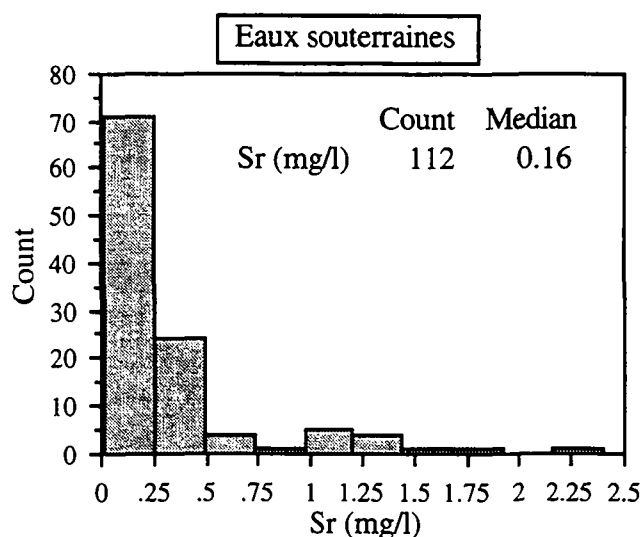
Eaux souterraines

La médiane de l'ensemble des concentrations en strontium dans les eaux (0.16 mg/l) est égale à celle observée dans les lixiviats des roches. Les eaux par contre présentent une plus large gamme de distribution des valeurs, distribution surtout étendue vers des valeurs plus élevées (0.5 mg/l). 80% des échantillons d'eaux montrent une concentration comprise entre 0.03 et 1.03 mg de Sr par litre. Les teneurs élevées en Sr correspondent à trois aquifères du réseau d'observation (voir figure 4.26.). Deux aquifères sont situés dans les Préalpes romandes et correspondent aux sources de Grandchamp (GR1) et des Avants (A1) dans la région n° 4, l'autre est constitué par le "Calcare Massiccio" dans l'Apennin septentrional (région n° 11). Dans ces trois aquifères la teneur élevée en Sr en solution dans les eaux est fortement corrélée avec une teneur élevée en sulfates (en moyenne 100 mg/l de SO₄).



n°	Nom de la région
1	Jura français
2	Jura suisse
3	Bauges, Parmelan
4	Alpes suisses
5	Alpes maritimes
6	Tanneben
7	Dolomites
8	Tessin
9	Slovénie
10	Grèce du NW
11	Burano
12	Marsica orientale
13	Alburni

Figure 4.26. Variabilité spatiale du stontium dans les lixiviat de roches et dans les eaux souterraines.



Eaux souterraines	médiane	min.	max.	10e et 90e percentiles	nombre d'échantillons
Sr (mg/l)	0.160	0.010	2.400	0.030-1.030	112

Figure 4.27. Statistique descriptive des concentrations en strontium dans les eaux souterraines

Dans les eaux riches en sulfates le Sr est aussi corrélé avec le Mg. Par contre dans les eaux riches en magnésium et sans sulfates (par exemple région n° 7 des Dolomites, n° 9, points SB1 et SB2, n° 12 point AA5) la corrélation Sr-Mg n'existe pas.

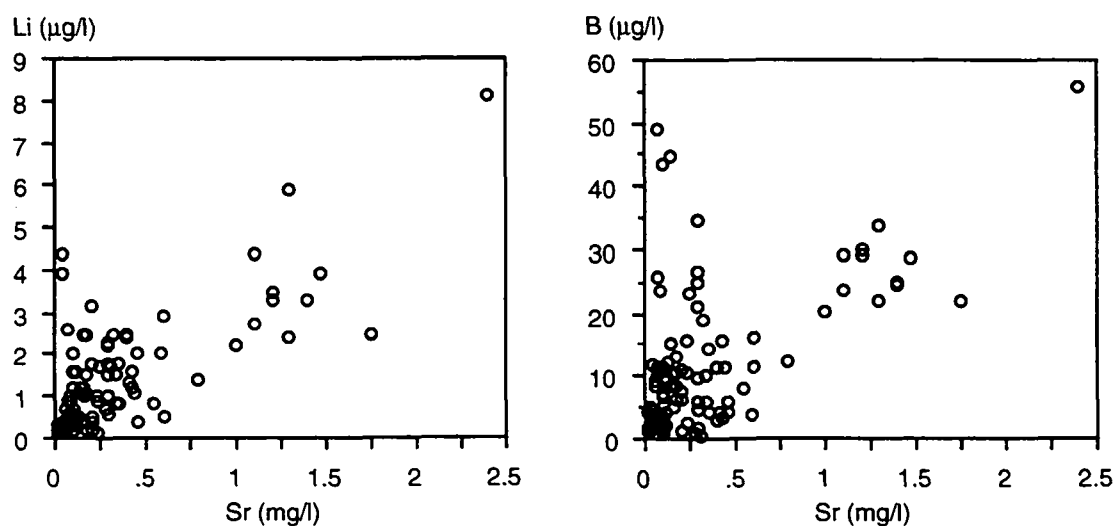


Figure 4.28. Corrélation entre Sr et Li et entre Sr et B dans les eaux souterraines des aquifères en roches carbonatées.

Le lithium et le bore montrent aussi une corrélation avec le strontium dans les eaux souterraines. Pour ces deux éléments une corrélation est visible seulement pour des eaux à teneurs plus élevées que 0.5 mg/ de Sr, eaux qui proviennent des trois aquifères à teneur en sulfates élevée mentionnés plus haut. Pour des teneurs en strontium inférieures à 0.5 mg/l, le rapport est aléatoire (fig. 4.28.).

En conclusion, comme pour le cas du Mg, les sulfates semblent être un paramètre qui influence les corrélations entre Sr et Li et entre Sr et B. Nous renvoyons cette discussion au paragraphe qui traite des sulfates (§ 4.3.3.).

Résumé

Le strontium en solution dans les eaux du réseau est clairement d'origine géogénique et montre une forte corrélation avec les sulfates. Les sources de Sr en solution dans les eaux souterraines semblent être doubles : d'une part les roches carbonatées qui donnent une signature moyenne de 0.5 / 0.6 mg/l de Sr dans les eaux, d'autre part les roches évaporitiques, ou des minéraux qui par dissolution libèrent des sulfates, qui causent une augmentation des teneurs en Sr jusqu'à 1 mg/l. L'importance de cet élément comme marqueur des aquifères contenant des roches évaporitiques est discuté plus en détail dans le paragraphe 6.2.2.

4.3.7. La silice dissoute

Généralités

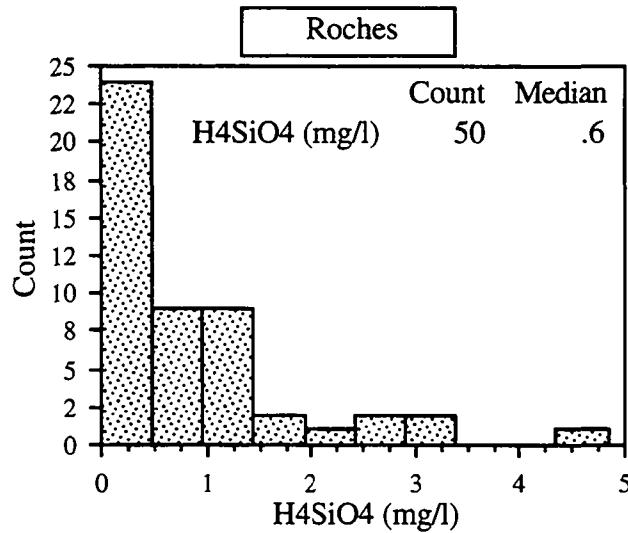
Le silicium en solution dans les eaux à des pH inférieurs à 10 se trouve sous la forme de molécule neutre H_4SiO_4 (acide silicique). Compte tenu des valeurs de pH dans les eaux souterraines et dans les lixiviats des roches, le silicium est exprimé en mg/l d'acide silicique.

Dans les roches carbonatées, la silice est présente sous forme de calcédoine ou d'opale en nodules, en lits ou comme pseudomorphoses de restes fossiles. Elle peut aussi se présenter sous forme de quartz en grains d'origine détritique, comme c'est le cas dans l'échantillon RSH2 des grès du Hohgant.

Lixiviation des roches

Dans les lixiviats, du silicium en quantité supérieure à la limite de détection n'a été décelé que dans 6 échantillons (limite de détection = 0.5 mg/l pour Si, qui correspond à 1.7 mg/l pour H_4SiO_4). Toutefois, comme le montre l'histogramme, dans la majeure partie des échantillons, des traces de cet élément sont présentes (figure 4.29.).

Les valeurs basses en Si dans les lixiviats ne signifient pas forcément que cet élément est absent de la roche mais elles sont plutôt à attribuer à la faible vitesse de dissolution de la silice en milieu peu acide établi durant l'essai.

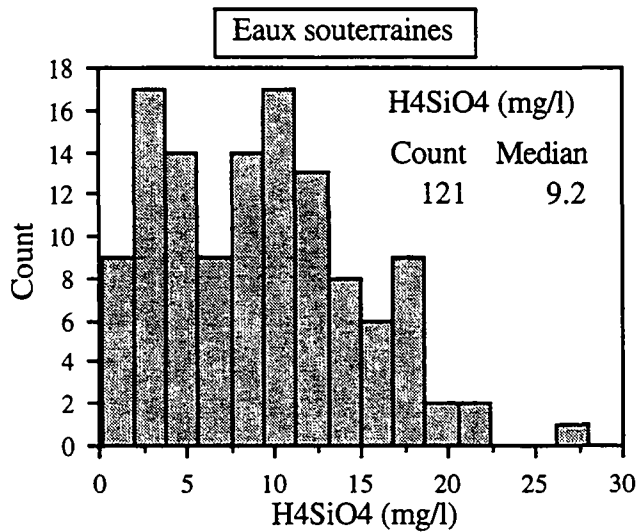


Lixiviats de roches	médiane	min.	max.	10e et 90e percentiles	nombre d'échantillons
H4SiO4 (mg/l)	0.6	0	4.8	0-2.3	50

Figure 4.29. Statistique descriptive des concentrations en acide silicique dans les lixiviats

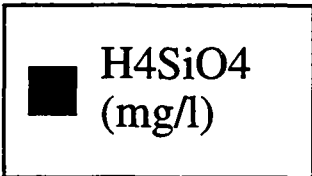
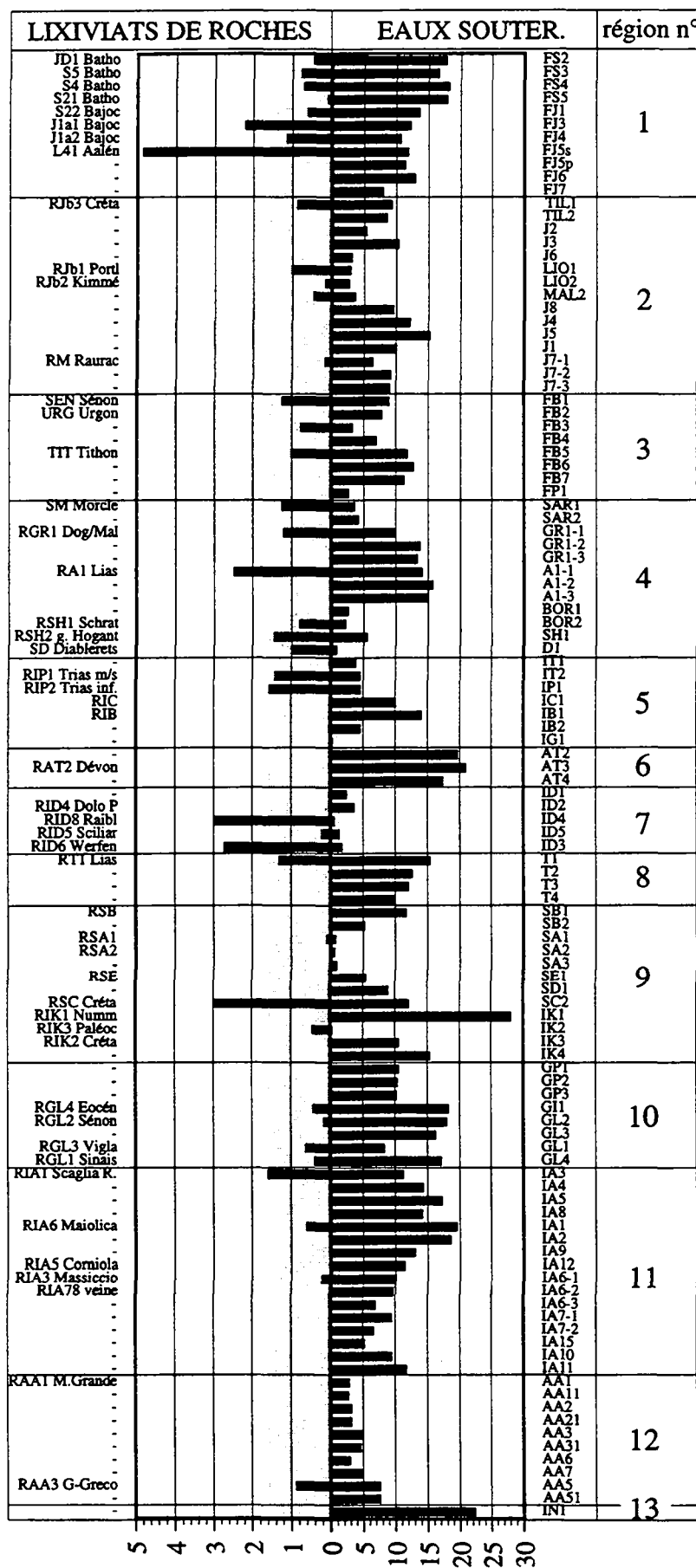
Eaux souterraines

Les teneurs en silice dissoute dans les eaux souterraines varient entre 2.5 et 17.1 mg/l dans 80% des échantillons. L'histogramme des concentrations montre deux pics à 3 et à 10 mg/l (fig. 4.31.).



Eaux souterraines	médiane	min.	max.	10e et 90e percentiles	nombre d'échantillons
H4SiO4 (mg/l)	9.2	0.1	28.0	2.5-17.1	121

Figure 4.31. Statistique descriptive des concentrations en acide silicique dans les eaux souterraines



n°	Nom de la région
1	Jura français
2	Jura suisse
3	Bauges, Parmelan
4	Alpes suisses
5	Alpes maritimes
6	Tanneben
7	Dolomites
8	Tessin
9	Slovénie
10	Grèce du NW
11	Burano
12	Marsica orientale
13	Alburni

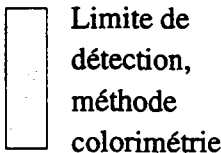


Figure 4.30. Variabilité spatiale de l'acide silicique dans les lixiviats de roches et dans les eaux souterraines.

L'origine de ces deux pics est vraisemblablement liée à des raisons hydrogéologiques. En effet, la figure 4.30., qui montre la répartition spatiale des teneurs dans les eaux et les lixiviats, indique que les teneurs basses correspondent à des systèmes à écoulement rapide. Un exemple sont les systèmes dans les dolomites, région n° 7. Dans ces cas le court temps de contact de l'eau avec la roche n'a pas permis une dissolution appréciable de la silice, qui est d'ailleurs présente dans les lixiviats RID8 et RID6.

D'autre part l'origine géogénique de la silice dans les eaux souterraines est confirmée par les valeurs élevées en silice dissoute dans les lixiviats des régions n° 1 et 4, auxquelles correspondent les valeurs les plus élevées dans les eaux (fig. 4.30.).

4.3.8 Les nitrates

Lixiviation des roches

Sur 50 échantillons de roches analysés, des nitrates en traces ont été détectés dans 7 échantillons et dans trois échantillons ils sont en quantité supérieure à la limite de détection de 0.5 mg/l (voir fig. 4.33.). La présence de nitrates dans ces trois échantillons (J1a1, RIK2 et RIA3) peut être expliquée par deux raisons :

- Les nitrates sont d'origine atmosphérique ou proviennent de la biosphère. Comme les trois échantillons sont partiellement altérés (ont été prélevé en surface), et en plus sont trois calcaires poreux, des solutions contenant des nitrates ont peu s'infiltrer dans les pores et "contaminer" les échantillons.
- Les nitrates sont présents comme constituant de la roche. En effet, pendant la diagenèse, une grande partie de l'azote organique des sédiments est généralement transformé en ammonium. Toutefois le Handbook of Geochemistry (WEDEPOHL, 1978) cite un travail de WLOTZKA (1961) qui décrit l'occurrence d'azote dans différents types de roches. Cet auteur a analysé 37 carbonates dans lesquels il a détecté des valeurs comprises entre 5 et 20 ppm d'azote sous forme de nitrates. Dans ces calcaires le radical CO_3^{2-} a été vraisemblablement remplacé par NO_3^- qui présente une dimension et une configuration similaires.

De ces deux hypothèses, la première est la plus classique. En absence d'autres informations minéralogiques sur ces roches, c'est celle que nous retiendrons, en considération aussi du fait que l'échantillon J1a1 de la région n° 1 (fig. 4.33.) provient du Bajocien, comme le S22 et le J1a2, mais qu'il est le seul à montrer l'anomalie en NO_3^- .

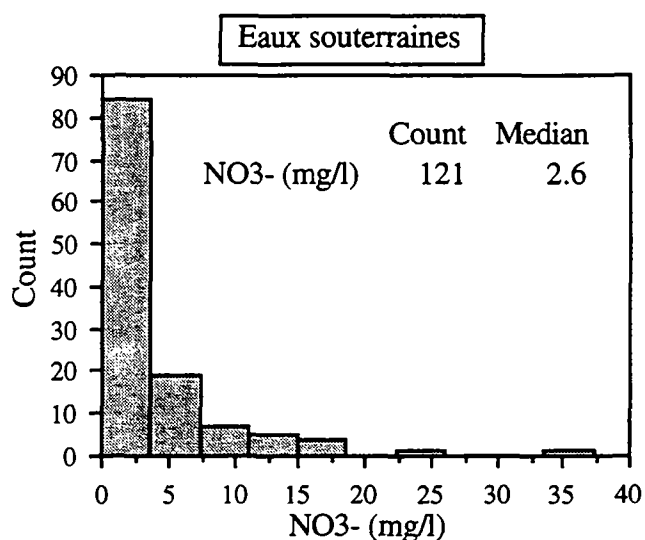
<i>Lixiviats de roches</i>	<i>médiane</i>	<i>min.</i>	<i>max.</i>	<i>10e et 90e percentiles</i>	<i>nombre d'échantillons</i>
NO ₃ ⁻ (mg/l)	0	0	3.9	0-1.3	50

Tableau 4.2. Statistique descriptive des concentrations en nitrates dans les lixiviats des roches

Eaux souterraines

Dans 19 analyses, la concentration en nitrates est inférieure à la limite de détection (2 mg/l). Entre le 10e et le 90e percentiles les valeurs varient entre 0 et 9 mg/l. Les sources qui se marquent par des valeurs plus élevées (fig. 4.33) se trouvent dans le Jura, les Bauges et dans le karst de Trieste. Dans ces cas les valeurs sont comprises entre 10 et 20 et d'origine biogéochimique agricole. En effet cet ion fait partie du cycle de l'azote dans les sols, où les valeurs restent généralement inférieures à 10 mg/l (ATTEIA, 1992).

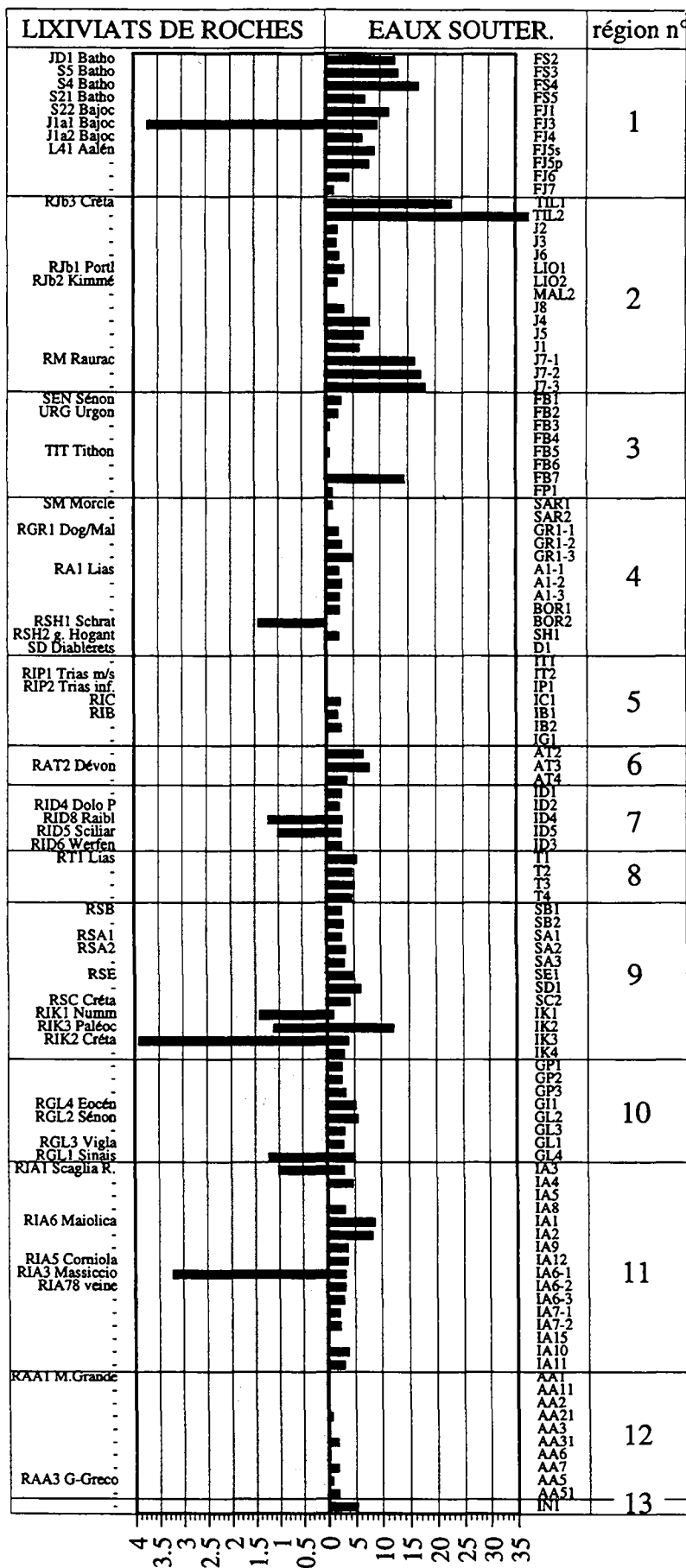
Par ailleurs, les teneurs plus basses en NO_3^- dans les eaux proviennent des régions qui ont un bassin versant en haute altitude sans sol ou couvert de sols peu développés. C'est le cas par exemple des sources dans les Dolomites, dans le massif du Parmelan (FP1) et de la source de la Sarve (SAR) dans la nappe de Morcles en Suisse.



<i>Eaux souterraines</i>	<i>médiane</i>	<i>min.</i>	<i>max.</i>	<i>10e et 90e percentiles</i>	<i>nombre d'échantillons</i>
NO ₃ ⁻ (mg/l)	2.6	0	37.3	0-9.0	121

Figure 4.32. Statistique descriptive des concentrations en nitrates dans les eaux souterraines

Il faut enfin rappeler la corrélation directe qui existe entre les nitrates et le $\delta^{13}\text{C}$ dans les eaux souterraines (fig. 4.95.). Les deux paramètres sont en effet liés à une influence des sols sur l'alimentation des aquifères. Cet aspect est discuté plus à fond dans le paragraphe 4.6. qui traite des analyses isotopiques.



■ NO₃-
(mg/l)

n°	Nom de la région
1	Jura français
2	Jura suisse
3	Bauges, Parmelan
4	Alpes suisses
5	Alpes maritimes
6	Tanneben
7	Dolomites
8	Tessin
9	Slovénie
10	Grèce du NW
11	Burano
12	Marsica orientale
13	Alburni

▨ Zone des valeurs
inférieures à la
limite de détection

Figure 4.33. Variabilité spatiale des nitrates dans les lixiviats de roches et dans les eaux souterraines.

4.4. LES ÉLÉMENTS EN TRACE

4.4.1. Baryum

Généralités

Le baryum peut se trouver soit sous forme de barytine soit en remplacement d'autres cations dans le réseau cristallin des carbonates, des silicates (K-feldspaths, micas, pyroxènes, amphibole) et de l'apatite.

Dans les roches carbonatées, le baryum peut avoir des teneurs très variables, comprises entre 1 et 10000 ppm, les concentrations les plus élevées étant observées dans les carbonates de mer profonde (WEDEPOHL, 1978). Les sources de cet élément dans les carbonates de mer profonde sont liées principalement aux activités géothermiques (décantation des minéraux cristallisés à proximité des dorsales et transportés en suspension par les courants). Dans des sédiments de mer profonde riches en matière organique, des cristaux de barytine de grande taille, associés à du gypse et de la calcite d'origine diagénétique probable, ont été signalés (CHURCH, 1979). En général, dans les roches carbonatées le baryum se trouve :

- sous forme de barytine, surtout formée pendant la diagenèse ou concentrée en veines d'origine post-diagénétique. Selon SHOLLE et al. (1983), la barytine des calcaires de mer profonde peut représenter jusqu'à 2% du total de la roche;
- dans les matériaux pélitiques et détritiques (silicates, argiles). WEDEPOHL (1978) signale des processus d'adsorption du Ba par les argiles, les hydroxydes et la matière organique;
- en substitution de Ca dans le réseau cristallin de minéraux carbonatés. Parmi les minéraux carbonatés contenant du Ba (§ 2.1.1.), rappelons que cet élément peut remplacer Ca dans les séries aragonitiques et former des solutions solides Ca- BaCO_3 . La withérite (BaCO_3) et la norsethite ($\text{BaMg}(\text{CO}_3)_2$) peuvent aussi être présents en petite quantité.

Parmi ces trois types d'occurrence du Ba dans les roches carbonatées, les deux premiers sont sûrement les plus importants pour expliquer la quantité totale de baryum présente dans les roches carbonatées.

Précipitations atmosphériques

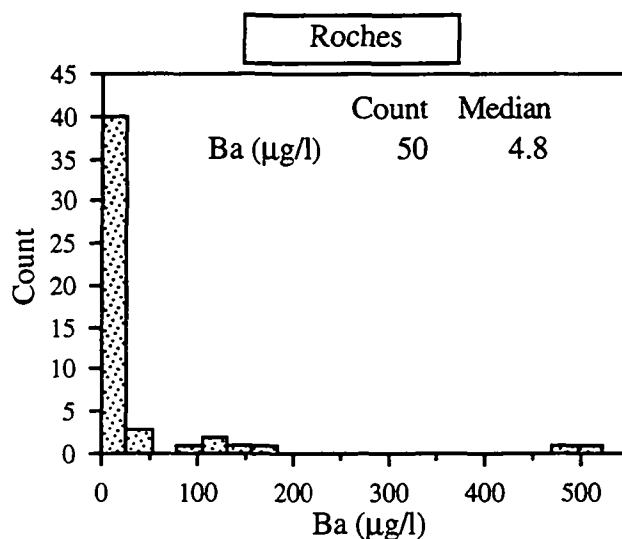
Le baryum montre des concentrations faibles dans les précipitations. ATTEIA (1992) trouve des valeurs variables en baryum dans les précipitations de cinq stations en Suisse méridionale : entre 1 et 10 $\mu\text{g/l}$ (valeurs moyennes: Jura 1-7, Plateau Station de Lutry 2, Bornels 16, La Sarve 6 et Argentières 2 $\mu\text{g/l}$).

Eaux dans les sols

Le baryum est fortement lixivié dans les sols carbonatés et le même comportement caractérise les sols en milieu acide (ATTEIA, 1992). Les deux sols du Jura (sol sur prairie : rendzine et sol sous forêt : cambisol) étudiés par Atteia libèrent du baryum dans les eaux en concentrations moyennes de 20 à 30 $\mu\text{g/l}$. A l'exutoire (source de la Lionne: LIO) du bassin versant où ces sols se trouvent, les teneurs en baryum sont nettement moins élevées, comprises entre 0 et 5 $\mu\text{g/l}$.

Essais de lixiviation des roches

Nous avons analysé un total de 50 échantillons de lixiviats de roches et, dans 41 roches (soit 85 % du total), nous avons trouvé des teneurs en baryum comprises entre 0.2 et 50 $\mu\text{g/l}$. Dans deux cas seulement la teneur était inférieure à la limite de détection (0.2 $\mu\text{g/l}$). (voir histogramme et tableau dans la fig. 4.34.).



<i>Lixiviats de roches</i>	<i>médiane</i>	<i>min.</i>	<i>max.</i>	<i>10e et 90e percentiles</i>	<i>nombre d'échantillons</i>
Ba ($\mu\text{g/l}$)	4.8	0	522.2	0.9-106.6	50

Figure 4.34. Histogramme des concentrations en Ba dans les lixiviats des roches.

Des valeurs plus élevées ont été observées (5 échantillons entre 80 et 200 $\mu\text{g/l}$ et 2 échantillons autour de 500 $\mu\text{g/l}$) dans des roches qui correspondent aux aquifères où nous avons aussi observé des anomalies dans les eaux souterraines. Cette correspondance entre des anomalies positives dans les lixiviats des roches et dans les eaux se marque dans les aquifères suivants :

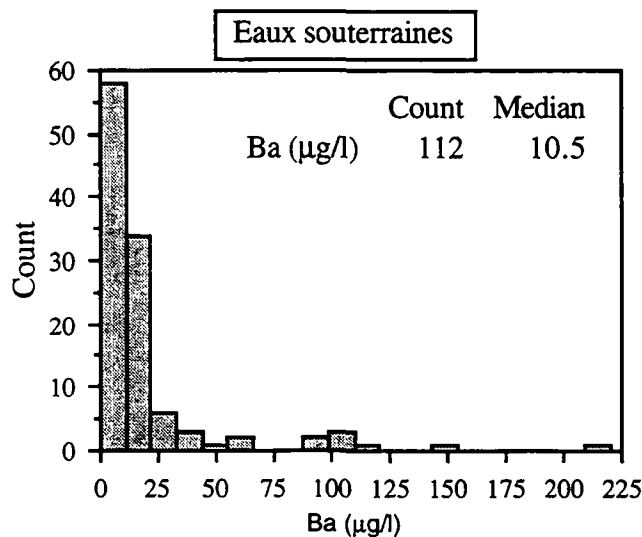
- échantillon RGR1 (calcaire du Callovien et du Malm sup., région n°4); point d'échantillonnage d'eau correspondant : source de Grandchamp (GR1);
- échantillon RSH2 (grès du Hohgant, Eocène, région n° 4); point d'échantillonnage d'eau correspondant : Beatushöhlen (SH1);
- échantillons RIP1 (Dolomie et calcaires dolomitiques du Trias moyen et supérieur, région n° 5) et RIP2 (Pelites du Skythien, toujours région n° 5); points d'échantillonnage d'eau correspondants : IP1, IC1, IB1, IB2;
- échantillon RIA6 (Maiolica, calcaire marneux de bassin pélagique, Malm-Crétacé inférieur, région n° 11); points d'échantillonnage d'eau correspondants : sources IA1, IA2, IA9.

La valeur la plus élevée se trouve dans l'échantillon du Raibl (522 $\mu\text{g/l}$) qui est un calcaire marneux constituant le plancher des aquifères dans la formation Dolomia Principale (région n° 7, Dolomites). Les eaux de l'aquifère de la Dolomia Principale (points ID1, ID2, ID4, ID5) ne montrent aucune anomalie élevée en baryum. Il est donc possible d'exclure une influence des calcaires marneux du Raibl sur les eaux de l'aquifère de la Dolomia Principale.

En conclusion, nous constatons que cet élément est présent dans presque tous les lixiviats de roches carbonatées analysées, avec des teneurs généralement inférieures à 50 $\mu\text{g/l}$. Le baryum apparaît enrichi dix fois dans la Maiolica (RIA6 calcaire micritique faiblement péritique de bassin de mer ouverte) et dans les calcaires marneux du Raibl (RID8).

Eaux souterraines

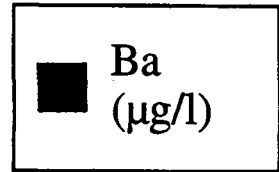
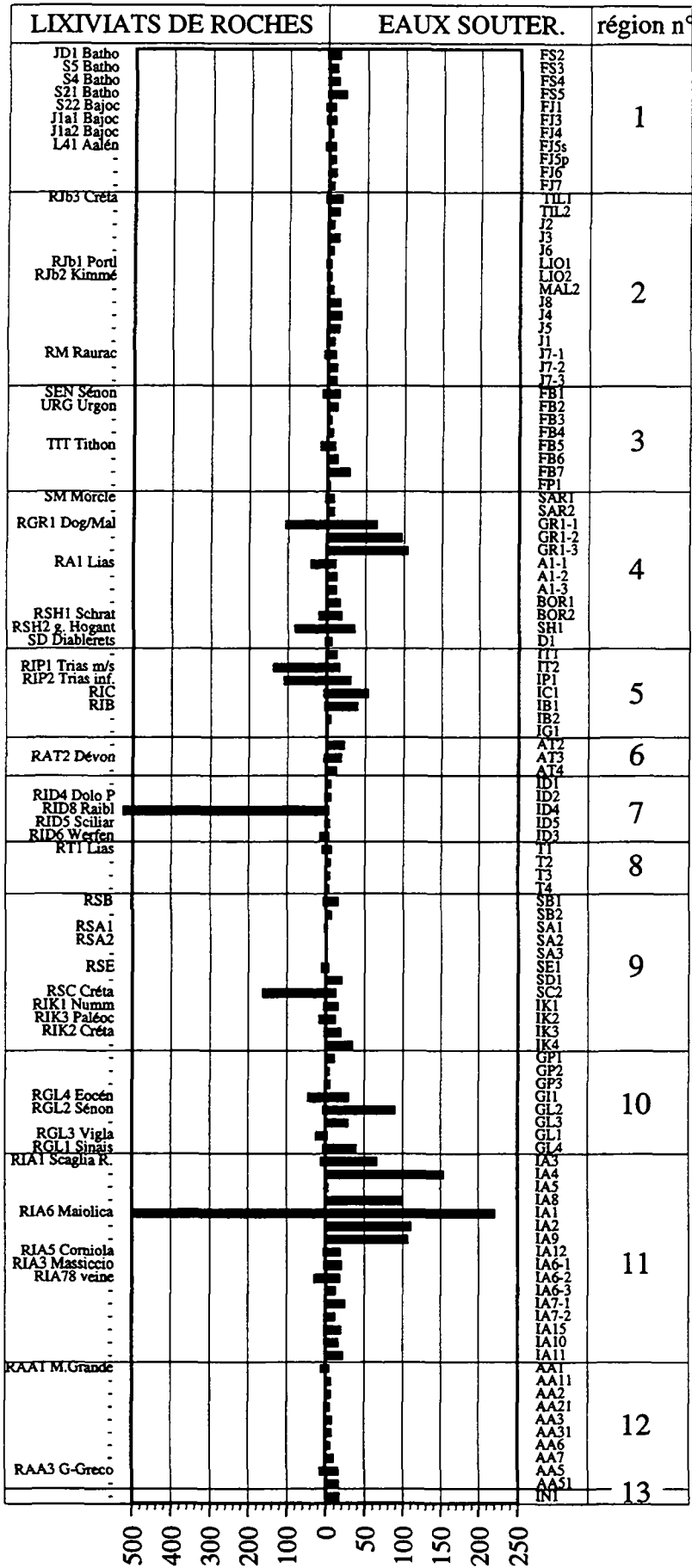
Dans les eaux souterraines, le baryum se trouve toujours en solution sous la forme Ba^{2+} . Sur 112 analyses d'eaux souterraines, 80 % des cas a montré des concentrations en baryum comprises entre 2.5 et 42.5 $\mu\text{g/l}$, gamme de valeurs qui peut donc être considérée comme typique des aquifères carbonatés.



<i>Eaux souterraines</i>	<i>médiane</i>	<i>min.</i>	<i>max.</i>	<i>10e et 90e percentiles</i>	<i>nombre d'échantillons</i>
Ba ($\mu\text{g/l}$)	10.5	0	220	2.5-42.5	112

Figure 4.35. Histogramme des concentrations de potassium dans les eaux souterraines.

En ce qui concerne la variabilité spatiale (fig. 4.35b), cet élément montre des teneurs plus élevées que 45 $\mu\text{g/l}$ dans trois régions (n°4, 10 et 11). Dans ces cas les valeurs élevées en baryum dans les eaux correspondent à des valeurs élevées dans les lixiviats des roches, ce qui confirme une origine géogène de cet élément; pour cette raison cet élément peut être considéré comme un marqueur naturel de ces aquifères. Les trois cas sont résumés dans le tableau suivant (tabl. 4.3.) :



n°	Nom de la région
1	Jura français
2	Jura suisse
3	Bauges, Parmelan
4	Alpes suisses
5	Alpes maritimes
6	Tanneben
7	Dolomites
8	Tessin
9	Slovénie
10	Grèce du NW
11	Burano
12	Marsica orientale
13	Alburni

Figure 4.36. Variabilité spatiale du baryum dans les lixiviate de roches et dans les eaux souterraines.

<i>n°</i> , nom de la région géographique	codes des points d'échantillonnage et noms des séries carbonatées aquifères	teneurs dans les eaux souterraines ($\mu\text{g/l}$)
4, Alpes suisses	GR1: Calcaires du Callovien	60-100
10, Grèce du NW	GL2: (Calc. sublithographique de l'Éocène)	80
11, Burano	IA3, IA4, IA8: Scaglia Bianca et Scaglia Rosata	70-150
	IA1, IA2, IA9: Maiolica	100-220

Tableau 4.3. Régions qui se marquent par des valeurs en baryum élevées dans les eaux et où cet élément peut être considéré comme un marqueur géogène de l'aquifère. Plus de détails sur chaque région sont donnés dans le chapitre 5.

Résumé

Dans trois aquifères, le baryum s'est montré un bon traceur géogène des eaux souterraines à cause de teneurs anormalement élevées (60-220 $\mu\text{g/l}$). Ces trois cas sont l'aquifère du synclinal de Grandchamp (régions n° 4), l'aquifère de la source Viros (région n° 10) et les formations Scaglia Bianca, Scaglia Rosata et Maiolica de la succession umbro-marchigiana dans la région n° 11.

La mobilité du baryum dans les eaux souterraines des aquifères carbonatés est très élevée, à condition que les concentrations en sulfates dans les eaux soient inférieures à quelques dizaines de mg par litre. Pour des valeurs supérieures à 100 mg/l de sulfates, la mobilité de l'élément est limitée par la barrière de précipitation de la barytine ou de CaSO_4 avec du Ba vicariant (voir § 6.2.1.).

4.4.2. Les halogénures (fluor, brome et iode)

Généralités

Les halogénures en solution dans les eaux se trouvent toujours sous la forme anionique A^- . Le iode en solution aqueuse, à 25°C, peut théoriquement avoir deux états d'oxydation qui sont I^- et IO_3^- . Toutefois la deuxième forme n'est stable que dans des conditions extrêmement oxydantes (BROOKINS, 1988). De telles conditions n'ont pas été mesurées dans nos eaux souterraines, et ne sont pas non plus signalées dans des eaux naturelles de surface ou souterraines en général (BAAS BECKING et al., 1960).

La forme anionique des halogénures leur permet une bonne mobilité dans un milieu proche de la neutralité, ou faiblement basique tel que le milieu carbonaté. Cette grande mobilité est l'effet d'une faible adsorption des anions sur les surfaces des minéraux, qui sont généralement chargées négativement (BOURG, 1988). La faible adsorption des halogénures dans l'aquifère fait de ces éléments des bons traceurs naturels potentiels. Par ailleurs, cette caractéristique chimique est connue et exploitée pour la réalisation des traçages artificiels (surtout pour Cl, Br et I).

Dans les roches, les minéraux qui contiennent du fluor sont principalement l'apatite, la fluorine et les micas (particulièrement la biotite). Les roches qui présentent les concentrations maximales en iode sont les roches sédimentaires d'origine marine. Selon TUREKIAN & WEDEPOHL (1961), les roches carbonatées ont une moyenne de 4 ppm d'iode. Dans les roches sédimentaires WEDEPOHL (1978) décrit une très bonne corrélation entre le brome et le carbone organique.

Du point de vue analytique, la technique HR-ICP-MS utilisée pour le dosage de l'iode et du brome présente des limites de détection relativement élevées. Elle est comprise entre 1 et 10 µg/l pour les deux éléments, tout en restant légèrement plus grande pour l'iode que pour le brome. Les problèmes analytiques de l'iode et du brome sont liés à un effet mémoire provoqué par l'adsorption des anions sur la verrerie de la chambre de nébulisation du plasma, où règne un milieu acide autour de 2 unités pH. Dans le cas du Br la limite de détection est influencée aussi par le coefficient de ionisation de l'élément (5%). Le fluor est analysé avec une électrode spécifique (voir chapitre 3).

Précipitations atmosphériques

Les principales sources d'iode dans la pluie sont : les aérosols marins transportés par le vent sur les continents et la combustion des houilles fossiles. WEDEPOHL (1978) cite des teneurs en iode dans les pluies à Hawaii, en Alaska et au Japon, qui varient entre 1 et 15 µg/l. MANDIA (1991) montre des valeurs de 5.2 et 7.4 µg/l de concentration en iode dans deux échantillons de neige provenant des régions de Morgins et de Gryon dans les Alpes suisses. Le même auteur considère ces deux valeurs comme très élevées, et il formule l'hypothèse d'une pollution en iode liée à des activités industrielles présentes dans la vallée du Rhône.

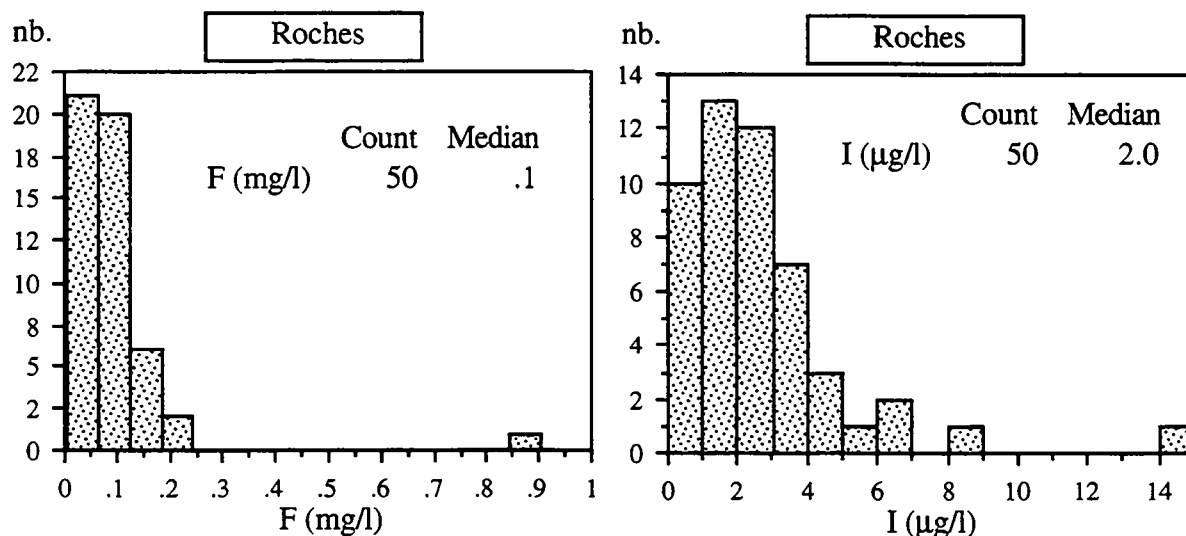
La concentration en brome dans les pluies en Suisse a été analysée par ATTEIA (1992). L'auteur n'a pas quantifié la valeur analysée car elle était inférieure à la limite de détection de la méthode ICP-MS utilisée (limite fixée à 10 µg/l).

Essais de lixiviation des roches

Dans les 50 échantillons de lixiviats de roche, le fluor est toujours présent en quantités très faibles. Ces teneurs sont généralement comparables ou inférieures à la limite de détection de la méthode utilisée dans l'analyse (limite de 0.1 mg/l).

Dans 39 lixiviats, le brome n'a pas été détecté. Dans 11 lixiviats, l'analyse du brome a montré des teneurs inférieures à la limite de détection (valeurs < 1 µg/l), non quantifiables précisément. La médiane des concentrations en brome est donc inférieure à 1 µg/l comme aussi le 90e percentile.

L'iode est presque toujours présent dans les lixiviats de roches en quantités très faibles (fig. 4.36). Seuls les échantillons S4 et RSH1 n'ont pas permis de le détecter à cause de sa faible concentration (< 1 µg/l). 80% des échantillons montre des teneurs en iode comprises entre 0.5 et 4.8 µg/l.



Lixiviats de roches	médiane	min.	max.	10e et 90e percentiles	nombre d'échantillons
F (g/l)	0.1	0	0.9	0.02-0.14	50
I (µg/l)	2.0	0	15.0	0.5-4.8	50

Figure 4.36. Histogrammes des concentrations de fluor et iode dans les lixiviats des roches.

Eaux souterraines:

Le fluor (F^-) a été détecté dans 90% des eaux avec des teneurs inférieures à la limite de détection (0.2 mg/l). Dans ces cas les valeurs sont à considérer comme qualitatives, l'erreur analytique étant comprise entre 0 et 50 %.

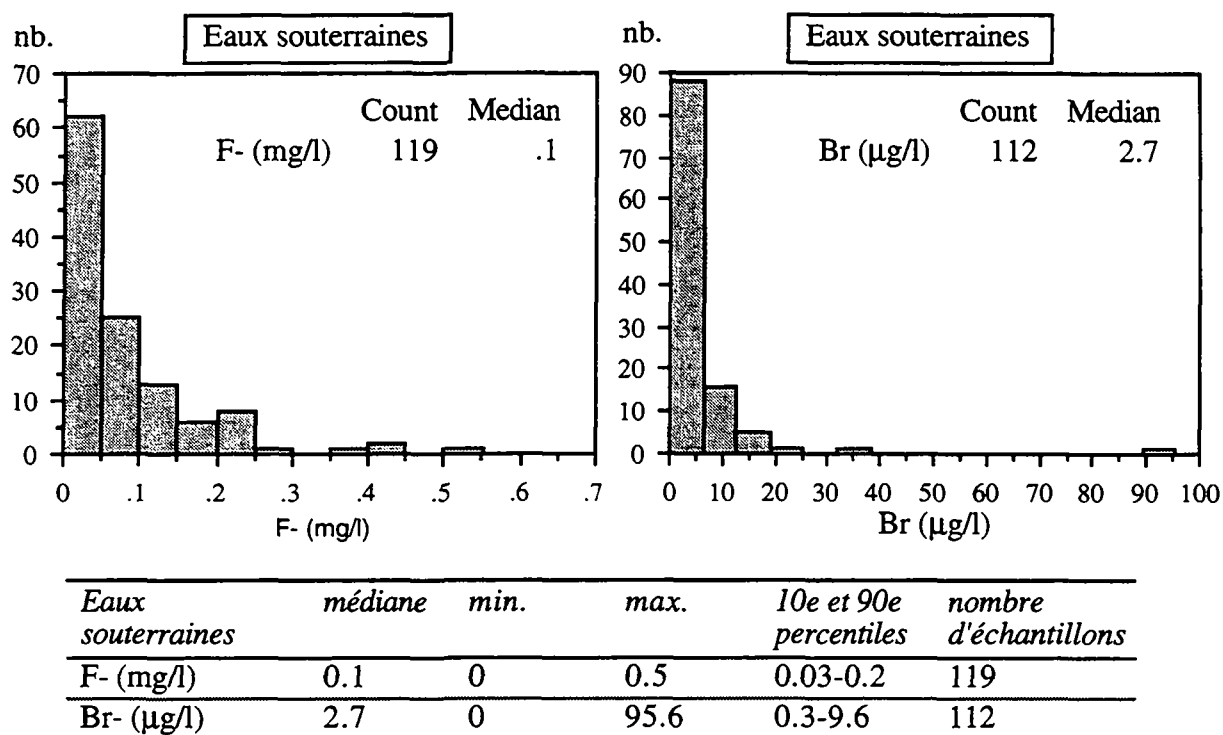


Figure 4.37. Histogramme des concentrations de fluor et brome dans les eaux souterraines.

La concentration médiane du brome dans les eaux analysées est de 2.7 µg/l. Dans 10 échantillons le brome n'a pas été détecté. La totalité des valeurs sont inférieures à la limite de détection de l'HR-ICP-MS. Ces limites rendent difficile l'interprétation du comportement de cet élément. Le seul échantillon qui montre une valeur anormale de 90 µg/l provient du point SD1 en Slovénie. Le même échantillon montre aussi une anomalie élevée en chlorures (35 mg/l) et en sodium (26.2 mg/l). Ce point est un puits qui se trouve dans la partie inférieure de la nappe du Timavo (voir § 5.9.). A côté de ce puits se trouve une batterie de puits qui pompent (en régime discontinu) de l'eau potable. Le rapport Cl/Br dans cet échantillon est le même que celui de la mer. Dans ce cas il faudrait vérifier si des eaux salées d'origine marine ne sont pas attirées par les forts pompages en influençant le point d'échantillonnage. A cause de cette incertitude, ce point n'a pas été inclus dans la synthèse de typologie présentée dans le chapitre 7.

La figure 4.38. montre la corrélation entre Br et Na dans les eaux souterraines. Dans le graphique, les points ont été distingués au moyen de triangles et de cercles en fonction de la distance à la côte. La limite entre les deux catégories a été fixée à 30 km d'éloignement de la mer. A cette distance la teneur en Cl, Ca, et Mg des pluies provenant de la mer est diminuée d'un facteur 3 par rapport à la valeur mesurée sur la côte (KOLODIJNAIA, 1964).

Il apparaît assez clairement dans le graphique que les valeurs les plus élevées correspondent aux aquifères qui sont à moins de 30 km de la mer. L'origine marine du Na, qui est introduit dans les aquifères par la pluie, a été discuté dans le paragraphe 4.3.4. (voir fig. 4.38., rapport Na/Cl). Sa corrélation avec le Br indique aussi pour cet élément une provenance météorique. Le rapport Na/Br de 558 qui est typique pour la mer est indiqué (WEDEPOHL, 1978). Dans les eaux souterraines nous constatons un rapport similaire, mais légèrement enrichi en sodium.

La raison du surplus en Na dans les eaux souterraines peut dériver d'une concentration du Br dans la zone non saturée de l'aquifère. Cette hypothèse est formulée par comparaison avec le comportement des chlorures étudié dans la zone non saturée des aquifères karstiques. Un exemple est celui montré par LASTENNET (1994) dans le karst du Vaucluse (Massif du Ventoux). Dans ce cas l'auteur a mis en évidence comment les anions Cl^- et NO_3^- peuvent être concentrés dans les horizons de surface de l'aquifère pendant les périodes sèches de l'année, pour être ensuite remobilisés rapidement au moment des pluies. Le suivi temporel des ces deux ions aux exutoires est également utilisés dans des études de fonctionnement des aquifères. Dans ces cas les deux ions sont interprétés comme des marqueurs de l'écoulement retardé provenant des zones superficielles du karst.

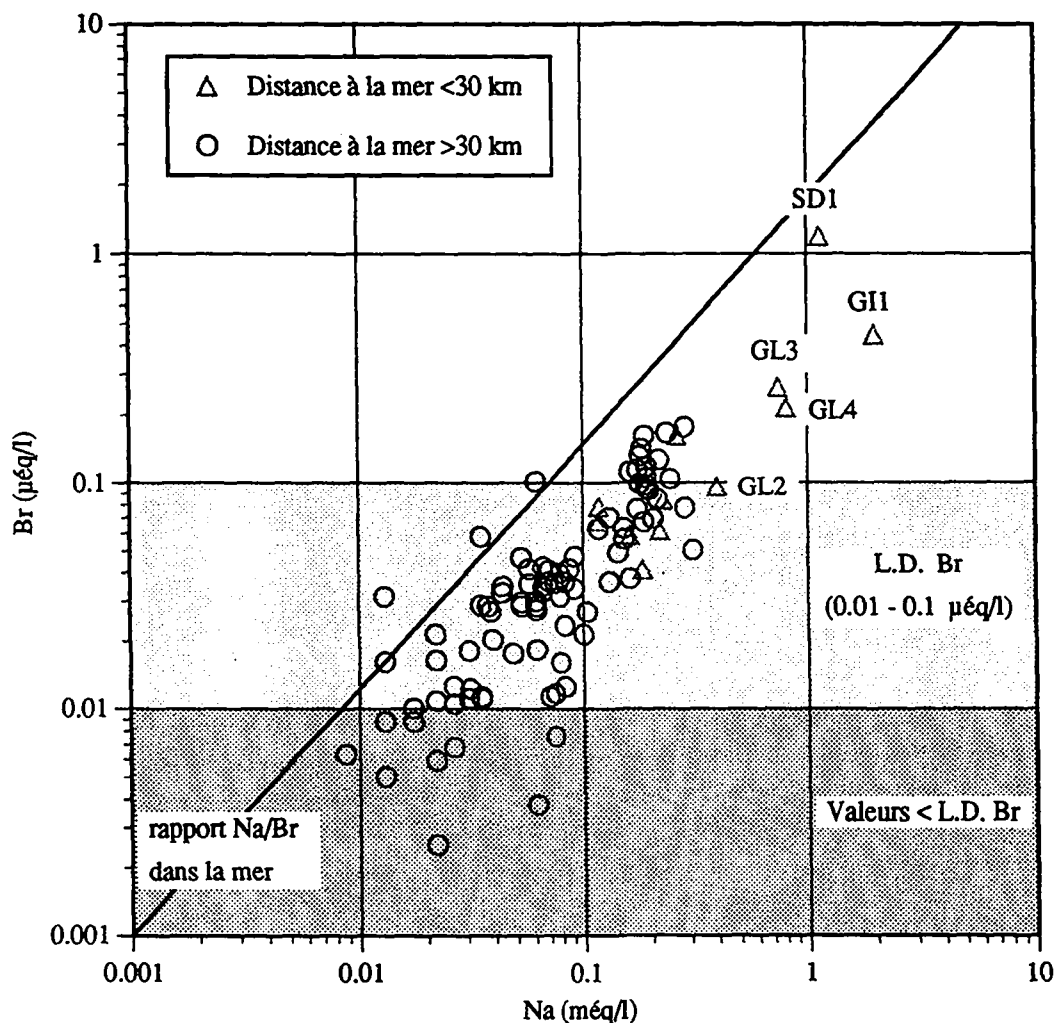
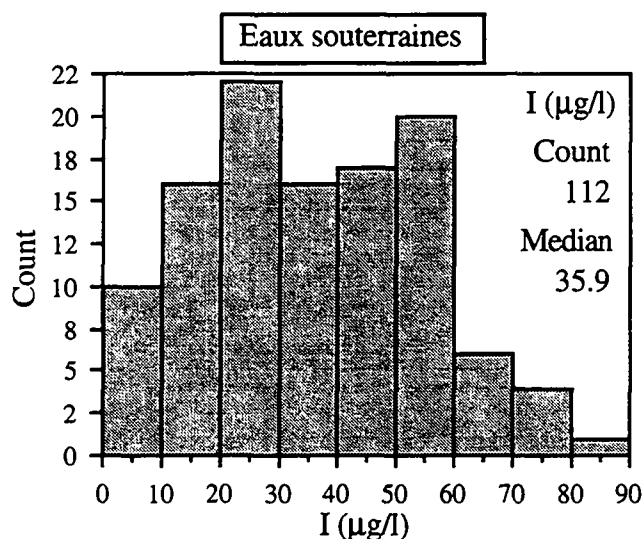


Figure 4.38. Relation Na - Br dans les eaux souterraines. L.D. : Limite de Détection du Br par HR-ICP-MS.

L'histogramme des concentrations en iode dans les eaux souterraines montre une distribution proche d'une courbe de Gauss, assez exceptionnelle pour les concentrations des éléments en trace dans les eaux (figure 4.39.). 80 % des échantillons montre des concentrations comprises entre 11.5 et 60 $\mu\text{g/l}$, la médiane étant 36 $\mu\text{g/l}$. La matrice de corrélation des concentrations des

éléments dans les eaux montre que l'iode ne se corrèle avec aucun autre élément minéral, ce qui révèle une origine indépendante de la dissolution de phases minérales.



<i>Eaux souterraines</i>	<i>médiane</i>	<i>min.</i>	<i>max.</i>	<i>10e et 90e percentiles</i>	<i>nombre d'échantillons</i>
I- (µg/l)	35.9	1.0	82.4	11.5-60.0	112

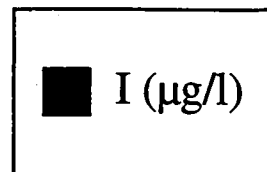
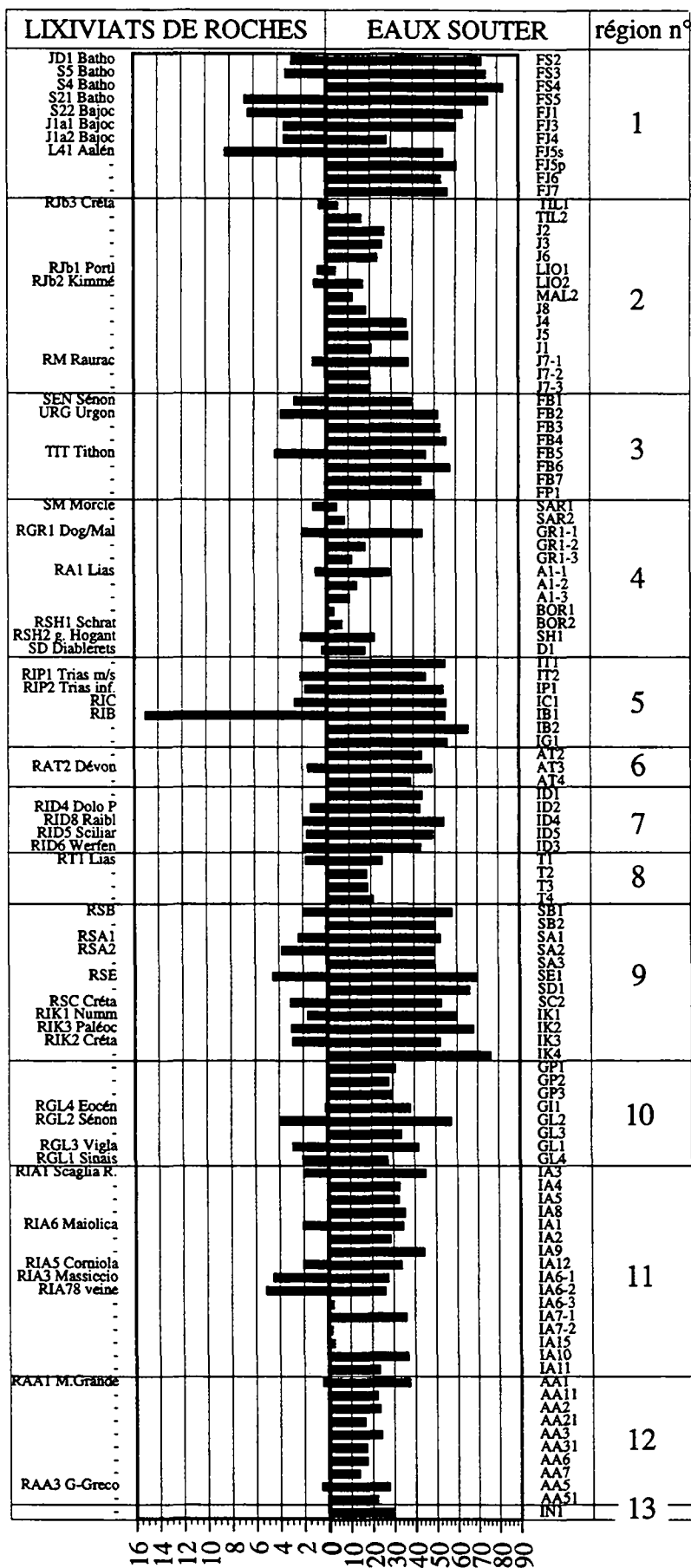
Figure 4.39. Histogramme des concentrations du iode dans les eaux souterraines.

Les valeurs moyennement élevées de la concentration en iode ($> 40 \mu\text{g/l}$) dans les eaux souterraines sont variables d'un endroit à l'autre (fig. 4.40.). La variabilité au sein même d'une région est très faible. Deux groupes de régions sont caractérisés par des teneurs en iode différentes :

- concentration en I $> 40 \mu\text{g/l}$: Alpes maritimes, Bauges, Jura français, Dolomites, Slovénie et Tanneben
- concentration en I $< 40 \mu\text{g/l}$: Jura suisse Alpes suisses, Tessin, Burano, Marsica orientale et Grèce du NW.

Quant à l'origine de l'iode dans les eaux souterraines, nous faisons l'hypothèse qu'elle est géogène. Les observations sur lesquelles se fonde cette hypothèse sont au nombre de deux :

1. les teneurs en iode dans les eaux des aquifères carbonatés sont nettement plus élevées que dans les eaux de tous les autres types d'aquifères (voir § 6.1.).
2. parmi les différents types de roches, les sédiments marins sont ceux qui contiennent vraisemblablement le plus d'iode (TUREKIAN & WEDEPOHL, 1961).



n°	Nom de la région
1	Jura français
2	Jura suisse
3	Bauges, Parmelan
4	Alpes suisses
5	Alpes maritimes
6	Tanneben
7	Dolomites
8	Tessin
9	Slovénie
10	Grèce du NW
11	Burano
12	Marsica orientale
13	Alburni

Figure 4.40. Variabilité spatiale du iode dans les lixiviats de roches et dans les eaux souterraines.

Dans le tableau 4.4. sont reportées des valeurs moyennes de concentration en iode dans l'hydrosphère, la lithosphère et la biosphère, d'après une synthèse proposée par LIU & GUNTEN (1988) et d'après des données du projet AQUITYP (LOOSER et al., 1995).

	<i>concentrations moyennes en iode</i>	<i>références bibliographiques</i>
Eaux souterraines	0.1	Looser et al., 1995
Eaux des fleuves	0.01	Fleischer, 1974
Eaux des océans	0.1	CEC, 1980
Carbonates	1	Itkina & Lygalova, 1962; Collins et al. 1971; Becker et al., 1972
Schistes argileux	1	Cauer, 1930; Chilean, 1956
Marnes	1	Itkina & Lygalova, 1962
Pétrole brut	1	Wedepohl, 1978
Bitumes marins	10	Wedepohl, 1978
Algues marines	100	Wedepohl, 1978
Coraux	1000	Wedepohl, 1978

0.001 0.01 0.1 1 10 100 1000 10000 100000
ppm

Tableau 4.4. Concentrations en iode dans différents matériaux naturels.

Dans le Handbook of Geochemistry (WEDEPOHL, 1978) sont reportées d'autres indications sur cet élément :

Dans les sédiments marins l'iode est fortement corrélé avec le carbone organique⁵. Il est vraisemblablement aussi adsorbé par les argiles. Quant à la forme sous laquelle on le trouve dans les carbonates, les informations à ce sujet sont maigres. Des concentrations plus élevées que celles de la mer ont été mesurées dans les pores de sédiments carbonatés récents. Jusqu'à 38% de l'iode total de ces sédiments se trouve dans les pores. De plus, dans ces sédiments, la concentration en iode augmente avec la profondeur d'enfouissement. Des bitumes marins ont montré des valeurs élevées en iode (6.7 ppm en Union Soviétique). L'iode est aussi plus

⁵ Le kérogène est défini comme matière organique insoluble des roches sédimentaires (DURAND, 1980). Il est composé par des polymères organiques produits durant la diagenèse par l'activité microbienne dans les sédiments. Le kérogène constitue la plus grande partie du carbone organique dans les carbonates marins, où il se trouve réparti sous forme de résidu organique insoluble (macéraux). La formation de kérogène implique des conditions de pression et température pas trop élevées (< 300 °). Les bitumes (asphaltes, résines et hydrocarbures) constituent une partie du kérogène contenu dans les roches sédimentaires marines (KILLOPS & KILLOPS, 1993), toutefois ils représentent la partie économiquement la plus intéressante. Un exemple de calcaires imprégnés d'asphalte se trouve dans le Jura plissé en Suisse, dans les mines du Val-de-Travers.

abondant dans des échantillons de pétrole brut (0.1 - 0.8 ppm dans le bassin de Vienne). Notons enfin que dans les carbonates, le carbone organique constitue en moyenne 0.2 à 0.3 % de la roche totale. De plus des teneurs en kérogène comprises entre 1 et 6 ppm semblent être la norme dans les carbonates et les dolomites lithifiées. Enfin le Handbook of Geochemistry (WEDEPOHL, 1978) cite des études biogéochimiques qui ont montré que l'iode est accumulé dans des nombreux animaux et plantes marins, et que les teneurs les plus élevées se trouvent dans les coraux.

La relation entre la teneur en iode et le pourcentage de saturation en oxygène dans les eaux souterraines montre que les valeurs les plus élevées en iode se trouvent dans les eaux sous-saturées en oxygène (fig. 4.41.).

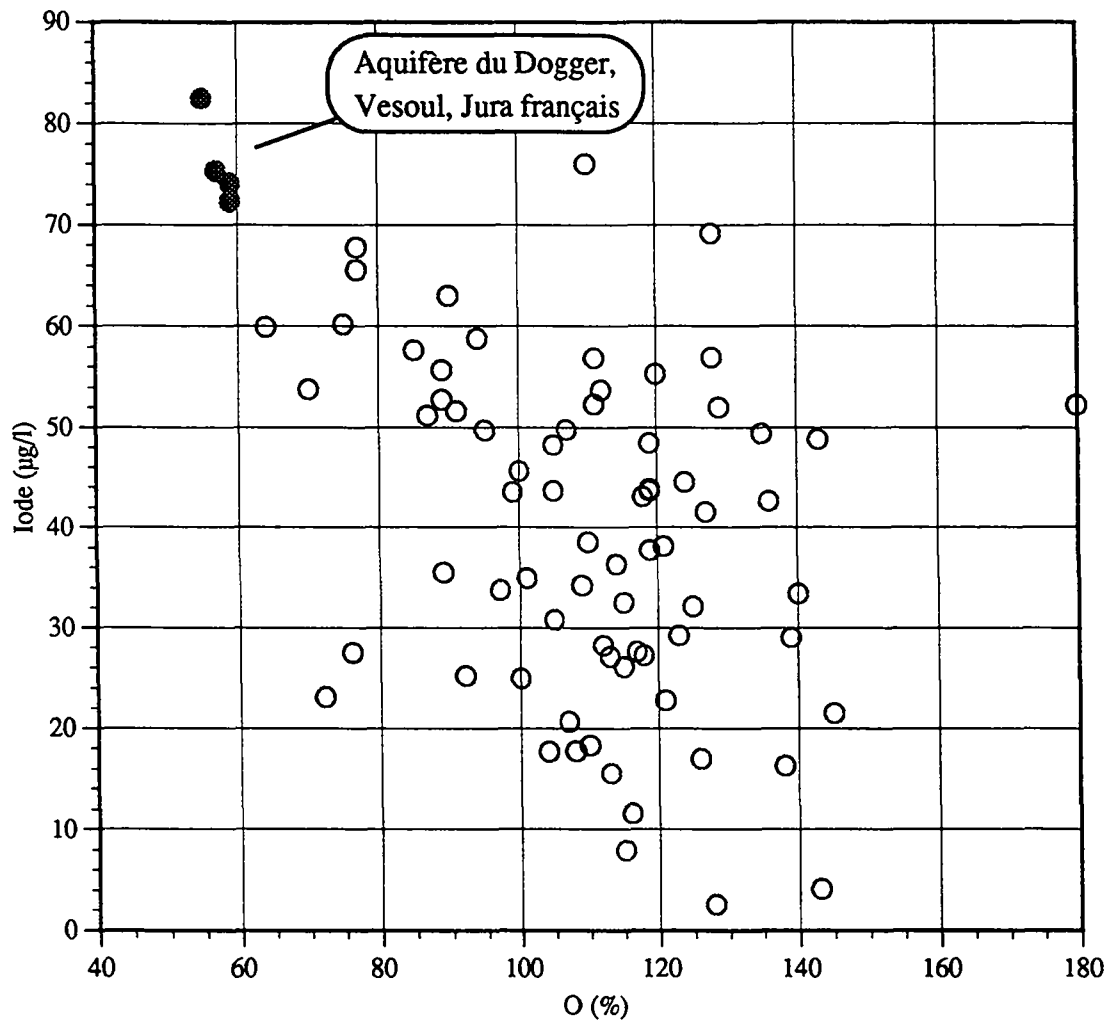


Figure 4.41. Relation entre l'iode et le pourcentage d'oxygène dissous dans les eaux souterraines

Les eaux qui contiennent les teneurs les plus élevées proviennent de l'aquifère du Dogger dans les environs de Vesoul (Jura français). La base de cet aquifère se trouve dans les calcaires à entroques du Bajocien. Selon les indications de la littérature citées plus haut, l'iode dans ce type

de roches pourrait être associé au kérogène ou aux crinoïdes. Dans ce cas l'oxydation de la matière organique serait responsable de la consommation d'oxygène et de l'augmentation de l'iode en solution.

Résumé :

Dans les eaux souterraines, parmi les halogénures, seul l'iode montre des concentrations médianes élevées (36 µg/l). Son origine est vraisemblablement liée à l'oxydation de matière organique présente dans les carbonates. Le fluor et le brome montrent de très faibles concentrations. Le brome dans les aquifères est d'origine météorique.

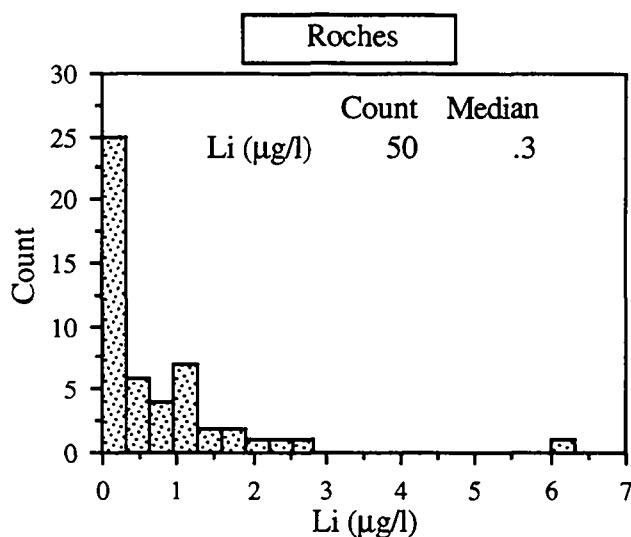
Les 50 tests de lixiviation ont montré des traces d'iode et de fluor, en concentrations non quantifiables. Le brome est absent des roches analysées.

4.4.3. Lithium

Les teneurs en lithium détectées dans les lixiviats et dans les eaux souterraines sont proches ou inférieures à la limite de détection HR-ICP-MS (L.D. comprise entre 1 et 10 µg/l). Dans le cas du lithium, la limite de détection est variable à cause d'un effet mémoire (BENSIMON et al., 1993). L'interprétation de ces données est par conséquent qualitative. On remarque néanmoins une tendance assez nette du Li à s'enrichir dans les eaux contenant des sulfates. Nous renvoyons la discussion de cet aspect au paragraphe 6.2.2. dans lequel est montrée la comparaison des concentrations dans les eaux des aquifères carbonatées avec celles des aquifères de roches évaporitiques (fig. 6.3.).

Essais de lixiviation des roches

Sur 50 lixiviats de roches analysés, 30 contiennent du lithium en concentration inférieure à 7 µg/l. Nous n'avons pas détecté de lithium dans les 20 autres échantillons (fig. 4.42.). Le seul échantillon qui se distingue des autres est le calcaire marneux de l'Aalénien (141) provenant du Jura tabulaire (région n° 1) qui possède 6.3 µg/l de lithium. Dans ce cas le lithium pourrait provenir des argiles (voir plus loin).



Lixiviats de roches	médiane	min.	max.	10e et 90e percentiles	nombre d'échantillons
Li (µg/l)	0.3	0	6.3	0-1.7	50

Figure 4.42. Histogramme des concentrations en lithium dans les lixiviats des roches.

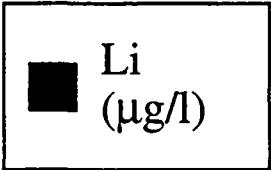
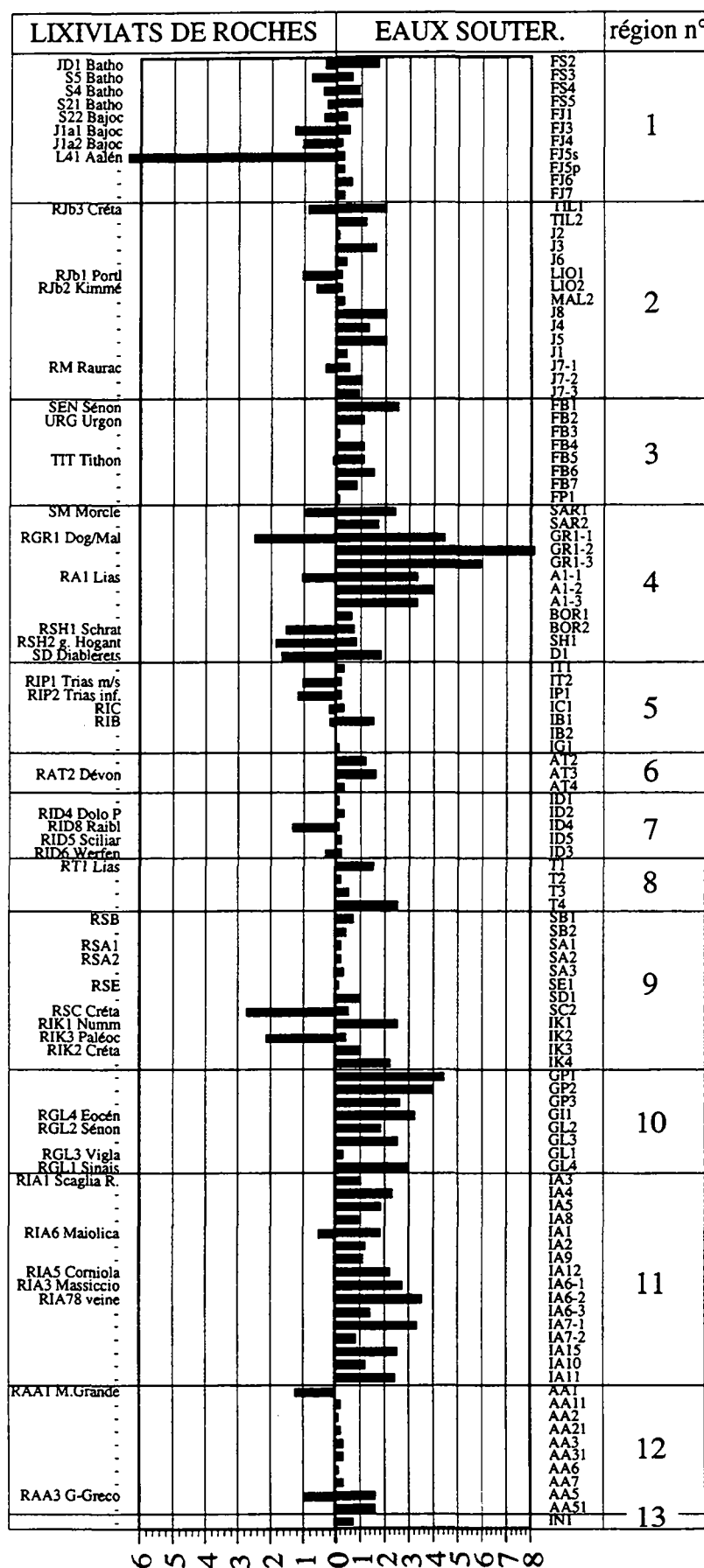
Eaux souterraines

La figure 4.43. montre la variabilité spatiale de cet élément. Les aquifères des eaux à teneurs élevées en sulfates se distinguent nettement des autres par des valeurs supérieures à 2 µg/l. La corrélation avec les sulfates donne un coefficient de 0.7. Il existe toutefois des échantillons qui malgré des teneurs moyennement élevées en Li (de 2 à 4 µg/l), ne montrent pas des teneurs élevées en sulfates (échantillons AT4, région n° 6, GP1, GP2, GP3, région n° 10). Dans ces cas le lithium provient des argiles faisant partie de la roche. En effet, les tests de lixiviation ont montré que la valeur la plus élevée se trouve dans la marne de l'Aalénien du Jura français (L41, 6.5 µg/l).

Sur 112 analyses d'eaux effectuées, la médiane des teneurs en lithium est inférieure à la valeur minimale de la limite de détection (1 µg/l). Des traces de cet élément sont toutefois présentes dans tous les échantillons (ordre de grandeur du ppb). Seuls deux échantillons n'ont pas de lithium en quantité détectable (fig. 4.44.).

En conclusion, l'origine du lithium dans les eaux souterraines est à attribuer à deux sources :

- une première source de lithium sont les minéraux argileux. Cette partie pélitique est toujours présente, en quantité variable, dans les carbonates. Les lixiviats ont montré que la teneur plus élevée se trouve dans les marnes de l'Aalénien du Jura français (6.5 µg/l). La présence du Li dans les argiles est également indiquée dans la littérature (WEDEPOHL, 1978).
- la deuxième source de lithium sont les roches évaporitiques. MANDIA (1991) a mis en évidence, au moyen de tests de lixiviation de différents types de roches évaporitiques, que les valeurs les plus élevées se trouvent dans les cornieules. Ceci explique les teneurs élevées des eaux sulfatées.

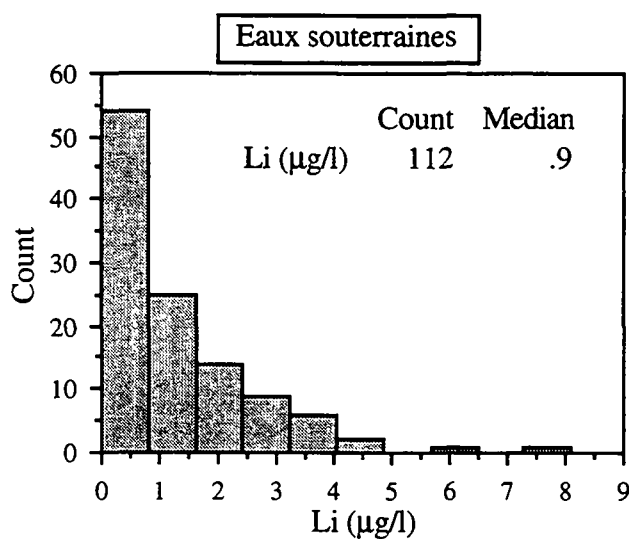


n°	Nom de la région
1	Jura français
2	Jura suisse
3	Bauges, Parmelan
4	Alpes suisses
5	Alpes maritimes
6	Tanneben
7	Dolomites
8	Tessin
9	Slovénie
10	Grèce du NW
11	Burano
12	Marsica orientale
13	Alburni

Limite de détection
(méthode HR-ICP-MS)
variant entre 1 et 10 µg/l

Figure 4.43. Variabilité spatiale du lithium dans les lixiviats de roches et dans les eaux souterraines.

0 5 4 3 2 1 0 1 2 3 4 5 6 7 8



<i>Eaux souterraines</i>	<i>médiane</i>	<i>min.</i>	<i>max.</i>	<i>10e et 90e percentiles</i>	<i>nombre d'échantillons</i>
Li ($\mu\text{g/l}$)	0.9	0	8.1	0.2-3.0	112

Figure 4.44. Histogramme des concentrations de lithium dans les eaux souterraines.

4.4.4. Bore

Généralités

Le bore dans les carbonates marins se trouve surtout associé aux argiles. Une série d'analyses de 2000 échantillons de schistes argileux et argiles a montré une moyenne de 130 ppm de B dans ce type de sédiments (WEDEPOHL, 1978). Des valeurs élevées sont signalées également dans des nodules de manganèse (moyenne de 290 ppm dans 60 échantillons) (WEDEPOHL, 1978). Dans les carbonates marins, différentes études ont montré des teneurs moyennes de B entre 10 et 40 ppm (WEDEPOHL, 1978).

Le dosage du bore par la méthode HR-ICP-MS utilisée dans ce travail présente des problèmes analytiques. La limite de détection pour cet élément est comprise entre 1 et 10 μg de B/l. Elle dérive d'un effet mémoire dû à la forte adsorption de l'élément sur les conduits de l'appareil.

Précipitations atmosphériques

Dans 70 échantillons de pluies en Suisse analysées par ATTEIA (1992), les concentrations en B sont comprises entre des valeurs inférieures à 1 et 20 $\mu\text{g/l}$, avec une moyenne de 5 $\mu\text{g/l}$.

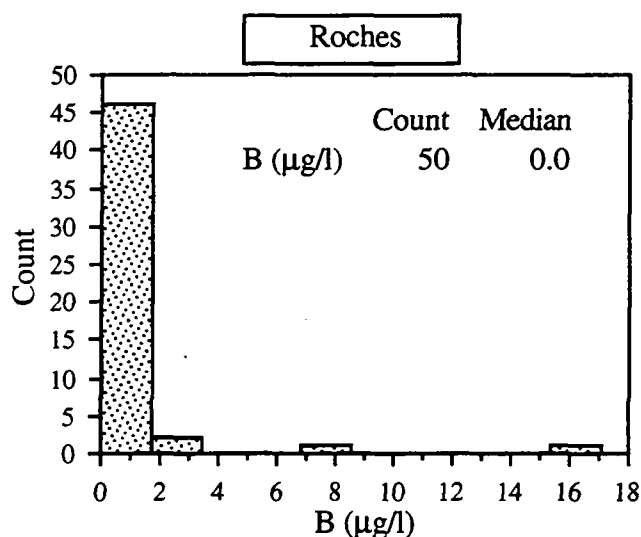
Eaux dans les sols

ATTEIA (1992) met en évidence la libération de B par les sols sur roches carbonatées. Cet élément présente des concentrations élevées dans les eaux des sols du Jura (10 $\mu\text{g/l}$ en moyenne), alors que les teneurs dans l'aquifère et dans la pluie de ce site sont inférieures à 5 $\mu\text{g/l}$.

Essais de lixiviation des roches

Dans l'échantillon de contrôle qui nous avons préparé avec la série de lixiviats, la concentration en bore était élevée, soit 7.4 µg/l. Dans ce cas, cet élément dérive très probablement de la verrerie utilisée dans l'analyse (DAUCHY, 1994).

Sur 50 échantillons de roches analysés, sans tenir compte de la valeur détectée dans l'échantillon de contrôle, nous pouvons affirmer que 43 échantillons ne contiennent pas de bore. Parmi les 7 échantillons restants, 4 montrent une concentration inférieure à 4 µg/l et seulement deux échantillons contiennent du bore en quantité plus élevée. C'est le cas de RIA6 (17 µg/l) et I41 (8 µg/l). L'échantillon RIA6 provient de la Maiolica. Des valeurs élevées de bore se trouvent également dans les eaux de cet aquifère (voir fig. 4.45.).



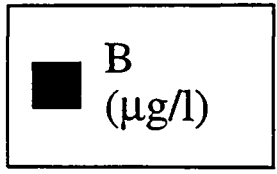
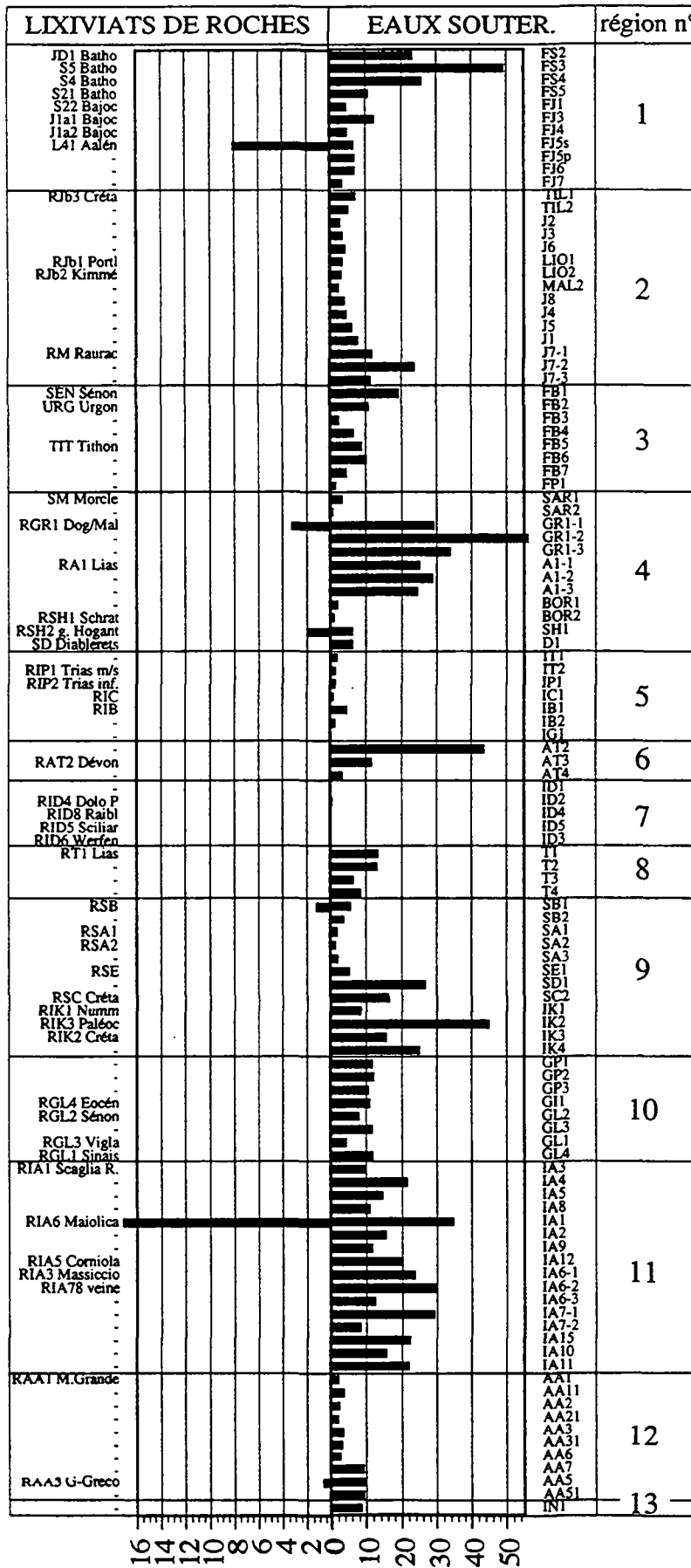
Lixiviats de roches	médiane	min.	max.	10e et 90e percentiles	nombre d'échantillons
B (µg/l)	0	0	17.1	0-0.9	50

Figure 4.46. Histogramme des concentrations en bore dans les lixiviats des roches.

Eaux souterraines

80 % des échantillons d'eaux montre une teneur variant entre 1.1 et 25.9 µg/l de B. Dans 5 échantillons seulement, le bore n'a pas été détecté. L'historgramme des concentrations de B fait ressortir deux populations : les sources dont les teneurs sont inférieures à 15 µg de B/l, et les sources dont les concentrations sont comprises entre 15 et 60 µg/l. Les dernières correspondent à des eaux influencées par des roches évaporitiques dans l'aquifère. Deux exceptions dans ce groupe sont des teneurs élevées en B provenant d'une contamination d'origine agricole.

Dans la figure 4.45. ressort une distribution spatiale bien structurée des concentrations en B dans les eaux. Comme nous l'avons mentionné plus haut, les valeurs élevées en B ont une double origine :

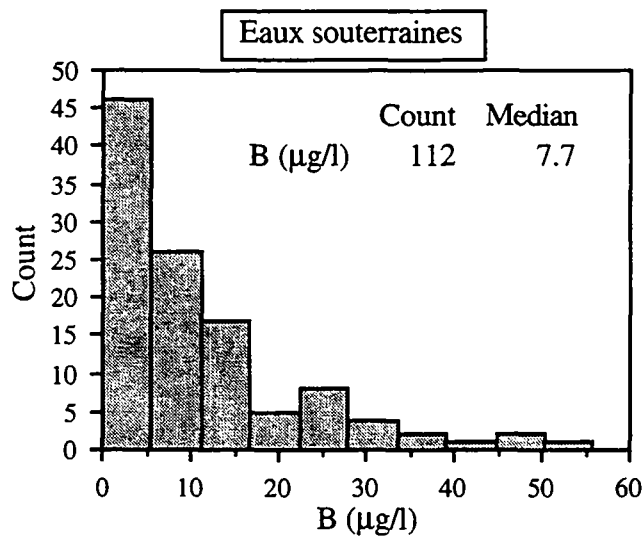


n°	Nom de la région
1	Jura français
2	Jura suisse
3	Bauges, Parmelan
4	Alpes suisses
5	Alpes maritimes
6	Tanneben
7	Dolomites
8	Tessin
9	Slovénie
10	Grèce du NW
11	Burano
12	Marsica orientale
13	Alburni

Limite de détection (méthode HR-ICP-MS) variant entre 1 et 10 µg/l

Figure 4.45. Variabilité spatiale du bore dans les lixiviateurs de roches et dans les eaux souterraines.

- dans les aquifères des sources GR1 et A1 de la région n° 4 et dans l'aquifère du Calcare Massiccio de la région n° 11 (sources IA12, IA6, IA7, IA15, IA10, IA11), les concentrations élevées sont à relier à l'influence des roches évaporitiques dans l'aquifère (voir chapitre 5). Dans ces sources, le bore montre des teneurs comparables à celles observées par MANDIA (1991) dans les aquifères évaporitiques de la Vallée du Rhône en Suisse (moyenne de 27.4 µg/l).
- Les anomalies élevées dans les régions n° 1 (sources FS2, FS3, FS4) et n° 2 (sources J7-1, J7-2, J7-3) ne sont pas corrélées avec les sulfates. Ces eaux subissent probablement une pollution anthropique agricole, indiquée par la présence de nitrates en teneurs supérieures à la médiane (voir fig. 4.33.).

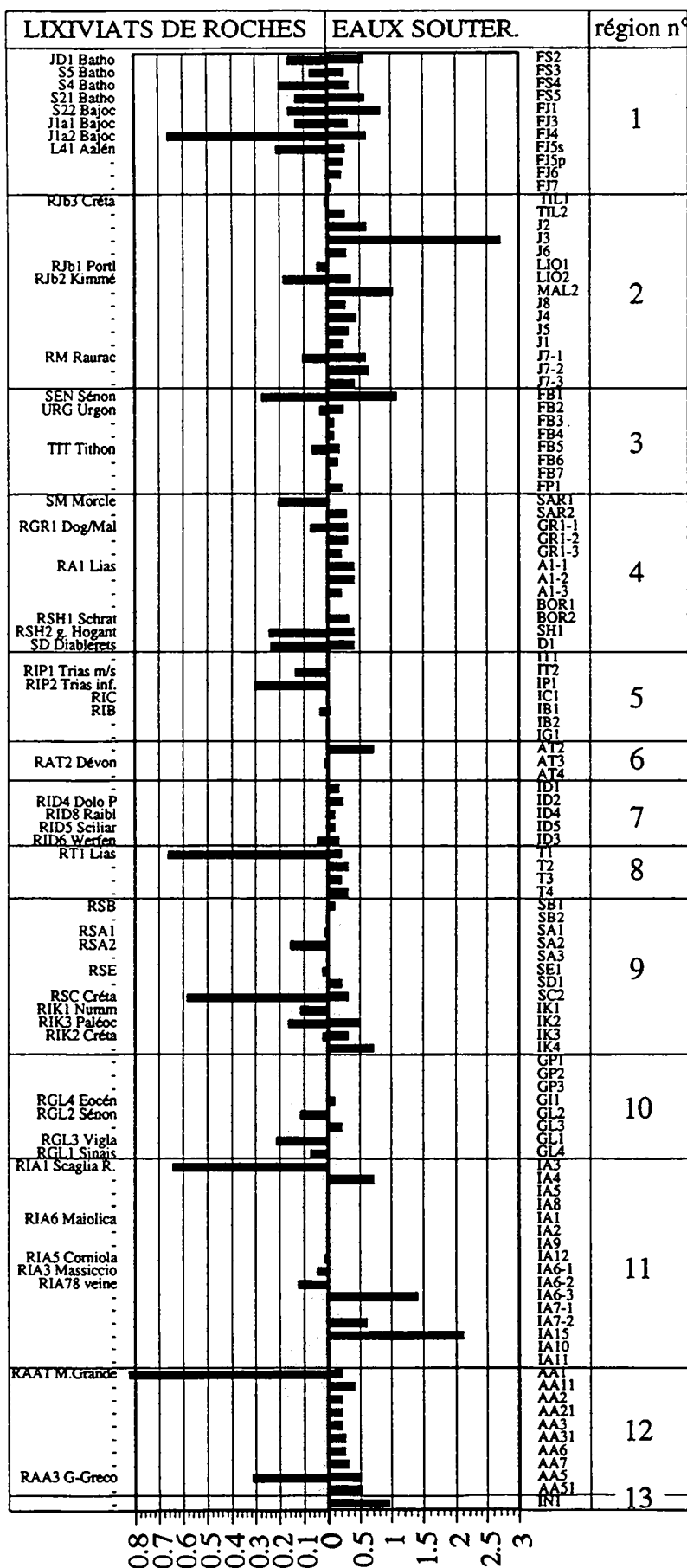


Eaux souterraines	médiane	min.	max.	10e et 90e percentiles	nombre d'échantillons
B (µg/l)	7.7	0	55.9	1.1-25.9	112

Figure 4.47. Histogramme des concentrations de bore dans les eaux souterraines.

4.4.5. Titane

Le titane se trouve dans les carbonates, associé aux minéraux lourds d'origine détritique (WEDEPOHL, 1978). Le titane se trouve surtout dans la magnétite (FeFe₂O₄) et, en concentrations plus élevées, forme l'ulvospinelle (Fe₂TiO₄). Signalons par ailleurs qu'une association du V avec le Ti dans la magnétite a été décrite (ROSE et al., 1979). Dans les carbonates sédimentaires, la magnétite peut se trouver parmi les minéraux détritiques.



■ Ti (µg/l)

- | n° | Nom de la région |
|----|-------------------|
| 1 | Jura français |
| 2 | Jura suisse |
| 3 | Bauges, Parmelan |
| 4 | Alpes suisses |
| 5 | Alpes maritimes |
| 6 | Tanneben |
| 7 | Dolomites |
| 8 | Tessin |
| 9 | Slovénie |
| 10 | Grèce du NW |
| 11 | Burano |
| 12 | Marsica orientale |
| 13 | Alburni |

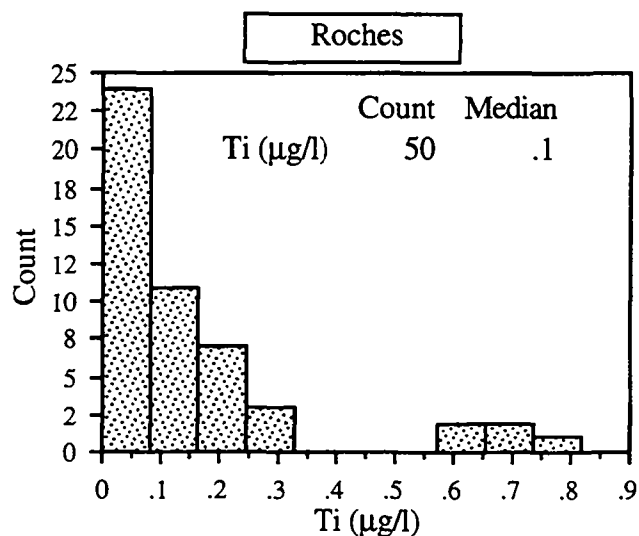
Zone des valeurs inférieures à la limite de détection, méthode HR-ICP-MS

Figure 4.48. Variabilité spatiale du titane dans les lixiviate de roches et dans les eaux souterraines.

Les pluies sont enrichies en Ti à cause des activités industrielles. SALOMONS & FÖRSTNER (1984) citent des concentrations de 2 ng de Ti/kg d'air dans la station météorologique de la Jungfrau (CH) et de 39 ng de Ti/kg d'air en moyenne dans 20 sites urbains en Angleterre⁶.

Essais de lixiviation des roches

Les lixiviats ont mis en évidence la présence de petites quantités de Ti dans les carbonates. La répartition des teneurs en Ti dans ces carbonates est très hétérogène. L'histogramme des concentrations montre deux groupes. Le premier est défini par des valeurs inférieures à 0.3 µg de Ti/l et il est constitué par la majorité des échantillons (45 lixiviats). Dans ce groupe, les concentrations sont généralement inférieures à la limite de détection (0,2 µg/l). Dans le deuxième groupe se trouvent 5 lixiviats qui ont montré une concentration comprise entre 0.6 et 0.8 µg de Ti/l (voir aussi fig. 4.48). Ces roches sont de pétrographie différente. L'échantillon RAA1 est un calcaire récifal pur (aquifère Montagna Grande, région n° 12) et l'échantillon RSC est un calcaire marneux (région n° 9).



Lixiviats de roches	médiane	min.	max.	10e et 90e percentiles	nombre d'échantillons
Ti (µg/l)	0.11	0	0.82	0-0.45	50

Figure 4.49. Histogramme des concentrations en titane dans les lixiviats des roches.

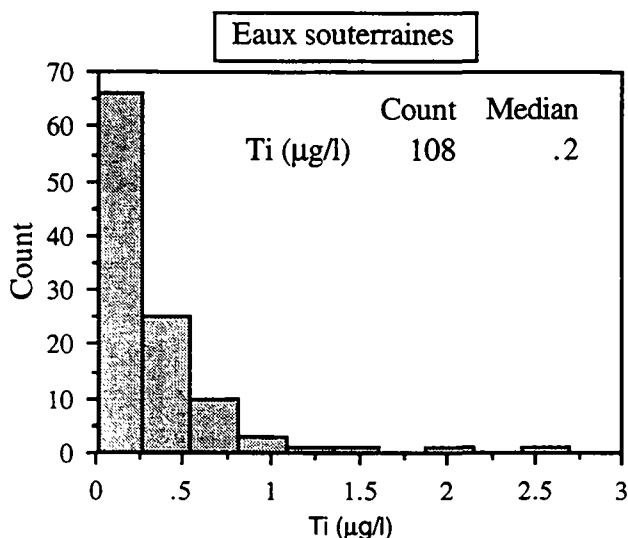
Eaux souterraines

Les analyses des eaux souterraines ont montré la présence de titane dans 70% des échantillons. Les concentrations détectées varient entre la limite de détection (0.2 µg/l) et 2.7 µg/l de Ti.

⁶ 1 mètre cube d'air à 25° C, 760 mm Hg (Standard Cubic Metre) = 1.226 kg

Seulement 10% des échantillons montre des teneurs supérieures à 0.6 µg de Ti/l (voir fig. 4.50.).

Les anomalies élevées proviennent des karsts profonds dans le Calcare Massiccio (région n° 11) et de la source de la Dullive (J3, région n° 2) (fig. 4.48.). Dans ces cas les teneurs en Ti sont corrélées avec Cr, Fe et Mn. L'association de ces éléments en teneurs élevées indique vraisemblablement la présence de colloïdes (probablement Fe/Mn - hydroxydes, voir § 4.4.8.) sur lesquels le Ti peut être adsorbé.



<i>Eaux souterraines</i>	<i>médiane</i>	<i>min.</i>	<i>max.</i>	<i>10e et 90e percentiles</i>	<i>nombre d'échantillons</i>
Ti (µg/l)	0.2	0	2.7	0-0.6	112

Figure 4.50. Histogramme des concentrations en titane dans les eaux souterraines.

Cet élément se trouve dans les lixiviats et dans les eaux souterraines des cinq aquifères suivants : le Dogger dans la région n° 1, la source de la Lizerne dans la nappe de Diablerets, le Monte Generoso dans le canton du Tessin, le Crétacé dans les environs de Trieste et la Montagna Grande dans la région n° 12 (fig. 4.48.). Dans tous ces cas la teneur en Ti dans les eaux est faible, voisine de la limite de détection. Toutefois, cette correspondance entre les lixiviats et les eaux souterraines indique probablement une origine géogène du Ti.

Résumé

Le Ti se montre présent en concentrations faibles (médiane 0.2 µg/l) dans les eaux souterraines des aquifères carbonatés. Son origine est vraisemblablement géogène. Dans le futur, afin de vérifier la validité du Ti comme marqueur dans les eaux souterraines, il sera nécessaire d'étudier en détail les formes dans lesquelles il est transporté dans l'eau (dissous ou sous forme colloïdale).

4.4.6. Chrome

Généralités

Le chrome (Cr) dans les eaux peut se trouver dans deux états d'oxydation différents : en conditions oxydantes l'élément se trouve en état d'oxydation IV, sous forme d'anion chromate (CrO_4^{2-}). En milieu réducteur, il est réduit à l'état d'oxydation III et il précipite sous la forme $\text{Cr}(\text{OH})_3$ solide (BROOKINS, 1988).

Précipitations atmosphériques

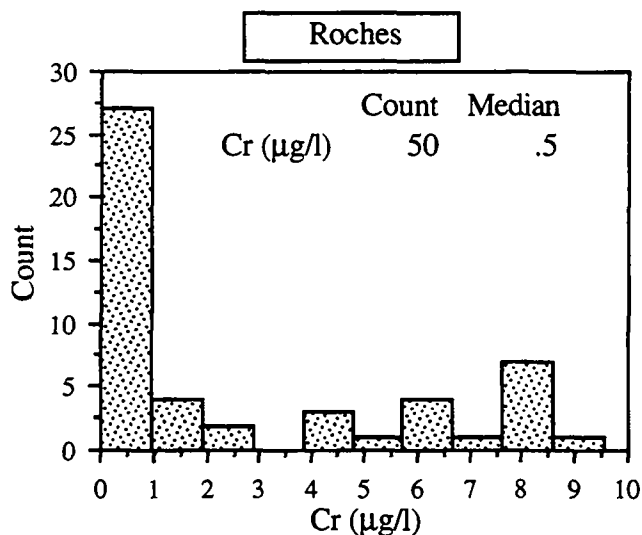
La valeur moyenne des concentrations en chrome dans les pluies en Suisse est de 2 $\mu\text{g/l}$ (ZOBRIST & STUMM, 1979). Toutefois si nous regardons les valeurs qu'ATTELA (1992) cite pour le Jura et pour les Alpes suisses, nous remarquons des valeurs moyennes inférieures, comprises entre 0 et 0.15 $\mu\text{g/l}$.

Eaux dans les sols

Dans les eaux de deux sols carbonatés du Jura suisse, les concentrations moyennes en chrome sont extrêmement faibles, de l'ordre du ppb (ATTELA, 1992).

Essais de lixiviation des roches

Sur 50 échantillons analysés, la médiane des concentrations est de 0.5 $\mu\text{g/l}$. Le chrome n'a pas été détecté dans 14 de ces échantillons. Parmi les 36 échantillons restants, les teneurs détectées varient entre 0 et 10 $\mu\text{g/l}$.

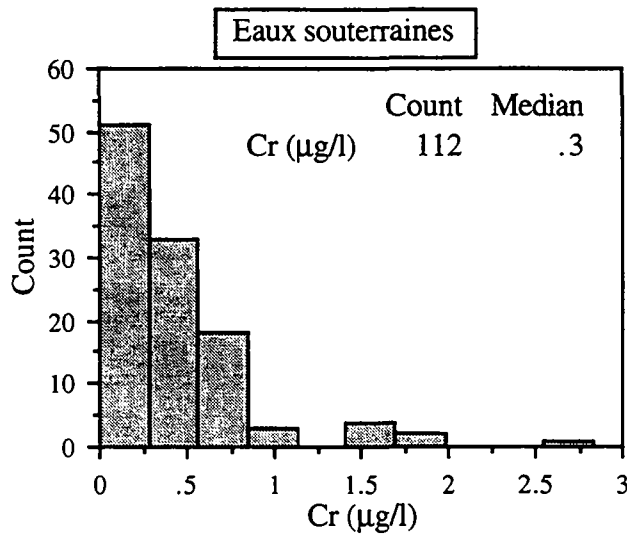


<i>Lixiviats de roches</i>	<i>médiane</i>	<i>min.</i>	<i>max.</i>	<i>10e et 90e percentiles</i>	<i>nombre d'échantillons</i>
Cr ($\mu\text{g/l}$)	0.48	0	9.55	0-8.0	50

Figure 4.51. Histogramme des concentrations en chrome dans les lixiviats des roches.

Eaux souterraines

Sur 112 analyses d'eaux effectuées, 81% des échantillons montre une concentration en chrome comprise entre 0 et 0.8 µg/l. Dans cette série d'analyses nous n'avons pas détecté de chrome dans 10 échantillons.



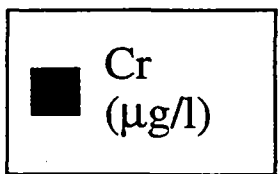
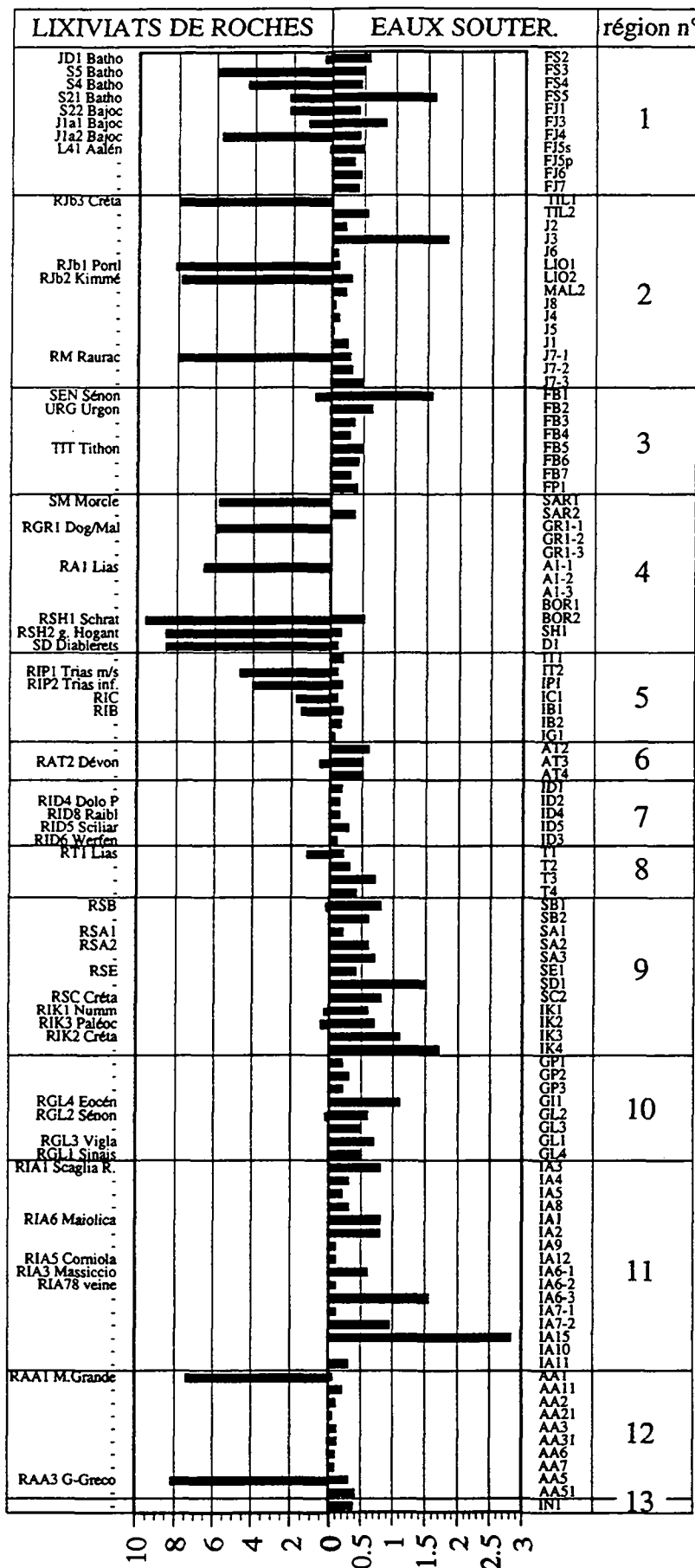
Eaux souterraines	médiane	min.	max.	10e et 90e percentiles	nombre d'échantillons
Cr (µg/l)	0.3	0	2.8	0.03-0.80	112

Figure 4.52. Histogramme des concentrations en chrome dans les eaux souterraines.

Seuls 8 échantillons montrent des teneurs supérieures à 1 µg/l. Ces échantillons sont de deux types :

- des eaux des aquifères mixtes : quatre échantillons qui montrent des concentrations plus élevées que 1 µg/l proviennent des points FS5 (La Romaine), J3 (La Dullive), FB1 (La Rave) et IK4 (Sorgente Oppia). Ces points sont des sources de type 3.2 (voir classification dans le § 2.1.2., liées à des aquifères mixtes composés de roches carbonatées et de sédiments quaternaires (ou de roches carbonatées plus quaternaire et molasse, dans le cas de la Dullive).
- des eaux échantillonnées dans des puits : 5 eaux sont échantillonnées dans des puits (voir § 2.2.3.). Les analyses des eaux de 4 de ces 5 puits (soit les points SD1, GI1, IA6-3, IA15) ont montré des concentrations en chrome plus élevées que 1 µg/l. Le cinquième puits (échantillon IA7-2) montre une teneur en chrome de 0.94 µg/l.

Les puits IA6, IA7 et IA15 ont été échantillonnés deux fois : en octobre 1993 et en janvier 1994. Les teneurs en chrome dans le premier prélèvement sont comprises entre 0.1 et 0.6 µg/l,



n°	Nom de la région
1	Jura français
2	Jura suisse
3	Bauges, Parmelan
4	Alpes suisses
5	Alpes maritimes
6	Tanneben
7	Dolomites
8	Tessin
9	Slovénie
10	Grèce du NW
11	Burano
12	Marsica orientale
13	Alburni

Figure 4.53. Variabilité spatiale du chrome dans les lixiviats de roches et dans les eaux souterraines.

dans le deuxième entre 1 et 3 $\mu\text{g/l}$. Cette grande variation est par ailleurs accompagnée d'une même variation de la teneur en fer dans les mêmes puits.

Enfin, la figure 4.53. montre une absence générale de correspondance entre les valeurs en chrome détectées dans les lixiviats et les teneurs dans les eaux.

Résumé

Dans les eaux souterraines des aquifères carbonatés les teneurs en chrome sont très faibles, inférieures au ppb en moyenne (valeur médiane de 0.3 $\mu\text{g/l}$ pour les eaux souterraines et de 0.5 $\mu\text{g/l}$ pour les lixiviats des roches). En plus, pour cet élément, aucune correspondance n'a été trouvée entre les teneurs analysées dans les lixiviats des roches et celles des eaux souterraines.

Dans les eaux souterraines, les concentrations en chrome plus élevées que 1 $\mu\text{g/l}$ correspondent systématiquement à des échantillons prélevés dans des puits ou à des sources alimentées par des aquifères mixtes (sources situées sur des sédiments quaternaires alimentés par un aquifère carbonaté).

La concentration en chrome dans les eaux souterraines est variée fortement dans le temps.

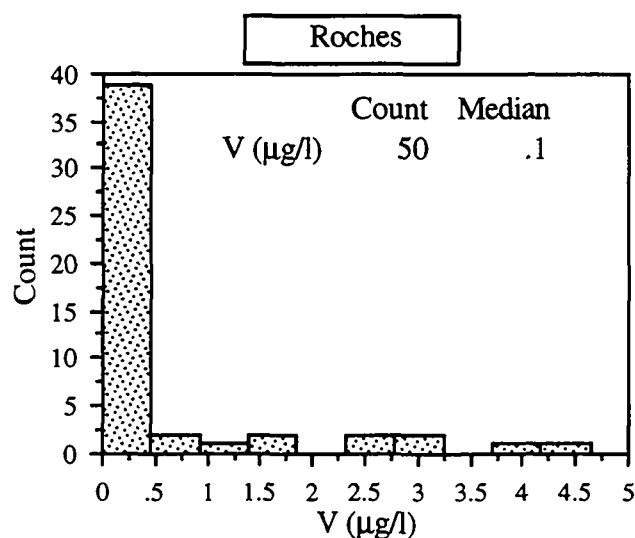
4.4.7. Vanadium

L'origine du vanadium dans les roches est controversée. La distribution de cet élément dans différents types de roches sédimentaires marines est irrégulière (WEDEPOHL, 1978). Cet auteur met en évidence un enrichissement général en vanadium dans des sédiments bitumineux, lié soit à la présence primaire de V dans la matière organique soit au milieu réducteur existant pendant la sédimentation.

Essais de lixiviation des roches

Sur 50 échantillons de roches analysés, 18 échantillons ont une teneur en vanadium inférieure à la limite de détection. Parmi les 32 échantillons restants, seuls six échantillons contiennent du vanadium en quantité plus élevée que 2.5 $\mu\text{g/l}$, soit les roches RSC, RIK1, RIK2, RIK3, RJB1. Les quatre premiers échantillons proviennent de la région n° 9 (karst de Trieste) caractérisée également par une forte anomalie de cet élément dans les eaux souterraines.

Les carbonates de plate-forme des environs de Trieste (région n° 9, fig. 4.55) se sont déposés sur une plate-forme interne (en milieu restreint) entre le Crétacé et le Paléocène inférieur (CUCCHI et al., 1987). Des niveaux de calcaires bitumineux qui témoignent de périodes de sédimentation en milieu réducteur (échantillon RIK3) existent aussi dans le Paléocène. L'abondance de vanadium pourrait avoir la même origine que dans les sédiments bitumineux cités par WEDEPOHL (1978).



Lixiviats de roches	médiane	min.	max.	10e et 90e percentiles	nombre d'échantillons
V (µg/l)	0.1	0	4.64	0-2.6	50

Figure 4.54. Histogramme des concentrations de vanadium dans les lixiviats des roches.

Eaux souterraines

Dans 11 échantillons, soit 10 % du total, nous n'avons pas détecté de vanadium.

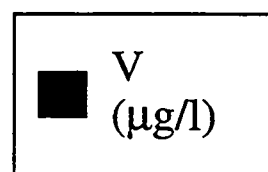
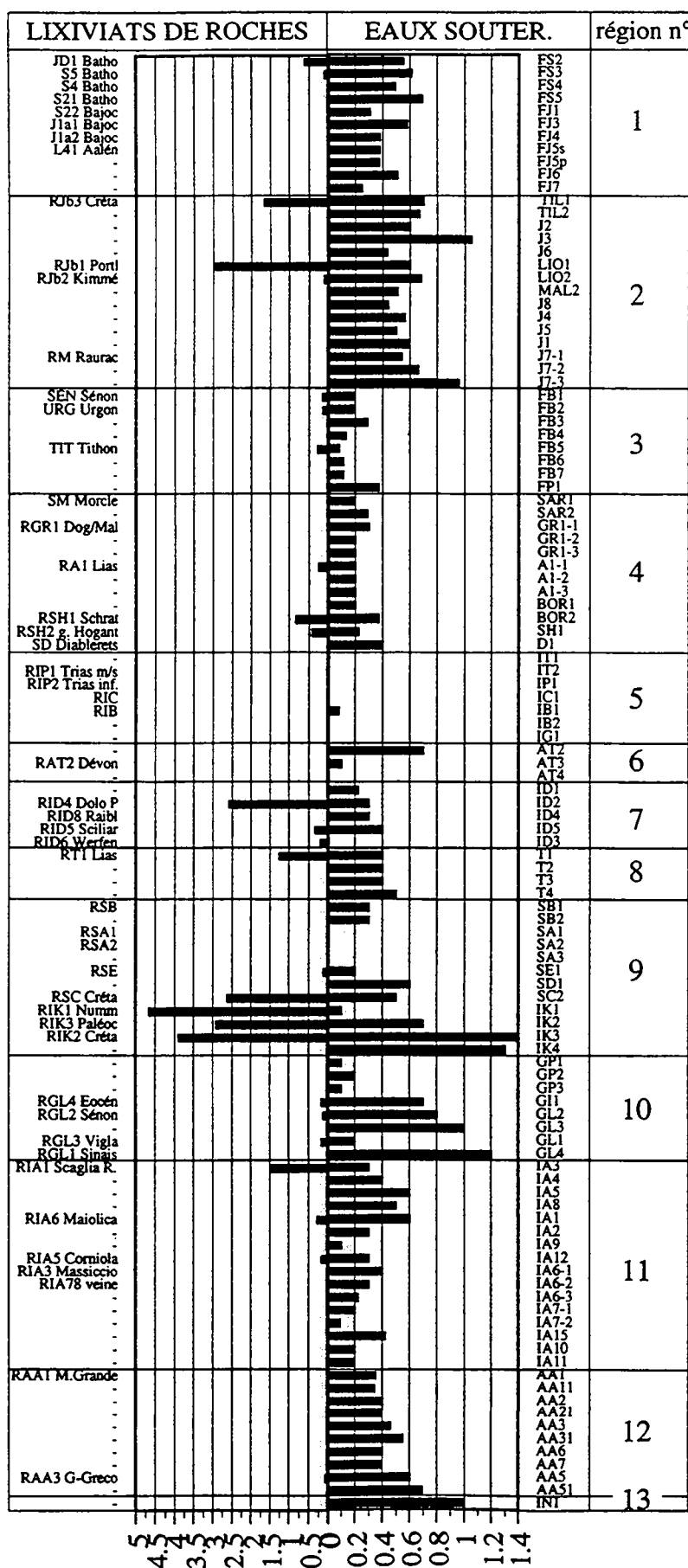
Les régions n° 9 (notamment le karst de Trieste), n° 10 (vallée du Louros) et n° 2 (Jura vaudois) (fig. 4.55.) se distinguent par des valeurs élevées en V.

Les échantillons caractérisés par les concentrations les plus élevées (entre 1.2 et 1.4 µg/l) proviennent de la région n°9 du karst de Trieste. Dans ces cas une forte anomalie caractérise aussi les lixiviats de la matrice de l'aquifère (fig. 4.55.).

Dans la région n° 10 (vallée du Louros au NW de la Grèce), les eaux montrent des valeurs élevées comprises entre 0.6 et 1.2 mg/l. Par contre, les lixiviats de roche ne montrent pas de valeurs élevées en vanadium.

Dans les eaux de l'aquifère du Malm (Portlandien et Kimmeridgien) du Jura suisse, les concentrations sont comprises entre 0.4 et 0.8 µg/l. L'analyse des lixiviats montre une anomalie élevée en V dans le Portlandien et une absence de cet élément dans le Kimmeridgien. Une série de calcaires du Malm a été prélevée dans les environs de la Chaux-de-Fonds, dans le cadre du projet de recherche CADCALC⁷. Les analyses effectuées par le professeur Pfeifer de l'Université de Lausanne (méthode XRF) ont montré une forte anomalie en V dans le

⁷ Titre du projet CADCALC : Le substrat géologique et son implication possible dans l'accumulation de cadmium dans les sols du Haut Jura. Partenaires : Université de Lausanne, Faculté de Sciences, section Science de la Terre et École Polytechnique Fédérale de Lausanne, DGR, IATE Pédologie.



n°	Nom de la région
1	Jura français
2	Jura suisse
3	Bauges, Parmelan
4	Alpes suisses
5	Alpes maritimes
6	Tanneben
7	Dolomites
8	Tessin
9	Slovénie
10	Grèce du NW
11	Burano
12	Marsica orientale
13	Alburni

Zone des valeurs inférieures à la limite de détection, méthode HR-ICP-MS

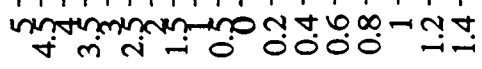
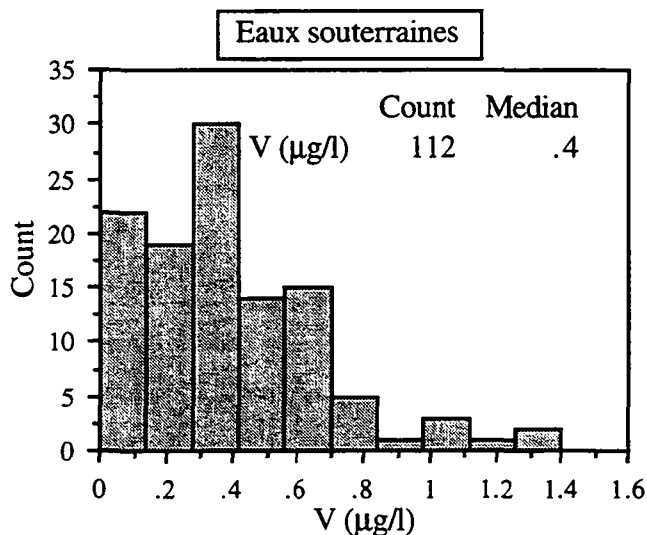


Figure 4.55. Variabilité spatiale du vanadium dans les lixiviats de roches et dans les eaux souterraines.

Portlandien marneux (104 ppm) et des teneurs comprises entre 1 et 9 ppm dans les autres faciès des calcaires de la série entre le Portlandien et le Kimmeridgien (communication personnelle de l'auteur). Ces observations confirment l'origine géogène du vanadium (provenant vraisemblablement de la partie marneuse de l'étage du Portlandien) dans les eaux de l'aquifère du Malm.



Eaux souterraines	médiane	min.	max.	10e et 90e percentiles	nombre d'échantillons
V (µg/l)	0.4	0	1.4	0.1-0.7	112

Figure 4.56. Histogramme des concentrations de vanadium dans les eaux souterraines.

En conclusion, les concentrations élevées en vanadium dans les eaux souterraines analysées sont d'origine géogène. L'aquifère du Malm dans le Jura vaudois et celui du Crétacé des environs de Trieste sont caractérisés par des anomalies élevées en cet élément. L'origine du vanadium est liée vraisemblablement aux niveaux marneux du Portlandien inférieur dans le Jura vaudois et aux sédiments qui se sont déposés en milieu réducteur de plate-forme interne (Calcari bituminosi du Paléocène) près de Trieste.

4.4.8. Manganèse et fer

Généralités

La concentration en manganèse dans les sédiments marins et océaniques peut représenter 0.003 à 9% du sédiment (CORBIN, 1994). Le fer y est également présent en concentrations élevées. Dans les carbonates marins, la teneur moyenne en fer est 3 fois plus élevée que celle du manganèse, soit 3800 ppm (TUREKIAN & WEDEPOHL, 1961).

Un enrichissement des deux éléments peut avoir lieu en fonction de la granulométrie. Les sédiments les plus fins ont tendance à être les plus enrichis. La plupart des fonds océaniques

sont couverts de sédiments qui contiennent plus de 0.5% de manganèse. Les concentrations plus élevées correspondent aux rides médio-océaniques actives, ce qui révèle l'origine hydrothermale de cet élément. BOSTROM (1969) a montré que plus le taux d'expansion océanique au niveau d'une ride est élevé, plus l'apport de Mn hydrothermal dans les sédiments carbonatés et siliceux des fonds océaniques est important.

L'association du Mn et du Fe avec les carbonates peut avoir trois origines :

- adsorption sur la surface des particules carbonatées;
- les fragments calcaires peuvent servir de nucleus à l'accrétion d'hydroxydes de Mn et de Fe;
- Mn^{2+} et Fe^{2+} peuvent remplacer Ca^{2+} dans le réseau de la calcite durant le processus de diagenèse. Ce phénomène est toutefois moins important que les deux autres.

Dans les sédiments carbonatés, lorsque le matériel calcaire est en partie dissous, le manganèse contenu dans le réseau de la calcite semble être le premier élément à être transféré dans la solution, pour être ensuite adsorbé sur les particules en suspension (MARTIN & KNAUER, 1983).

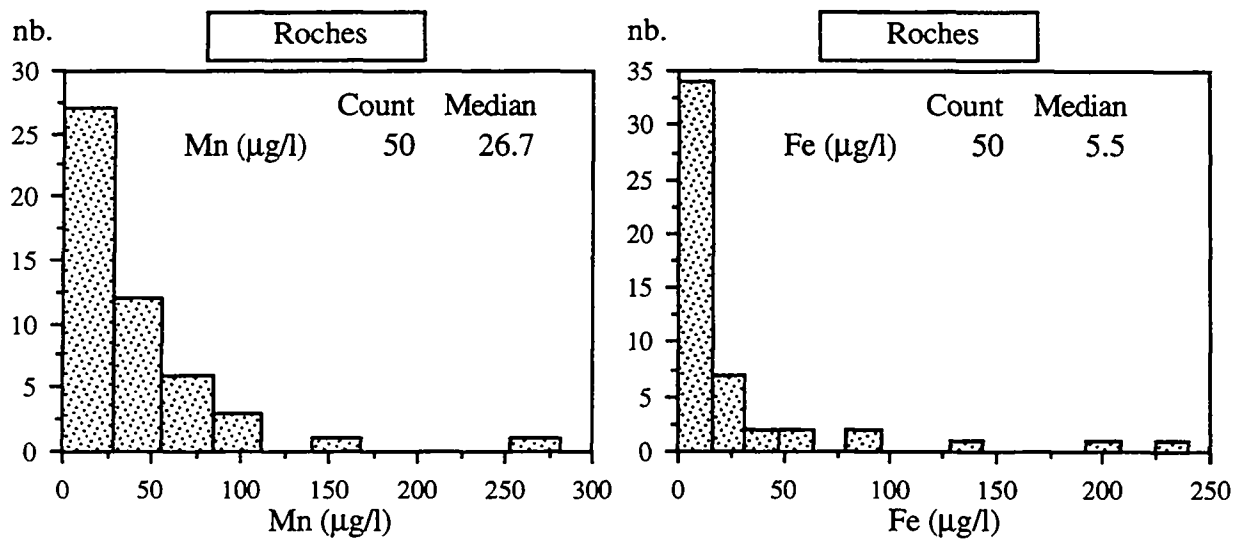
Eaux de pluie et des sols

Dans les deux sites du Jura du projet AQUISOL (sol sur prairie : rendzine et sol sous forêt : cambisol), le fer et le manganèse ont montré une évolution comparable au passage de l'atmosphère au sol. Les deux éléments sont présents dans la pluie avec des concentrations comprises entre 2 et 25 $\mu g/l$ et sont retenus dès la surface du sol. Dans les eaux des lysimètres, les concentrations sont réduites de 2 à 10 fois (ATTEIA, 1992). A l'exutoire du bassin versant (source de la Lionne : LIO), les teneurs en Fe et Mn sont comparables à celles des eaux prélevées à la base du sol.

Essais de lixiviation des roches

Sur 50 lixiviats, 30 échantillons montrent une teneur comprise entre 0.2 et 60 μg de Mn/l. Seuls 11 échantillons montrent des teneurs en manganèse inférieures à la limite de détection. Les teneurs les plus élevées varient entre 60 et 120 $\mu g/l$ (9 échantillons).

Le fer montre des teneurs également variables dans les lixiviats. Sur 50 échantillons, 35 montrent une concentration inférieure à 60 $\mu g/l$ et 5 échantillons contiennent du fer en quantité plus élevée. Dans 10 lixiviats nous n'avons pas détecté de Fe.



Lixiviats de roches	médiane	min.	max.	10e et 90e percentiles	nombre d'échantillons
Mn (µg/l)	26.74	0	281.1	0-85.3	50
Fe (µg/l)	5.5	0	240.4	0-68.6	50

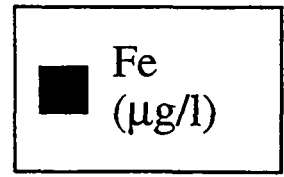
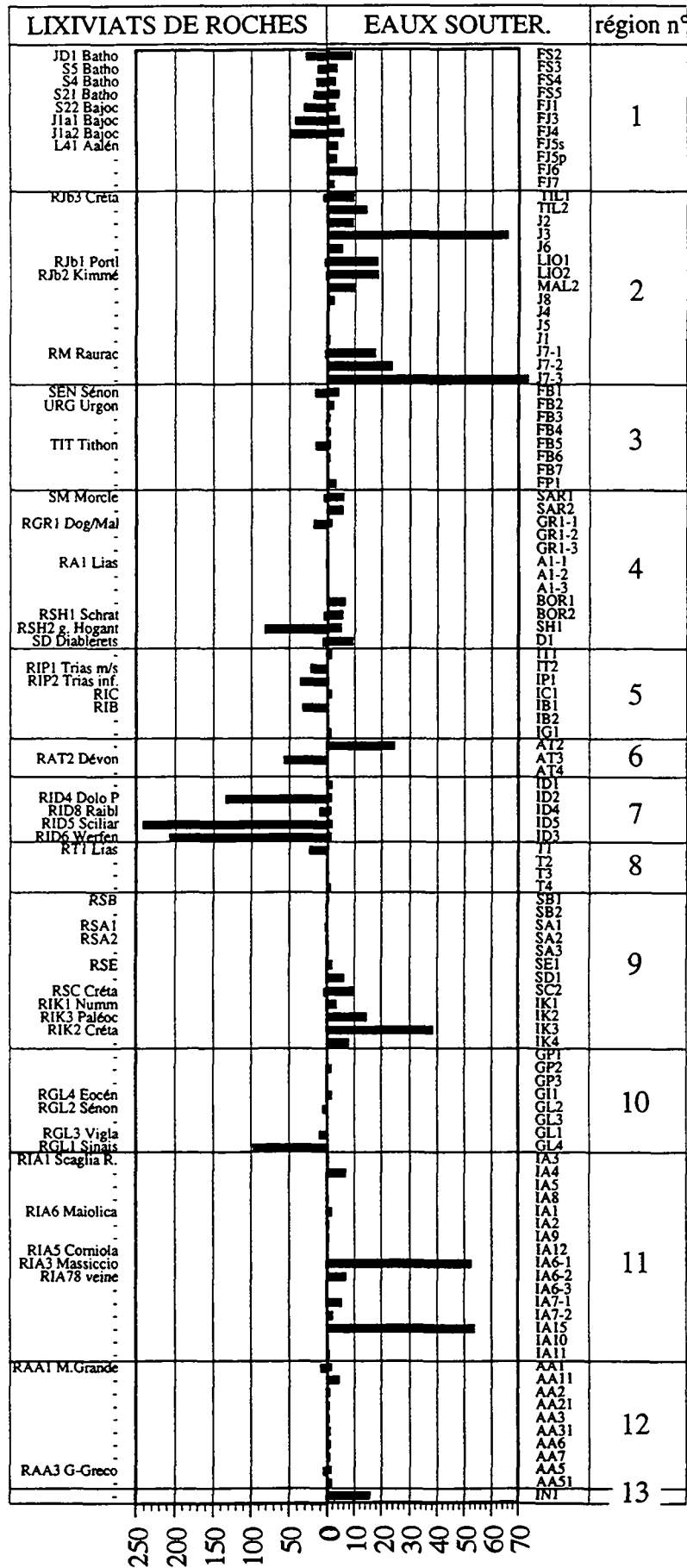
Figure 4.57. Histogrammes des concentrations en Mn et Fe dans les lixiviats des roches.

Eaux souterraines

Le Mn a été analysé dans 112 eaux souterraines. Dans 9 échantillons, soit 8% du total, nous n'avons pas détecté de manganèse. Les autres échantillons montrent des teneurs variant entre 0.1 et 40 µg de Mn/l (fig. 4.60.).

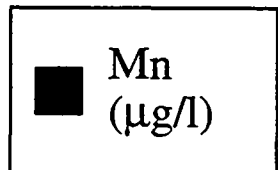
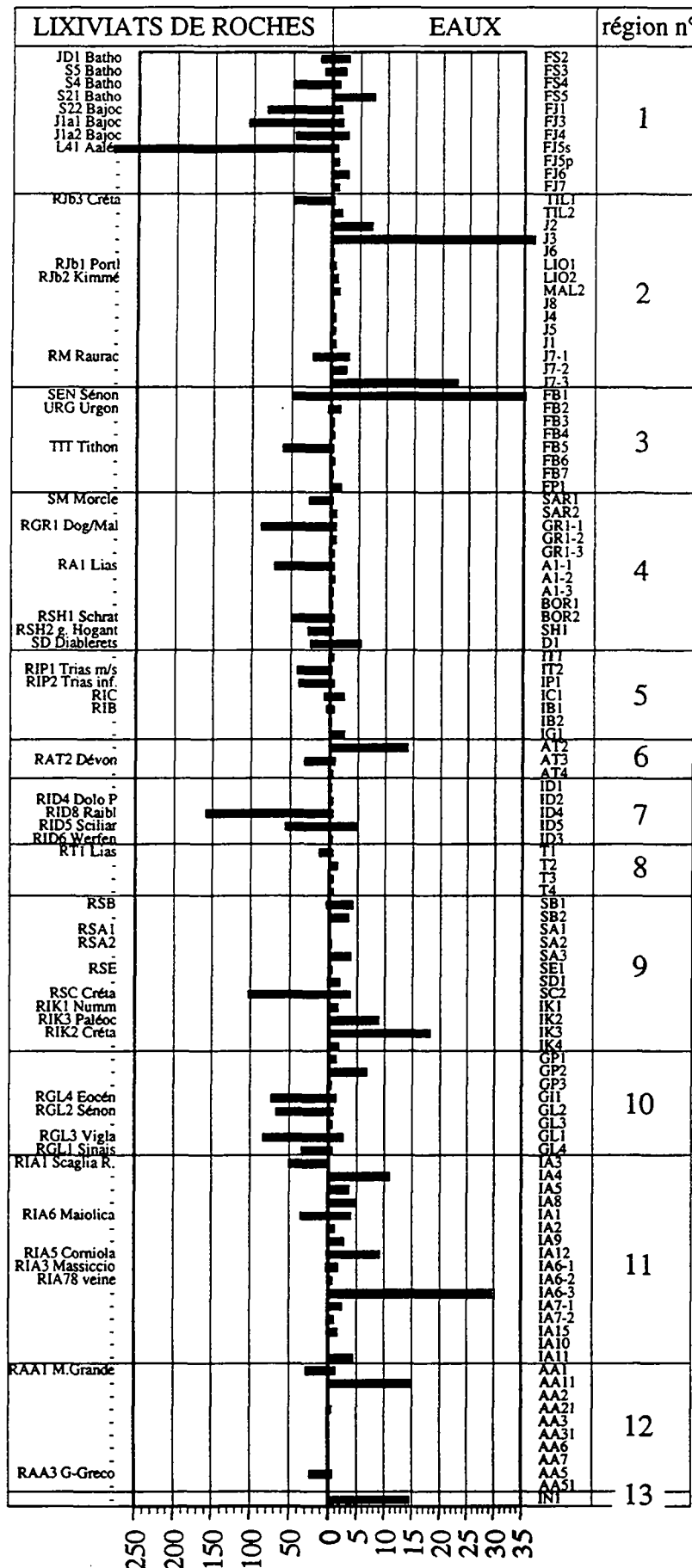
Les calculs de spéciation montrent que le Fe, dans 71% des eaux analysées, se trouve sous la forme d'hydroxydes de charge 0. Ceci explique la concentration généralement faible de cet élément dans les eaux souterraines. Comme nous l'avons rappelé plus haut, le Fe est présent en quantités remarquables dans les carbonates. Les concentrations élevées dans les lixiviats le confirment. Les teneurs plus élevées dans les lixiviats sont dues au pH acide (environ 6.5) imposé durant l'essai.

Le traitement de statistique descriptive des concentrations en fer montre que 80% des eaux ont une concentration comprise entre la limite de détection et 16 µg de Fe/l. Dans 24% des échantillons, nous n'avons pas détecté de fer. Une teneur anormale de 4 mg/l de fer mesurée dans l'échantillon IA6-3 a été éliminée du traitement statistique. Cet échantillon provient d'un karst profond et couvert dans le Calcare Massiccio dans les Apennins. Le prélèvement a été effectué dans le puits AQUATER qui capte l'aquifère à 250 m de profondeur. Dans ce cas, l'anomalie de fer est liée aux conditions redox perturbées par l'ouverture du puits. Le contact avec l'oxygène de l'atmosphère a vraisemblablement favorisé une oxydation du fer et une précipitation d'hydroxydes. Cette anomalie est discutée dans le paragraphe 5.11.



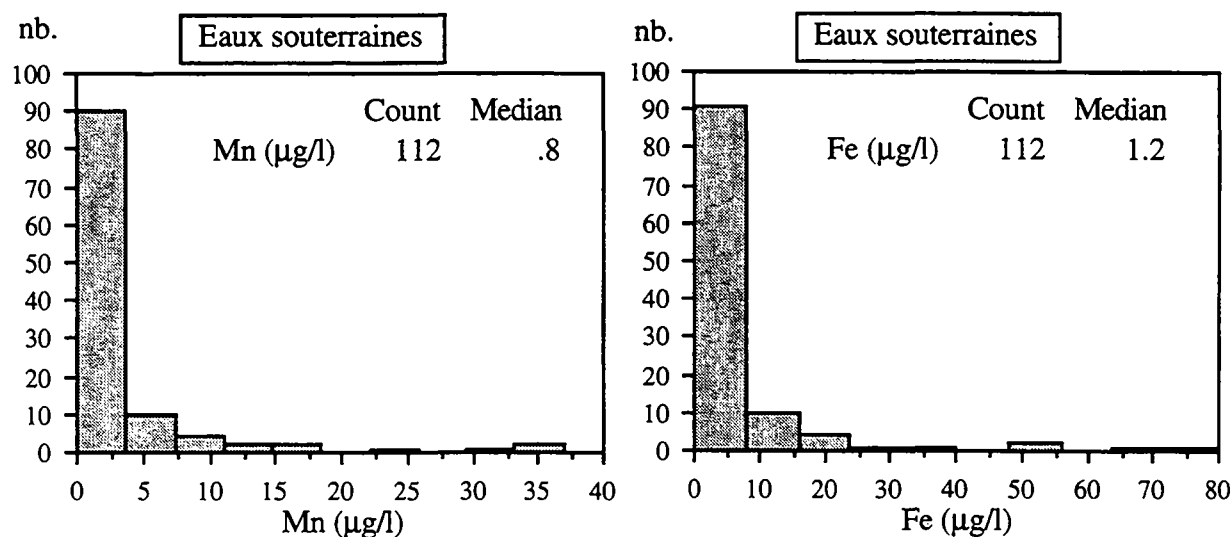
n°	Nom de la région
1	Jura français
2	Jura suisse
3	Bauges, Parmelan
4	Alpes suisses
5	Alpes maritimes
6	Tanneben
7	Dolomites
8	Tessin
9	Slovénie
10	Grèce du NW
11	Burano
12	Marsica orientale
13	Alburni

Figure 4.58. Variabilité spatiale du fer dans les lixiviats de roches et dans les eaux souterraines.



n°	Nom de la région
1	Jura français
2	Jura suisse
3	Bauges, Parmelan
4	Alpes suisses
5	Alpes maritimes
6	Tanneben
7	Dolomites
8	Tessin
9	Slovénie
10	Grèce du NW
11	Burano
12	Marsica orientale
13	Alburni

Figure 4.59. Variabilité spatiale du manganèse dans les lixiviats de roches et dans les eaux souterraines.



<i>Eaux souterraines</i>	<i>médiane</i>	<i>min.</i>	<i>max.</i>	<i>10e et 90e percentiles</i>	<i>nombre d'échantillons</i>
Mn (µg/l)	0.8	0	36.9	0.1-7.9	112
Fe (µg/l)	1.2	0	4000	0-16.2	112

Figure 4.60. Histogrammes des concentrations en manganèse et fer dans les eaux souterraines.

Les figures 4.58. et 4.59. montrent la variabilité spatiale des concentrations en Fe et Mn dans les eaux et les lixiviats.

Les anomalies se trouvent dans les deux catégories d'eaux suivantes :

- les sources situées dans des sédiments quaternaires. Ces 5 sources sont la fontaine de la Rave (FB1), le plan d'eau du Châtelard (FB2), la source de la Romaine (FS5), la source Oppia (IK4) et la source Capo d'acqua Tasso (AA1). Les dépôts quaternaires dans les points FS5, IK4 et AA1 sont d'origine locale. Dans ces 5 sources, des sédiments de granulométrie moyenne ou fine recouvrent l'aquifère carbonaté et le tamponnent. Ces 5 points ont été inclus intentionnellement dans le réseau d'observation pour étudier l'influence du Quaternaire sur la composition chimique des eaux provenant d'aquifères carbonatés. Dans les 5 sources, le Mn et le Fe ont une concentration supérieure à la médiane. Les teneurs élevées sont vraisemblablement dues à la présence d'argiles et à l'écoulement en milieu poreux favorisant les interactions de l'eau avec la roche (surface de contact plus grande).
- les karsts profonds. L'aquifère du Calcare Massiccio et la source Hammerbach (AT2) dans le massif de Tanneben sont les deux exemples de cette catégorie. Dans le premier se trouve le puits IA6 (anomalie de 4000 µg de Fe/l, déjà mentionné plus haut) et les puits IA7 et IA15. Les teneurs de Fe et Mn dans les puits du Calcare Massiccio ont été analysées deux à trois fois. Il existe une variation temporelle importante pour les deux éléments dans les différents prélèvements. Aux anomalies élevées en Fe correspondent des valeurs également élevées en Mn. Dans ce cas, les variations du Fe et du Mn sont à relier aux fluctuations

temporelles des conditions Eh-pH. En effet, durant les périodes sèches (échantillons IA6-1, -2, IA7-1) la recharge du réservoir est faible et l'apport d'oxygène diminue. Les valeurs Eh-pH diminuent également. Dans ces conditions, la mobilité des deux éléments change. Le Fe passe de l'état d'oxydation II en conditions réduites (sous forme de cation $2+$, mobile dans l'eau) à l'état d'oxydation III en conditions normales et oxydantes. Dans son état d'oxydation III, le fer se trouve sous la forme $\text{Fe}(\text{OH})_3^0$ (moins mobile) en conditions normales, ou sous la forme $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ (plus mobile) en conditions plus oxydantes. Le Mn se trouve sous forme de cation à charge $2+$ en conditions normales et réduites et sous forme d'oxyde (donc moins mobile) dans l'état d'oxydation II ou IV en conditions très oxydantes (BROOKINS, 1988).

Résumé

Le manganèse et le fer dans les eaux apparaissent d'origine géogène. Leur utilisation comme marqueurs est toutefois difficile à cause de leur variabilité temporelle. Cette variabilité est à lier soit à des transports sous forme colloïdale (hydroxydes et argiles) soit à de faibles changements de conditions rédox dans les aquifères. Les répétitions des prélèvements dans les puits du Calcare Massiccio et à la source AA1 située dans les dépôts quaternaires ont mis en évidence cette variabilité dans le temps.

4.4.9. Aluminium

Cet élément est connu pour être un élément souvent transporté sous forme colloïdale aussi bien dans la pluie que dans les eaux de surface et souterraines (MERIAN, 1991). Nos échantillons d'eaux et de lixiviats ont été acidifiés non filtrés avant l'analyse. Ainsi les teneurs analysées correspondent à la quantité d'Al total dans l'échantillon, sans distinction entre la fraction en solution et la fraction colloïdale.

Pour connaître les proportions de l'aluminium en solution et sous forme colloïdale dans les solutions contenant les anomalies élevées, nous avons calculé l'indice de saturation de la gibbsite ($\text{Al}(\text{OH})_3$). Ce minéral se forme dans des sols acides tropicaux (DEER et al., 1985) et il est impossible de le trouver sous nos latitudes. Sur cette base nous supposons que si les calculs montrent une forte sursaturation en gibbsite dans la solution (c'est le cas par exemple dans les eaux souterraines des Dolomites), l'aluminium total analysé se trouve en partie sous forme colloïdale.

Les calculs de spéciation de Wateq4f montrent que la forme en solution de l'aluminium dans les lixiviats et dans les eaux souterraines est $\text{Al}(\text{OH})_4^-$. Cette forme correspond aux indications données par APPELO & POSTMA (1993) pour des eaux souterraines comparables aux nôtres, qui ont un pH neutre ou faiblement basique.

Précipitations atmosphériques

Dans les échantillons de pluies récoltés dans le Jura et dans les Alpes suisses par ATTEIA (1992), les concentrations en Al sont inférieures à la limite de détection de la méthode utilisée ($0.2 \mu\text{l}$). Il est toutefois signalé une variabilité des concentrations en Al dans l'atmosphère, fixé sur des fines particules de poussière transportées par le vent (HEM, 1985).

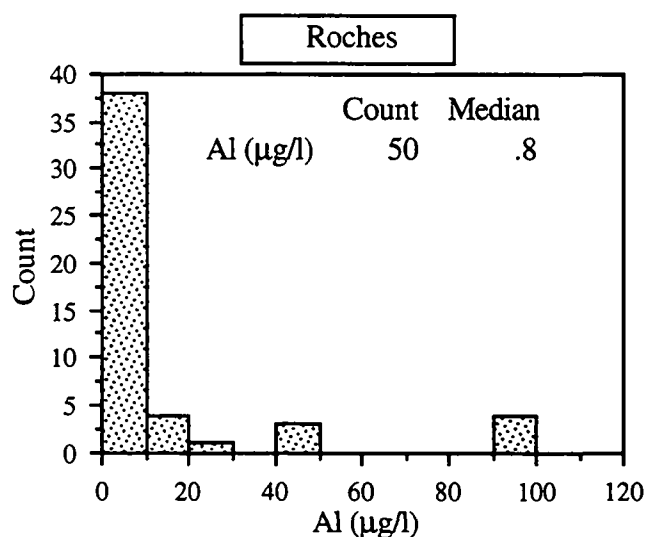
Eaux dans les sols

Dans les eaux des sols carbonatés étudiés par ATTEIA (1992), l'aluminium n'a pas été détecté en concentrations supérieures à la limite de détection. Cette faible concentration de Al est due surtout au pH basique caractérisant ce type de sols. Dans ces conditions la mise en solution des minéraux contenant de l'aluminium est négligeable.

Essais de lixiviation des roches

Dans les lixiviats la teneur en aluminium est fortement variable. Vingt-deux échantillons se caractérisent par des teneurs indétectables en aluminium, les autres présentent des concentrations qui varient entre des teneurs non quantifiables et 100 µg/l. La médiane est 0.8 µg/l. L'échantillon blanc de contrôle a montré 3.2 µg de Al/l. Cette valeur ne peut s'expliquer que par une contamination provenant de l'atmosphère du laboratoire. Les teneurs en Al dans les lixiviats de la matrice de l'aquifère et dans les eaux ne présentent pas de corrélation.

Dans les sédiments, l'aluminium provient des feldspaths et des minéraux argileux (illite, montmorillonite, Fe-chlorite, glauconite). Ces minéraux sont toujours présents dans les roches carbonatées, en proportions variables.

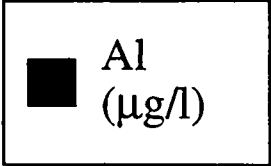
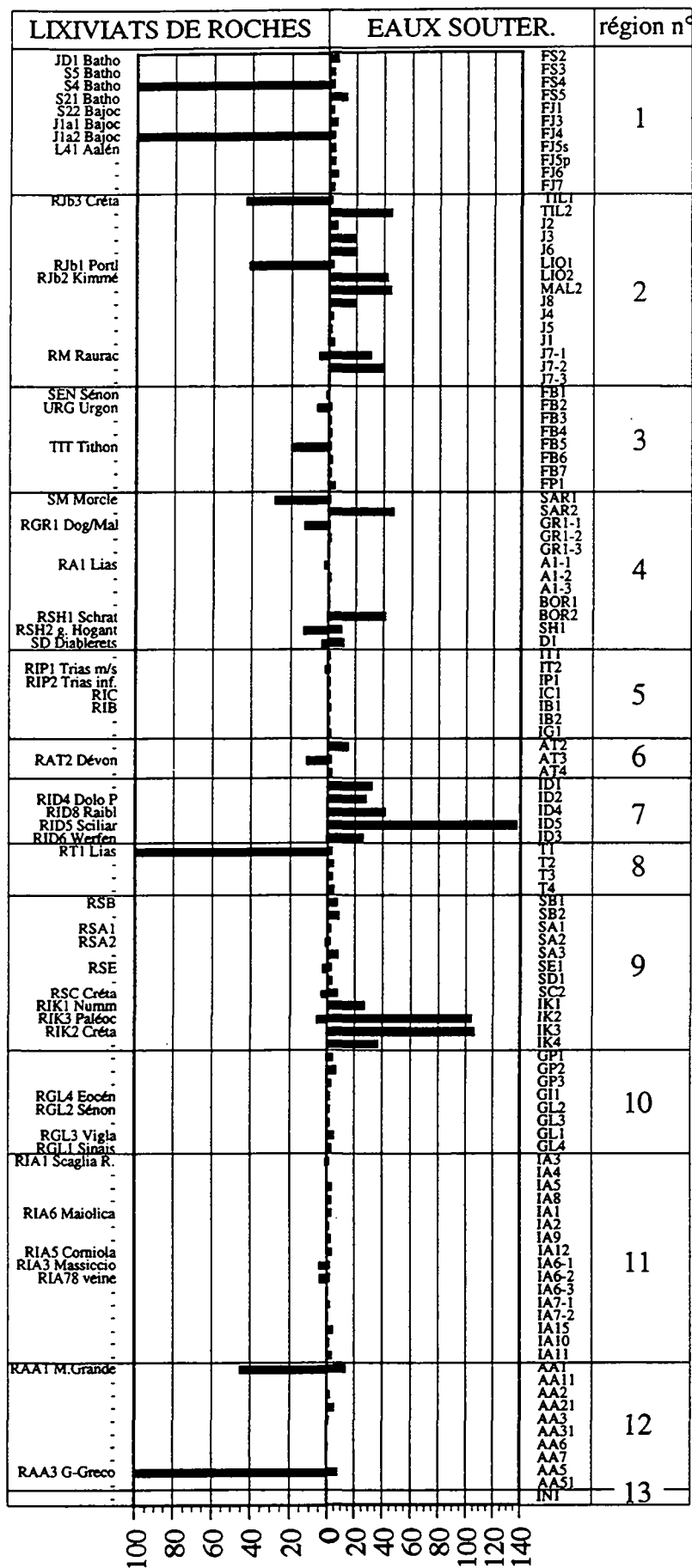


<i>Lixiviats de roches</i>	<i>médiane</i>	<i>min.</i>	<i>max.</i>	<i>10e et 90e percentiles</i>	<i>nombre d'échantillons</i>
Al (µg/l)	0.80	0	100.0	0-43.7	50

Figure 4.61. Histogramme des concentrations en aluminium dans les lixiviats des roches.

Eaux souterraines

Les teneurs en aluminium dans les eaux souterraines sont également très variables. Les concentrations les plus typiques (trouvées dans 70% des échantillons) sont comprises entre 0.5

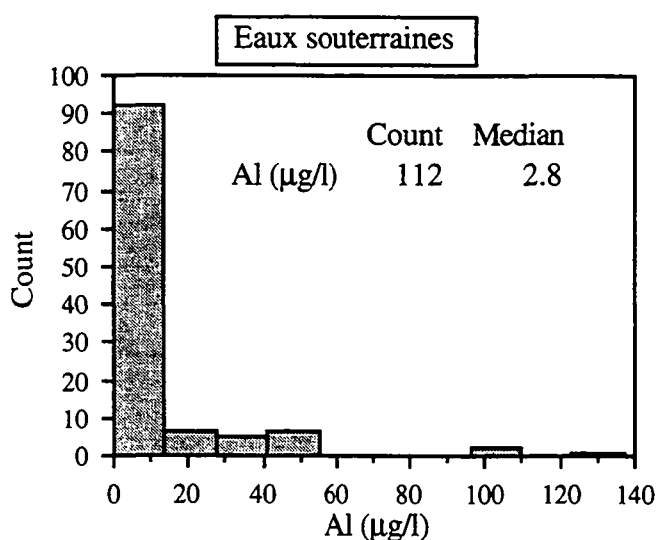


n°	Nom de la région
1	Jura français
2	Jura suisse
3	Bauges, Parnelan
4	Alpes suisses
5	Alpes maritimes
6	Tanneben
7	Dolomites
8	Tessin
9	Slovénie
10	Grèce du NW
11	Burano
12	Marsica orientale
13	Alburni

Figure 4.62. Variabilité spatiale de l'aluminium dans les lixiviats de roches et dans les eaux souterraines.

et 8 $\mu\text{g/l}$. 80% des valeurs varie entre 0.5 et 33.2 $\mu\text{g/l}$. Nous n'avons pas détecté d'aluminium dans 9 échantillons seulement.

Des valeurs très élevées de Al font ressortir nettement les eaux provenant des régions 7 et 9 (fig. 4.62.). Dans ces deux cas l'indice de saturation de la gibbsite est compris entre +1 et +3, ce qui indique que dans ces eaux l'aluminium est probablement sous forme colloïdale. La silice dans les mêmes eaux ne se corrèle pas avec l'aluminium. Un transport de l'aluminium par des argiles est donc peu probable.



<i>Eaux souterraines</i>	<i>médiane</i>	<i>min.</i>	<i>max.</i>	<i>10e et 90e percentiles</i>	<i>nombre d'échantillons</i>
Al ($\mu\text{g/l}$)	2.8	0	137	0.5-33.2	112

Figure 4.63. Histogramme des concentrations en aluminium dans les eaux souterraines.

Dans les sources de la région n° 12 (Marsica orientale) nous avons répété deux fois l'échantillonnage et nous avons constaté une forte variabilité des teneurs en aluminium (fig. 4.62.). Les sources AA1 et AA5 notamment montrent des valeurs plus élevées dans le premier échantillonnage, qui correspond à un débit supérieur. Dans ce cas la variation est donc à relier au régime d'écoulement turbulent. Des expériences effectuées par HESSKE (1995) dans le plateau molassique en Suisse ont également montré une influence du type d'écoulement sur la teneur en aluminium dans l'eau souterraine.

Résumé

L'aluminium se montre anormal. Son interprétation est complexe car il est lié à la turbidité de l'eau. Des valeurs élevées ($> 30 \mu\text{g/l}$) en aluminium marquent les aquifères des Dolomites et du karst des environs de Trieste. Toutefois, l'hypothèse que la variabilité temporelle des concentrations en aluminium est liée au régime d'écoulement mérite d'être confirmée par des prélèvements supplémentaires.

4.4.10. Nickel

Précipitations atmosphériques

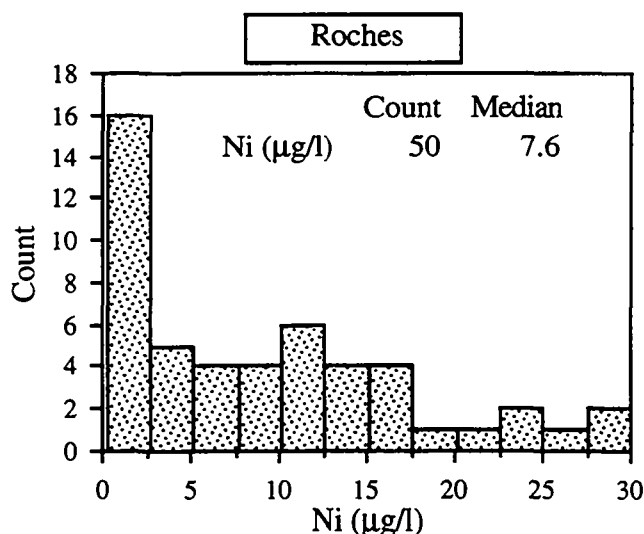
La médiane des pluies en Suisse occidentale est de 0.1 µg de Ni/l (ATTEIA, 1992). Le Ni dans l'atmosphère est transporté sur des particules en suspension. Des concentrations élevées de Ni dans les pluies sont liées aux apports de cendres et d'autres particules produites par les activités industrielles (SALOMONS & FÖRSTNER, 1984).

Eaux dans les sols

Dans les eaux des sols la libération de Ni est favorisée en milieu acide, pour des pH inférieurs à 5 (ATTEIA, 1992). Le nickel est peu mobile dans les sols sur roches carbonatées : il est fixé sous forme de carbonate ou d'hydroxyde. Les concentrations dans les eaux prélevées à la base des sols carbonatés sont comprises entre 0.5 et 1 µg/l (ATTEIA, 1992). Ces valeurs sont comparables à la valeur de la médiane dans les eaux souterraines (0.7 µg/l).

Essais de lixiviation des roches

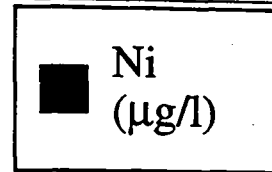
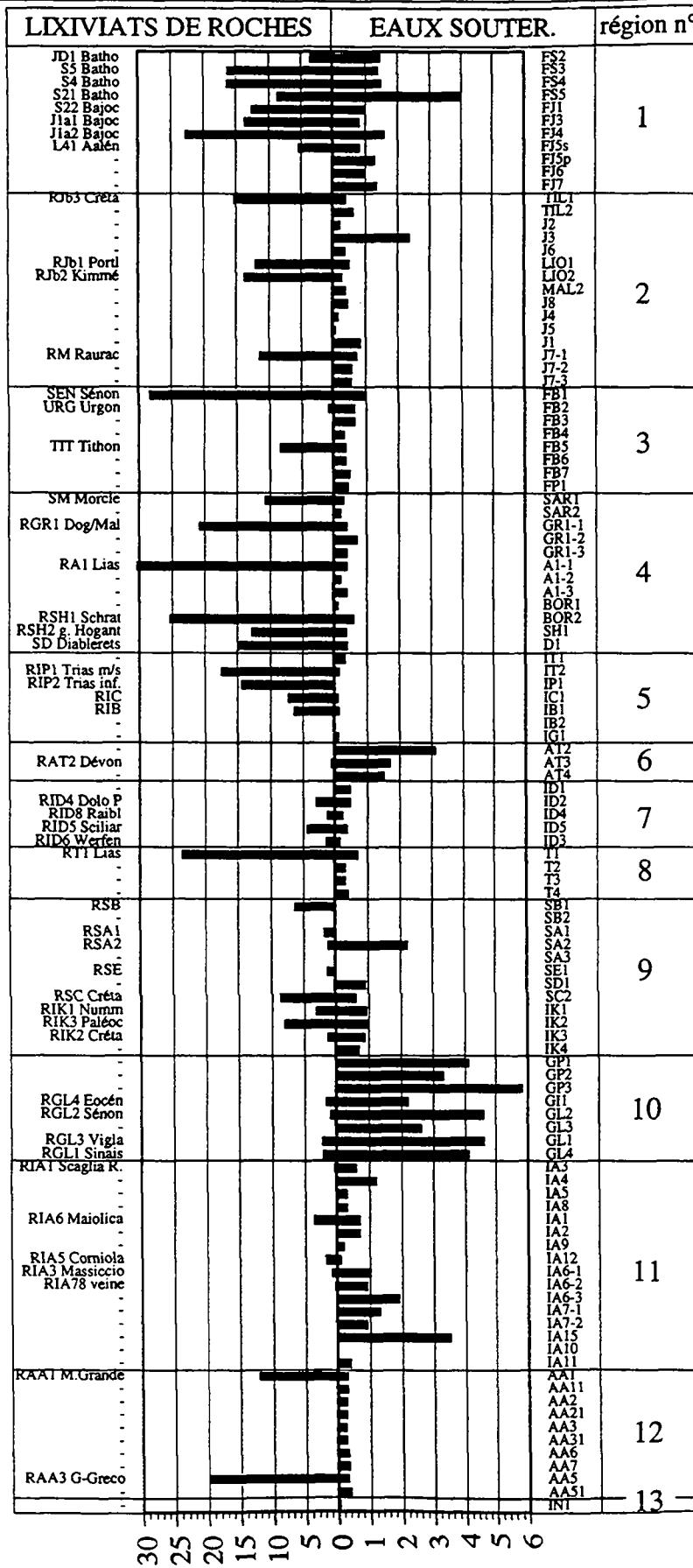
Les essais de lixiviation des roches ont montré la présence de Ni dans tous les échantillons analysés. La concentration médiane de l'ensemble est de 7.6 µg de Ni/l (fig. 4.64.). Cette valeur est nettement supérieure à celle rencontrée dans les eaux souterraines (0.4 µg/l). Ce résultat montre à la fois l'origine géogène de cet élément et sa faible mobilité dans les eaux souterraines.



Lixiviats de roches	médiane	min.	max.	10e et 90e percentiles	nombre d'échantillons
Ni (µg/l)	7.57	0.25	30.0	0.8-21.7	50

Figure 4.64. Histogramme des concentrations en nickel dans les lixiviats des roches.

COMPOSITION CHIMIQUE DES EAUX SOUTERRAINES - GÉORÉFÉRENCE



n°	Nom de la région
1	Jura français
2	Jura suisse
3	Bauges, Parmelan
4	Alpes suisses
5	Alpes maritimes
6	Tanneben
7	Dolomites
8	Tessin
9	Slovénie
10	Grèce du NW
11	Burano
12	Marsica orientale
13	Alburni

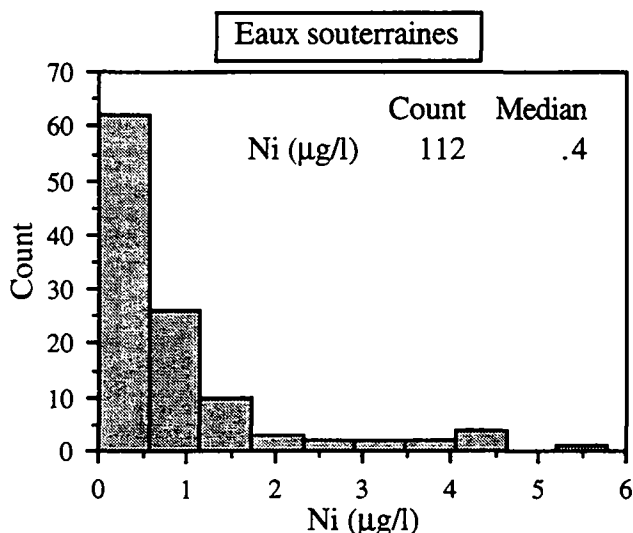
Figure 4.65. Variabilité spatiale du nickel dans les lixiviateurs de roches et dans les eaux souterraines.

L'histogramme des concentrations des lixiviats (fig.4.64.) nous permet de distinguer trois populations : la première est composée de 29 échantillons et montre des concentrations comprises entre 0.2 et 10 µg/l; la deuxième est formée de 15 échantillons dont les concentrations se situent entre 10 et 20 µg/l, enfin la troisième comprend 6 échantillons qui montrent des concentrations comprises entre 20 et 30 µg/l.

Deux types de roches se classent systématiquement dans la première population (concentrations comprises entre 0.2 et 10 µg/l) : les calcaires marneux (Aalénien L41, Raibl RID8, Werfénien RID6) et les calcaires dolomitiques (Dolomia Principale RID4, Sciliar RID5, Dachstein RSA2) (voir aussi la fig. 4.65.).

Eaux souterraines

La médiane des concentrations en Ni dans les 112 échantillons d'eau est 0.4 µg/l. Dans 8 échantillons seulement, soit 7% du total, le nickel n'a pas été détecté. L'histogramme montre une dispersion des valeurs élevées entre 1 et 6 µg/l (fig. 4.66.).



Eaux souterraines	médiane	min.	max.	10e et 90e percentiles	nombre d'échantillons
Ni (µg/l)	0.4	0	5.8	0.1-2.3	112

Figure 4.66. Histogramme des concentrations en nickel dans les eaux souterraines.

Dans la figure 4.65., il apparaît clairement que ces valeurs élevées correspondent principalement à 2 régions.

La première est la n° 6 (massif de Tanneben, en Styrie) qui se caractérise par des teneurs comprises entre 1 et 3 µg/l. Dans ce cas l'aquifère est composé de calcaires et calcaires dolomitiques du Dévonien. Une analyse d'eau de la rivière Lurbach qui s'infiltré dans le karst à l'amont des sources a montré une teneur de 1 µg/l de Ni. Les valeurs élevées dans les eaux souterraines peuvent donc être expliquées par un apport de Ni externe à l'aquifère.

La deuxième région est la n°10, au NW de la Grèce. Ici les teneurs varient entre 2 et 6 µg/l de Ni. Les points de prélèvement des eaux se situent dans deux bassins géographiquement différents. Du point de vue géologique les aquifères de chaque point présentent également des différences importantes (voir § 5.10.). Les lixiviats des roches des aquifères ont montré des concentrations faibles, inférieures à la médiane. Ceci nous amène à dire que dans ces deux cas, les teneurs élevées sont dues à des pollutions externes. Comme l'anomalie est régionale, la source en est vraisemblablement atmosphérique. Le manque de données sur les concentrations de Ni dans les pluies ne permet toutefois pas de vérifier cette hypothèse.

En conclusion, le nickel est présent dans les roches mais montre des faibles teneurs en solution dans les eaux souterraines (médiane = 0.4 µg/l). La cause de cette faiblesse est la tendance du nickel à précipiter sous forme de carbonate en milieu faiblement basique. Les anomalies élevées en nickel dans les eaux souterraines (entre 1 et 6 µg/l) sont vraisemblablement d'origine atmosphérique.

4.4.11. Cuivre et Zinc

Ces deux éléments sont souvent associés dans les roches carbonatées et évaporitiques. Dans les sédiments marins, ils se trouvent généralement dans les argiles et très rarement dans les minéraux carbonatés (WEDEPOHL, 1978).

Dans la série d'analyses des eaux souterraines, Cu et Zn sont fortement corrélés (coefficient de 0.82), (voir fig. 4.71.).

Précipitations atmosphériques

Le Cu et le Zn, par rapport aux autres éléments en traces, sont présents en quantités plus élevées dans la pluie. Leurs concentrations moyennes dans les pluies en Suisse selon ATTEIA (1992) sont de 2.7 µg de Cu/l et 22.3 µg de Zn/l. ZOBRIST & STUMM (1979) citent des teneurs encore plus élevées dans les pluies en Suisse (11 µg de Cu/l et 85 µg de Zn/l). Une étude de la région de Velenje (NE de la Slovénie, zone B de notre étude) conduite par SVETINA et al. (1993) montre des teneurs en Zn comparables à celles de la Suisse. Dans trois sites différents les teneurs sont comprises entre 41 et 50 µg de Zn/l.

Ces deux éléments peuvent être transportés par le vent, fixés sur des fines particules de poussière (SALOMONS & FÖRSTNER, 1984).

Eaux dans les sols

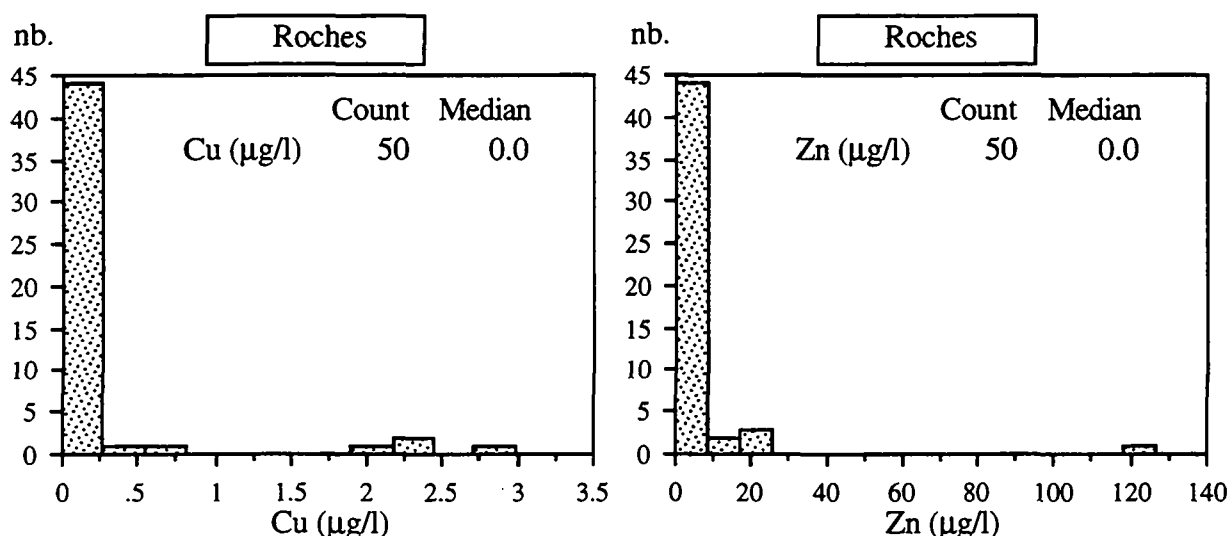
Les solutions des sols des stations d'ATTEIA (1992) sont moins riches en Cu et Zn que la pluie. L'auteur conclut à une origine principalement atmosphérique de ces deux éléments. La rétention du Zn est à relier au pH des sols, qui entraîne une fixation sur les argiles et sur les carbonates. Le Cu (avec le Pb) provenant de la pluie est vraisemblablement retenu par la matière organique déjà à la surface des sols. ATTEIA affirme que si la matière organique sur laquelle les deux éléments (Cu et Pb) sont fixés peut arriver jusqu'à l'exutoire, les concentrations de ces polluants peuvent devenir importantes dans l'eau.

Essais de lixiviation des roches

Dans l'échantillon blanc de contrôle qui nous avons analysé avec la série de lixiviats, les teneurs de Zn et Cu détectées étaient élevées, soit de 8.2 µg de Zn/l et 0.9 µg de Cu/l. Les teneurs en Cu et Zn dérivent très probablement d'une contamination apportée par la poussière atmosphérique du laboratoire. La valeur détectée dans l'échantillon à blanc a été soustraite à la concentration mesurée dans les lixiviats. Par la suite nous présentons les teneurs de Cu et Zn corrigées.

Les concentrations médianes de Cu et Zn dans les lixiviats sont considérées comme nulles. (inférieures à la teneur de l'échantillon à blanc). Pour le Cu, 42 échantillons sur 50 ont montré une concentration inférieure à l'échantillon à blanc. La concentration de Zn est inférieure à l'échantillon à blanc dans 35 lixiviats.

Les valeurs élevées des deux éléments sont extrêmement variables. Le Zn montre la plus grande variabilité : dans les 11 échantillons les valeurs sont comprises entre 0 et 120 µg/l. L'échantillon RIK2 montre une teneur de 126.8 µg de Zn/l. Le Cu se trouve en concentration comprise entre 0 et 3 µg/l dans 6 échantillons seulement.

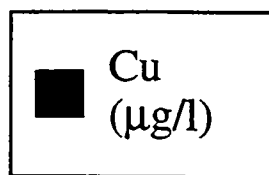
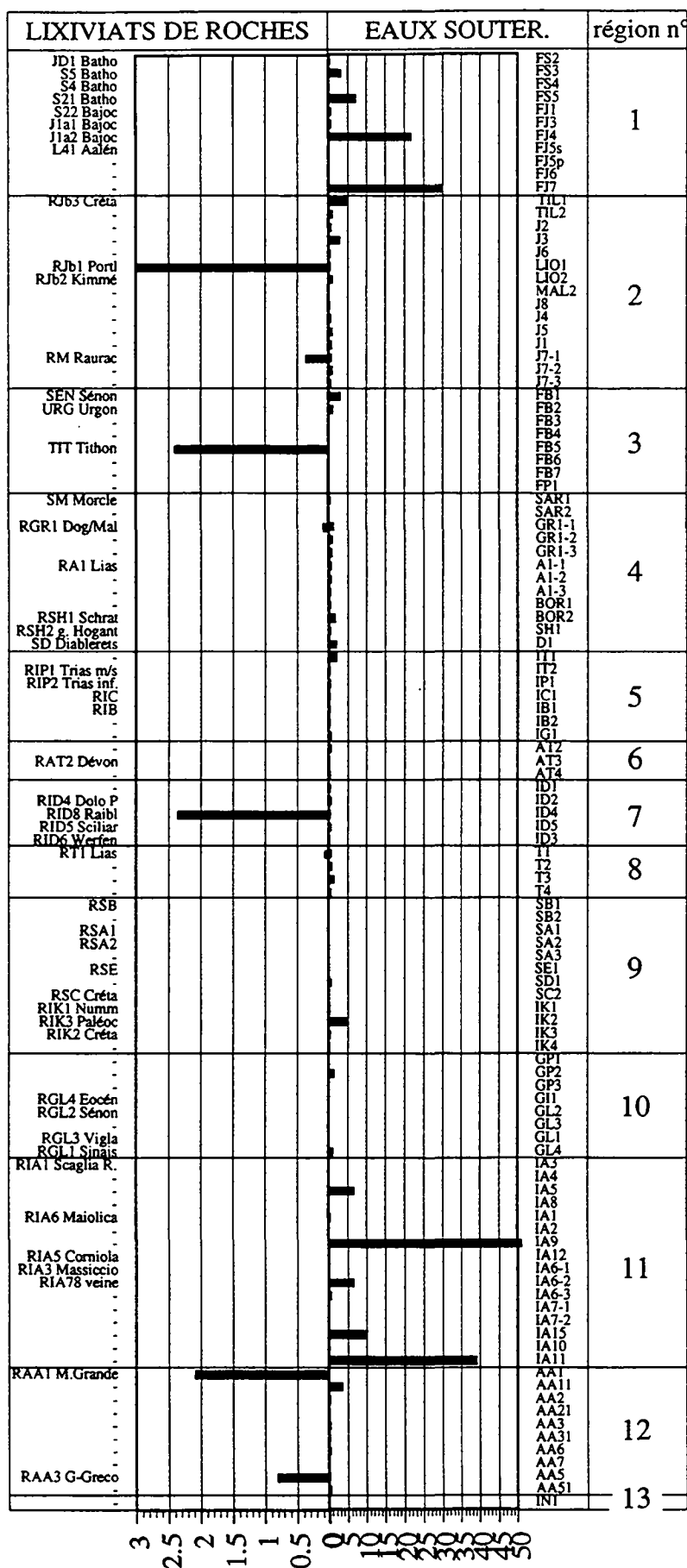


Lixiviats de roches	médiane	min.	max.	10e et 90e percentiles	nombre d'échantillons
Cu (µg/l)	0	0	2.98	0-0.6	50
Zn (µg/l)	0	0	126.8	0-13.8	50

Figure 4.67. Histogrammes des concentrations en Cu et Zn dans les lixiviats des roches.

En conclusion, ces deux éléments sont difficiles à interpréter à cause de leur grande variabilité, qui ne présente pas de corrélation évidente avec des critères pétrographiques. Nous formulons l'hypothèse que la plus grande partie de Cu et Zn dans les lixiviats n'est pas géogène. Cette hypothèse est fondée sur deux observations :

- dans l'échantillon de contrôle à blanc les teneurs de Zn et Cu détectées étaient élevées



n°	Nom de la région
1	Jura français
2	Jura suisse
3	Bauges, Parmelan
4	Alpes suisses
5	Alpes maritimes
6	Tanneben
7	Dolomites
8	Tessin
9	Slovénie
10	Grèce du NW
11	Burano
12	Marsica orientale
13	Alburni

Figure 4.68. Variabilité spatiale du cuivre dans les lixiviats de roches et dans les eaux souterraines.

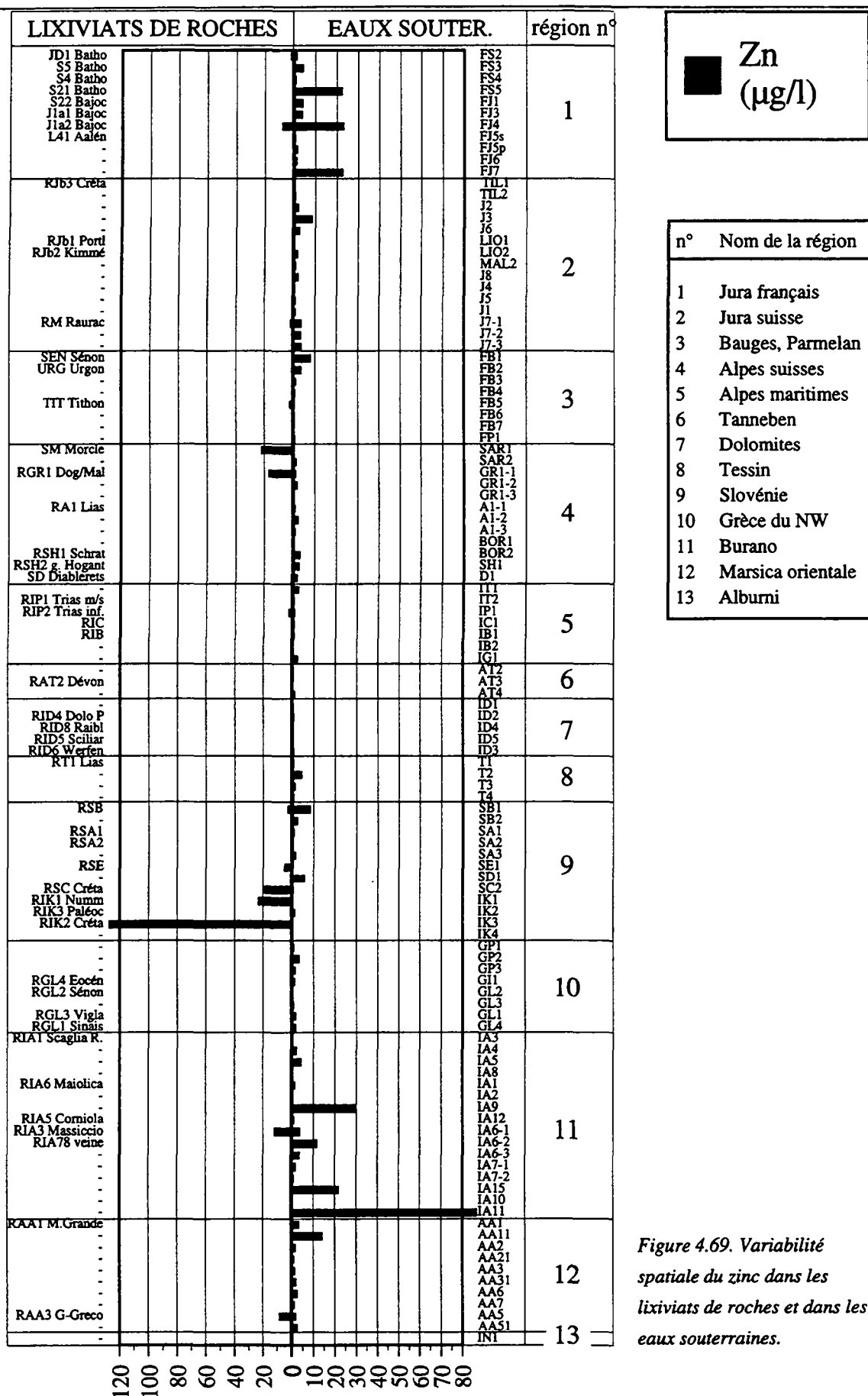


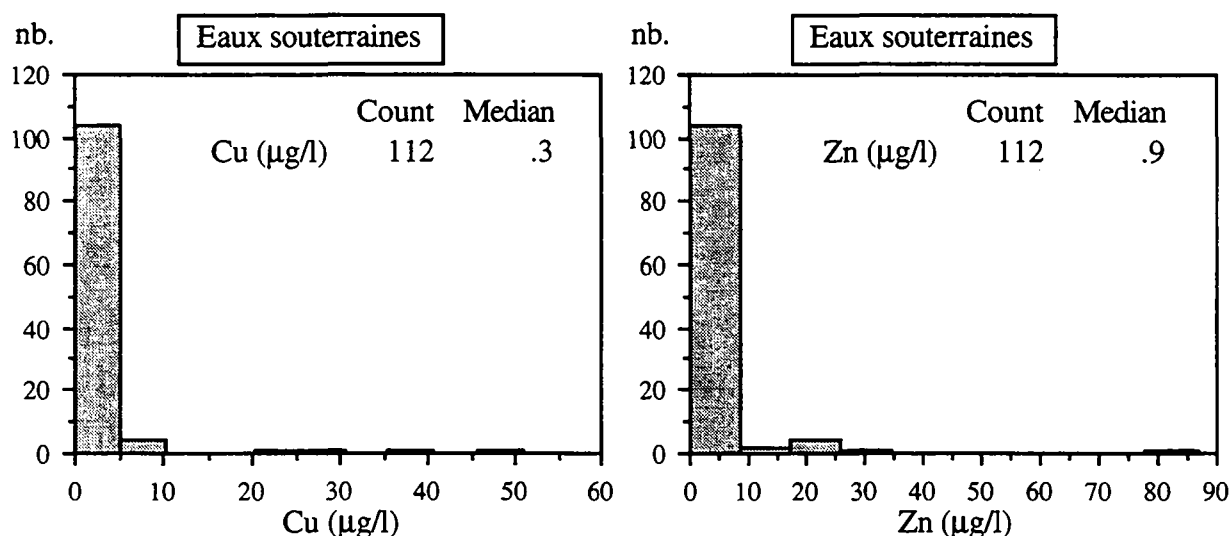
Figure 4.69. Variabilité spatiale du zinc dans les lixiviats de roches et dans les eaux souterraines.

- les valeurs élevées en Cu et Zn dans les lixiviats ne correspondent pas à des anomalies élevées dans les eaux.

Eaux souterraines

Les 112 analyses d'eaux souterraines montrent encore une fois une grande variabilité spatiale des teneurs en Cu et Zn. Toutefois, en excluant 10% des valeurs les plus élevées, les concentrations des deux éléments sont peu variables. 90% des échantillons montrent des concentrations en Cu comprises entre la L.D. et 3.11 µg/l et des concentrations en Zn inférieures à 6.2 µg/l. Les anomalies des deux éléments sont fortement corrélées (voir fig. 4.71.).

30% des échantillons ne contient pas de Cu et 21% ne contient pas de Zn en concentrations détectables.



<i>Eaux souterraines</i>	<i>médiane</i>	<i>min.</i>	<i>max.</i>	<i>10e et 90e percentiles</i>	<i>nombre d'échantillons</i>
Cu (µg/l)	0.28	0	50.80	0-3.11	112
Zn (µg/l)	0.86	0	86.60	0-6.16	112

Figure 4.70. Histogrammes des concentrations en Cu et Zn dans les eaux souterraines.

Les figures 4.68. et 4.69. montrent que les concentrations élevées en Cu et Zn se trouvent principalement dans la région n° 1 (Jura français) et dans l'aquifère du Calcare Massiccio (région n° 11). Dans ces deux aquifères karstiques l'écoulement des eaux est turbulent et l'hypothèse d'un transport colloïdal de Cu et Zn pourrait être formulée. En effet, les renseignements de la littérature et les expériences des lixiviats montrent l'existence d'un transport colloïdal du Zn et du Cu dans les eaux. Une étude sur le flux de Cu et Zn dans plusieurs grands fleuves d'Amérique a montré par exemple que les deux éléments sont transportés principalement sur des particules en suspension dans les eaux. Le rapport des

concentrations particules/solution est de 35 pour Cu et 15 pour Zn (SALOMONS & FÖRSTNER, 1984). En ce qui concerne nos expériences (voir tabl. 3.4., calculs thermodynamiques), le Cu n'est théoriquement pas mobile dans les eaux souterraines; il montre au contraire une tendance à précipiter sous forme d'hydroxyde ou de carbonate.

En conclusion, les fortes concentrations en Cu et Zn mesurées dans certains échantillons (voir fig. 4.71.) peuvent plus facilement être expliquées par la présence de colloïdes (minéraux ou organiques) qui ont été dissous suite à l'acidification opérée sur tous les échantillons avant l'analyse (voir chapitre 3).

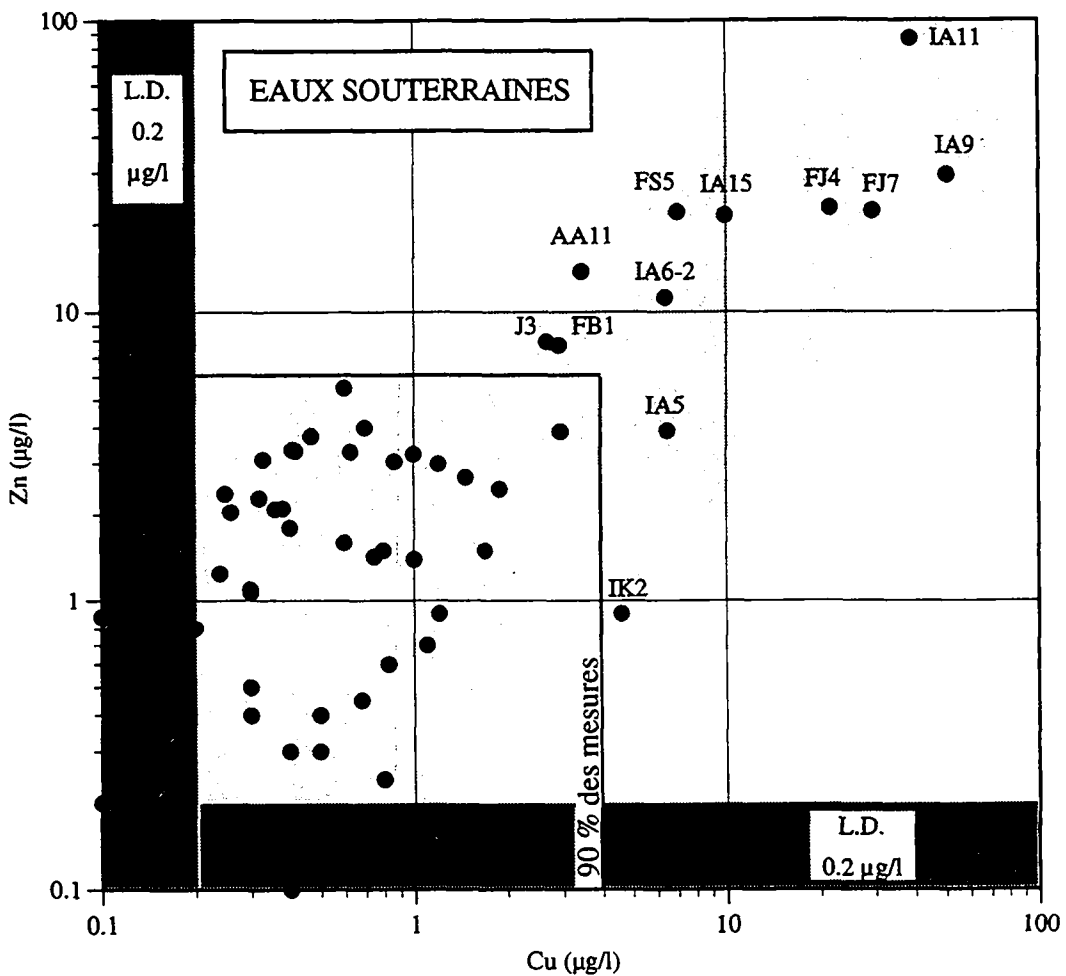
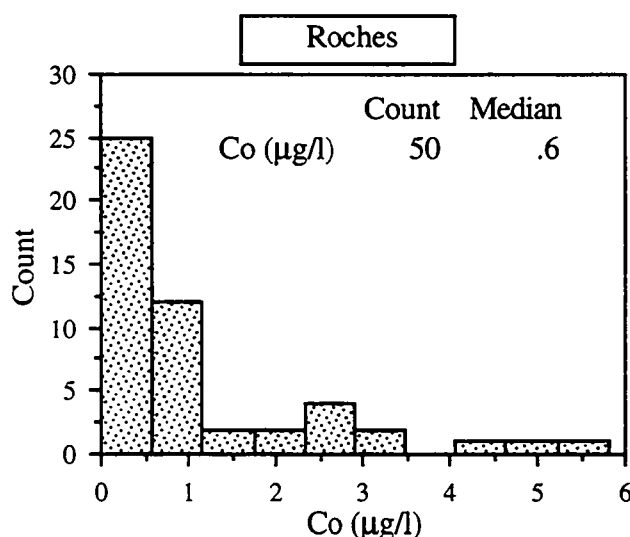


Figure 4.71. Relation Cu/Zn dans les eaux souterraines. Les concentrations inférieures à la limite de détection (L.D. du Zn et Cu = 0.2 µg/l) ont une signification qualitative.

4.4.12. Cobalt

Essais de lixiviation des roches

Sur 50 échantillons de roches analysés, 5 échantillons ne contiennent pas de cobalt. Les autres échantillons se divisent en deux groupes dans l'histogramme : le premier, composé de 31 échantillons, montre des concentrations comprises entre 0 et 1 $\mu\text{g/l}$; le deuxième est formé de 8 échantillons et montre des concentrations comprises entre 2 et 3.5 $\mu\text{g/l}$. Restent en dehors de cette subdivision 3 échantillons dont la concentration est plus élevée, comprise entre 4 et 6 $\mu\text{g/l}$.



Lixiviats de roches	médiane	min.	max.	10e et 90e percentiles	nombre d'échantillons
Co ($\mu\text{g/l}$)	0.58	0	5.81	0.01-3.01	50

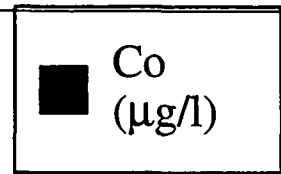
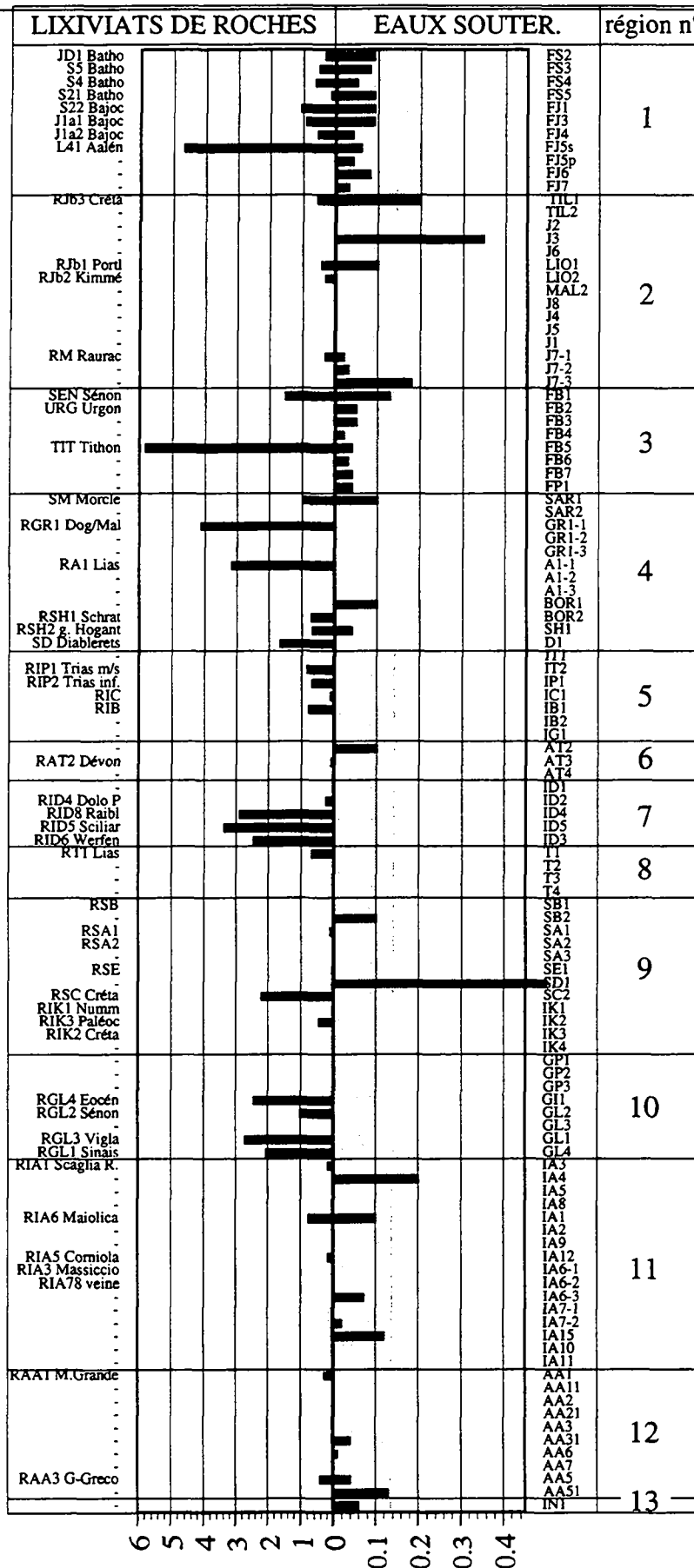
Figure 4.73. Histogramme des concentrations en Co dans les lixiviats des roches.

Eaux souterraines

Sur 112 analyses d'eaux effectuées, nous n'avons pas détecté de cobalt dans 71 échantillons, soit 63% du total (fig. 4.74). Le puits SD1 montre la teneur la plus élevée, soit 0.5 $\mu\text{g/l}$ (fig.4.72.). Cette valeur reste toutefois très basse par rapport aux valeurs détectées dans les lixiviats des roches.

Résumé

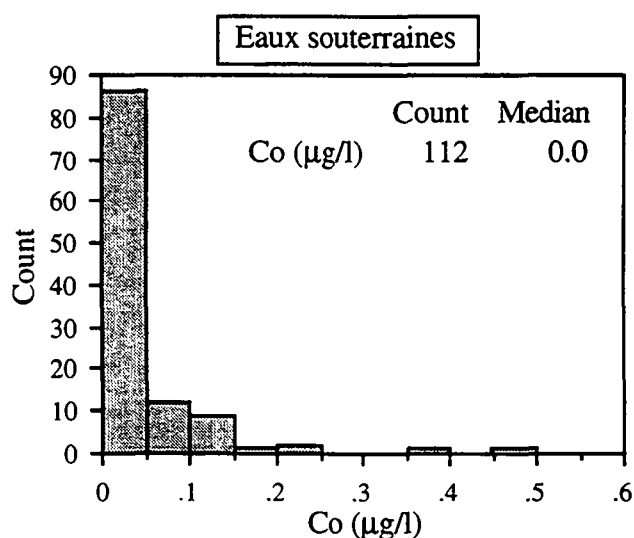
Le cobalt est un élément contenu en quantités appréciables dans la partie soluble des roches carbonatées analysées (médiane 0.6 $\mu\text{g/l}$). Toutefois, il n'est pas présent dans les eaux souterraines des aquifères du réseau (médiane égale à 0). Cette donnée implique un processus d'immobilisation du cobalt dans l'aquifère. ROSE et al. (1979) citent à ce sujet une forte tendance de cet élément à être adsorbé et à coprécipiter avec des oxydes de Fe et Mn dans les eaux souterraines naturelles.



n°	Nom de la région
1	Jura français
2	Jura suisse
3	Bauges, Parmelan
4	Alpes suisses
5	Alpes maritimes
6	Tanneben
7	Dolomites
8	Tessin
9	Slovénie
10	Grèce du NW
11	Burano
12	Marsica orientale
13	Alburni

Zone des valeurs inférieures à la limite de détection, méthode HR-ICP-MS

Figure 4.72. Variabilité spatiale du cobalt dans les lixiviats de roches et dans les eaux souterraines.



Eaux souterraines	médiane	min.	max.	10e et 90e percentiles	nombre d'échantillons
Co (µg/l)	0	0	0.5	0-0.1	112

Figure 4.74. Histogramme des concentrations en cobalt dans les eaux souterraines.

4.4.13. Plomb

Généralités

Le Pb se trouve dans de nombreuses familles de minéraux présents dans les roches carbonatées, plus communément dans les carbonates (par ex. la cerussite, PbCO_3), les sulfates (par ex. l'anglésite PbSO_4), les sulfures (par ex. la galène PbS) et les oxydes de Fe et Mn.

Les calculs thermodynamiques ont montré que le plomb en solution se trouve sous la forme PbCO_3^0 . ROSE et al. (1979) indiquent une faible mobilité du Pb dans les eaux, due à son adsorption sur la matière organique insoluble et sur les hydroxydes de Fe et Mn.

Précipitations atmosphériques

Le Pb est présent en quantités élevées dans la pluie et sa concentration augmente dans les zones industrialisées. Le Pb de l'atmosphère est principalement transporté par le vent, fixé sur des fines particules de poussière (SALOMONS & FÖRSTNER, 1984). La concentration moyenne dans les pluies en Suisse, dans 6 sites éloignés des zones anthropisées, est de 2.2 µg de Pb/l (ATTEIA, 1992). ZOBRIST & STUMM (1979) citent des teneurs plus élevées dans les pluies en Suisse, en faisant une moyenne entre des régions naturelles et industrielles (80 µg de Pb/l).

Eaux dans les sols

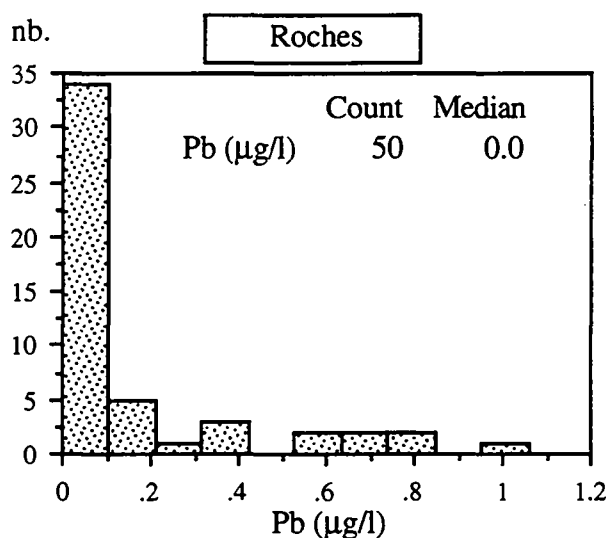
Dans les solutions des sols des stations d'ATTEIA (1992), le Pb montre un comportement similaire à celui du Cu et du Zn. Les trois éléments sont présents dans les pluies et sont fixés dans le sol. La rétention du Pb est à relier au pH de ces sols, qui entraîne une fixation sur les argiles et sur les carbonates et à la présence de matière organique dans les horizons superficiels.

ATTEIA affirme en outre que c'est seulement dans le cas où la matière organique sur laquelle le Pb est fixé est transportée jusqu'à l'exutoire, que les concentrations de ces polluants peuvent devenir importantes dans l'eau.

Essais de lixiviation des roches

Sur 50 échantillons de roches analysés, seuls 11 contiennent du plomb en quantité supérieure à la limite de détection (0.2 µg de Pb/l). Les valeurs les plus élevées se trouvent dans 11 échantillons provenant d'endroits différents, mais présentant la même caractéristique d'être des calcaires à faible composante marneuse. Il s'agit de calcaires récifaux purs (RAA1, RGL2), des calcaires siliceux et grès (RT1, RSH2) et de calcaire bitumineux RIK3. Les calcaires marneux de la série des lixiviats (par exemple l'Aalénien dans le Jura tabulaire ou le Raibl dans les Dolomites) ne contiennent pas de Pb (fig. 4.76.).

La valeur la plus élevée dans les lixiviats (1.2 µg/l) a été analysée dans l'échantillon de l'aquifère de la Formazione della Terratta (RAA1), du massif de la Montagna Grande. Cet aquifère a été choisi dans la typologie comme aquifère de référence de la classe des calcaires purs de plate-forme externe (voir § 7.1.1.).



Lixiviats de roches	médiane	min.	max.	10e et 90e percentiles	nombre d'échantillons
Pb (µg/l)	0.01	0	1.6	0-0.61	50

Figure 4.75. Histogramme des concentrations en plomb dans les lixiviats des roches.

Les lixiviats indiquent une présence hétérogène de Pb dans les roches examinées. L'origine semble liée aux minéraux carbonatés (peut-être également aux sulfates) et aux sulfures (dans les calcaires bitumineux).

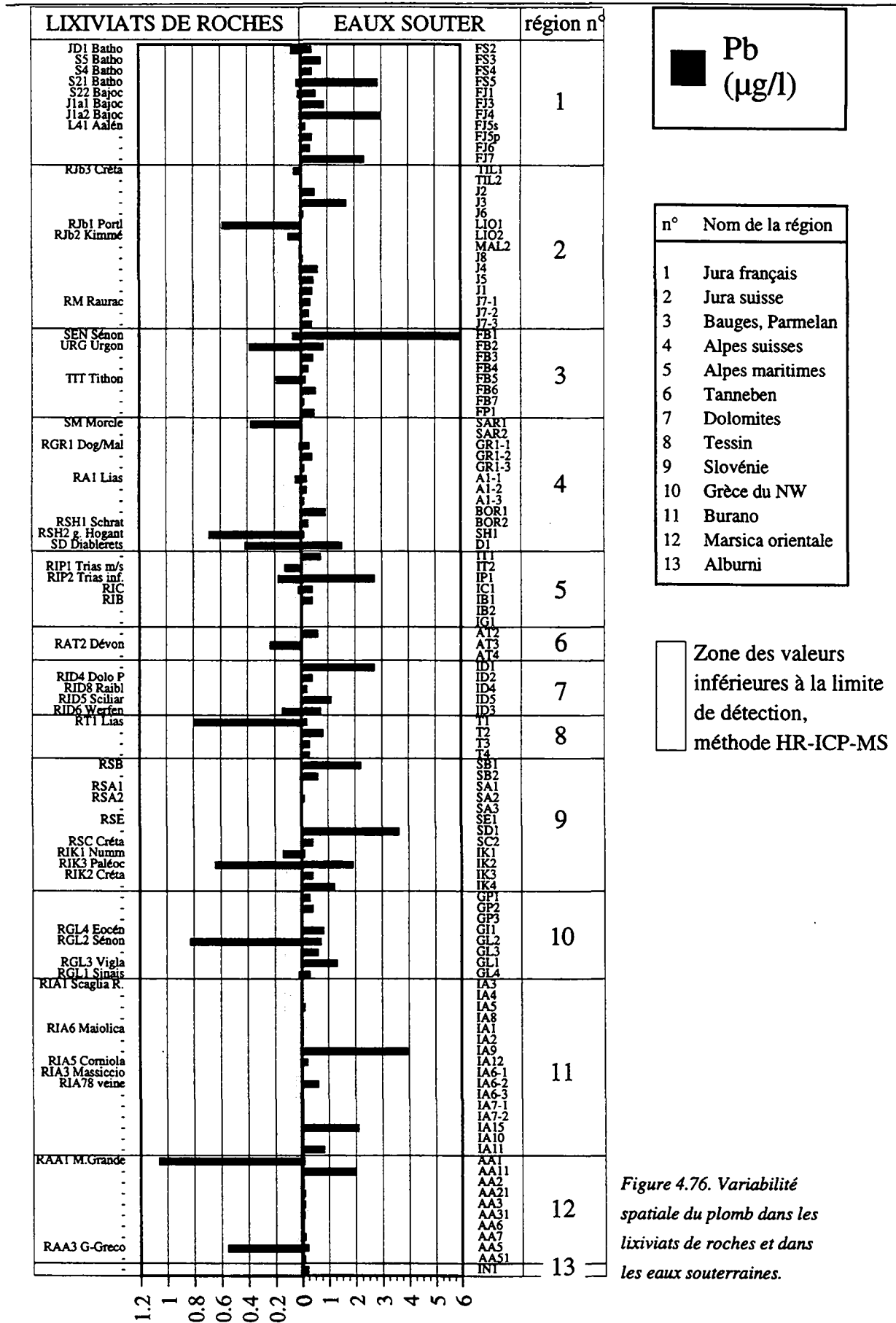
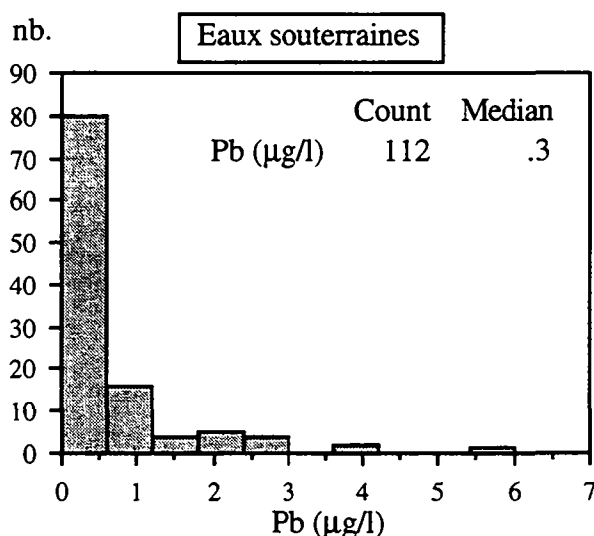


Figure 4.76. Variabilité spatiale du plomb dans les lixiviate de roches et dans les eaux souterraines.

Eaux souterraines

La valeur médiane du Pb dans les eaux souterraines est de 0.3 µg/l. Cette valeur est de peu supérieure au seuil de détection de la méthode analytique HR-ICP-MS. L'histogramme du Pb met en évidence deux groupes d'échantillons : le premier constitue 85% des mesures et il est défini par des concentrations inférieures à 1 µg de Pb/l. Le deuxième est un groupe de 11 échantillons seulement, qui comprend les valeurs comprises entre 1 et 6 µg/l de Pb.



Eaux souterraines	médiane	min.	max.	10e et 90e percentiles	nombre d'échantillons
Pb (µg/l)	0.30	0	6.00	0-1.92	112

Figure 4.77. Histogramme des concentrations en plomb dans les eaux souterraines.

La figure 4.76. montre une variation hétérogène de la concentration en Pb dans les eaux. Dans un même aquifère, il n'apparaît pas de correspondance nette entre les concentrations de Pb dans les lixiviats et dans les eaux souterraines. Ceci est probablement dû à la présence de Pb transporté adsorbé sur les colloïdes en suspension dans les eaux. Cette hypothèse permet d'expliquer également que les concentrations en plomb soient plus élevées dans les eaux souterraines que dans les lixiviats.

Résumé

La présence de Pb a été constatée dans les lixiviats. Cet élément est vraisemblablement présent dans les minéraux carbonatés et les sulfures. L'interprétation de la présence de Pb dans les eaux souterraines est difficile car le Pb peut être transporté sous forme colloïdale. Pour développer cette interprétation, il serait nécessaire d'étudier le transport de cet élément adsorbé sur les colloïdes organiques.

4.4.14. Uranium et molybdène

Ces deux éléments sont traités ensemble car ils sont fortement corrélés dans les eaux souterraines. Du point de vue analytique, pour ces deux éléments, la limite de détection de la méthode HR-ICP-MS est 0.2 µg/l.

Le minéral le plus fréquent pour l'uranium est la pechblende (ou uraninite), de formule UO₂ ou U₃O₈. Les minéralisations de pechblende dans les massifs sont souvent tardives et localisées dans les zones tectonisées. Ces minéralisations sont souvent associées à des sulfures (ex : molybdénite MoS₂ et pyrite FeS₂). L'uranium est présent aussi dans les minéraux carbonatés comme remplaçant du calcium dans des concentrations variant entre 0.5 et 2.5 ppm (WEDEPOHL, 1978). Plusieurs études mentionnées par WEDEPOHL (1978) ont mis en évidence une corrélation de cet élément avec la matière organique dans les sédiments marins.

Essais de lixiviation des roches

74% des échantillons montre des concentrations inférieures à 1.6 µg/l en U et 20 µg/l en Mo. Dans 10 échantillons de lixiviats nous n'avons pas détecté d'uranium et dans 29 échantillons nous n'avons pas détecté de molybdène. La médiane des teneurs détectées est égale à la limite de détection pour l'uranium et inférieure à celle-ci pour le molybdène.

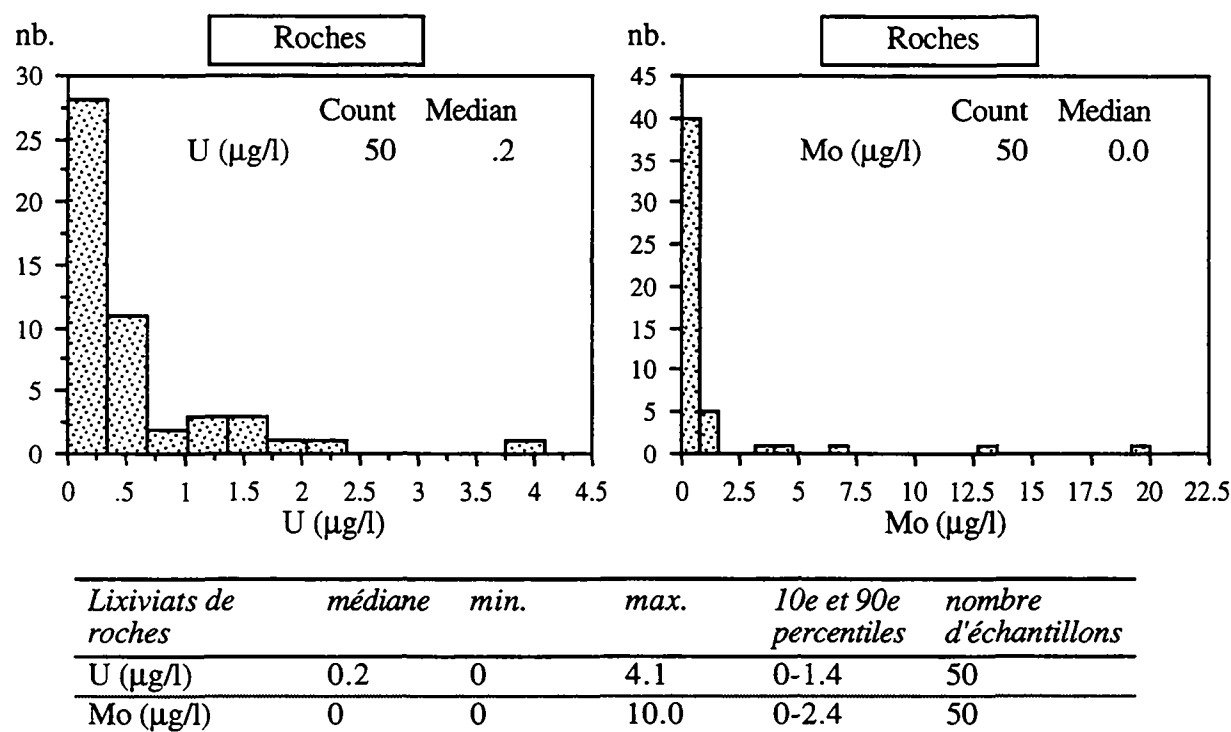
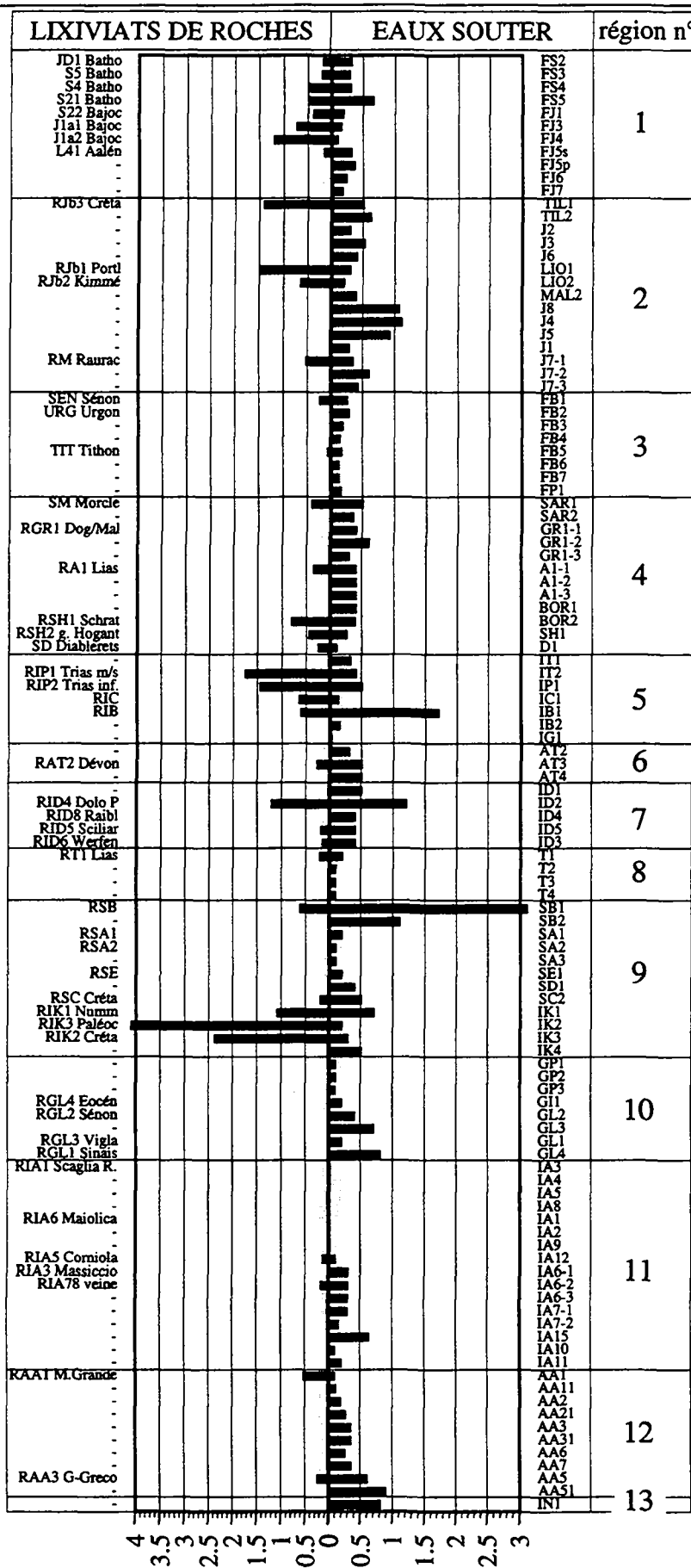


Figure 4.78. Histogramme des teneurs en uranium et molybdène dans les lixiviats des roches.

C'est dans l'échantillon du Paléocène (RIK3) des calcaires bitumineux de la formation de Monte Grisa que nous trouvons la valeur la plus élevée en U et Mo de toute la série de lixiviats (figures 4.79. et 4.80.). Dans cet échantillon sont présents également des sulfates (1.8 mg/l) et du fer



■ U (µg/l)

- | n° | Nom de la région |
|----|-------------------|
| 1 | Jura français |
| 2 | Jura suisse |
| 3 | Bauges, Parmelan |
| 4 | Alpes suisses |
| 5 | Alpes maritimes |
| 6 | Tanneben |
| 7 | Dolomites |
| 8 | Tessin |
| 9 | Slovénie |
| 10 | Grèce du NW |
| 11 | Burano |
| 12 | Marsica orientale |
| 13 | Alburni |

Zone des valeurs inférieures à la limite de détection, méthode HR-ICP-MS

Figure 4.79. Variabilité spatiale de l'uranium dans les lixivats de roches et dans les eaux souterraines.

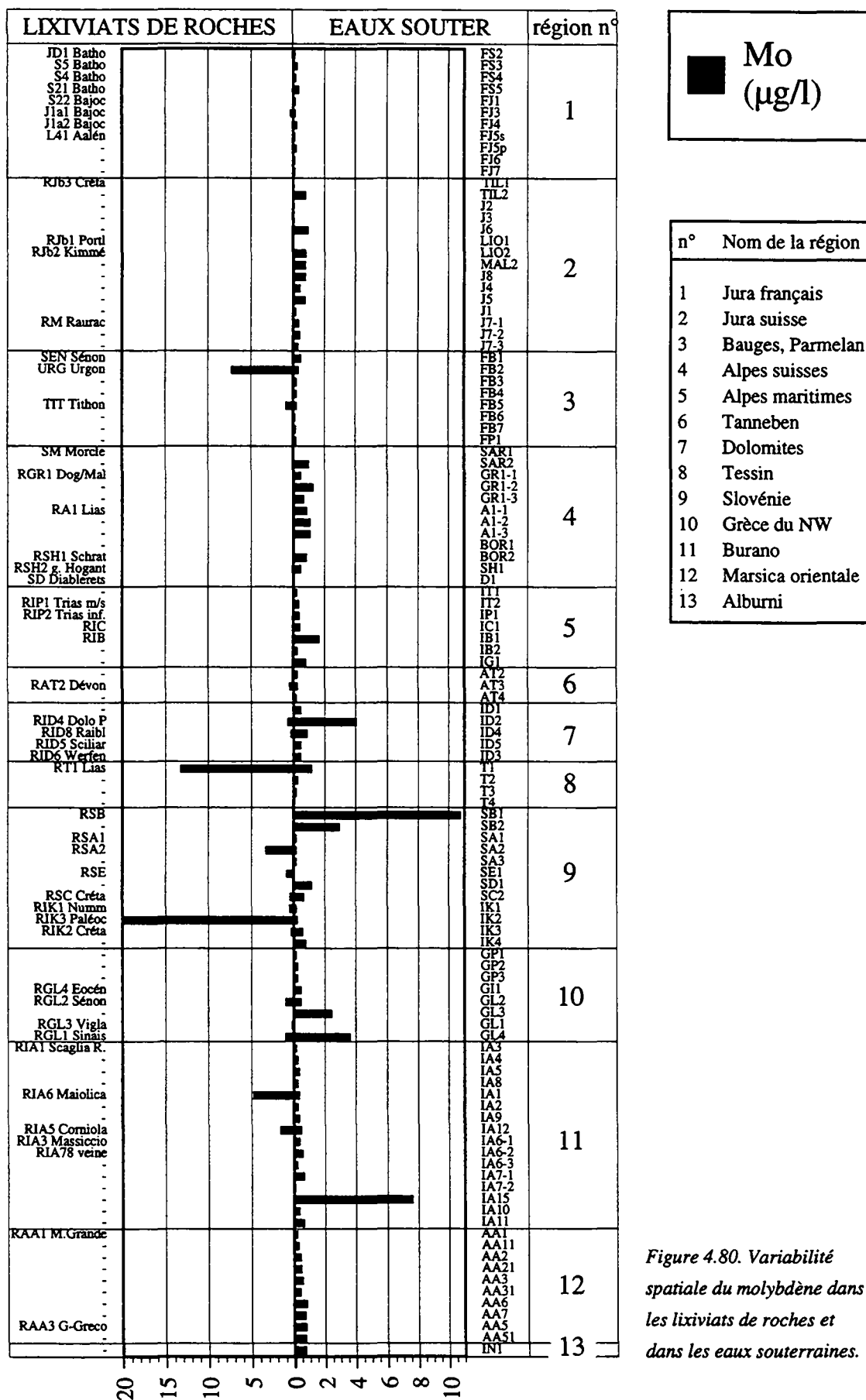


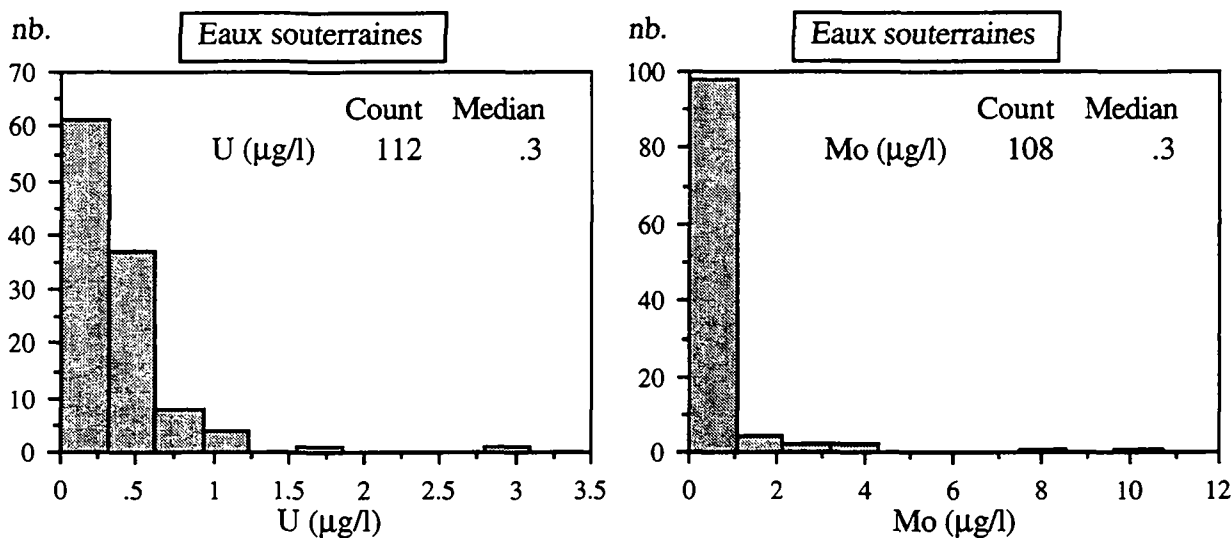
Figure 4.80. Variabilité spatiale du molybdène dans les lixiviate de roches et dans les eaux souterraines.

(3.4 µg/l). Le domaine paléogéographique des calcaires bitumineux de la formation du Monte Grisa est une plate-forme interne (CUCCHI et al., 1987), un domaine restreint riche en matière organique (calcaires bitumineux) qui détermine facilement un milieu réducteur. Nous pensons que l'association de l'uranium et du molybdène en quantités élevées provient de l'oxydation des sulfures contenus dans cette roche.

Eaux souterraines

Sur 112 échantillons d'eaux analysés, 7 échantillons, soit 6% du total, ne contiennent pas d'uranium. Les autres échantillons montrent une concentration médiane de 0.3 µg/l en uranium. 74% des échantillons montre une concentration comprise entre la limite de détection et 1.6 µg/l (voir figure 4.81). En ce qui concerne le molybdène, la variation totale des concentrations est supérieure (jusqu'à 11 µg/l dans l'échantillon SB1). Toutefois si on exclut 10% des valeurs les plus élevées nous remarquons une faible variabilité de cet élément dans les eaux souterraines (concentrations inférieures à 1 µg/l).

L'uranium dans les eaux souterraines se trouve généralement sous forme d'oxyanion $UO_2(CO_3)_2^{2-}$, et $UO_2(CO_3)_3^{4-}$ (voir chapitre 3, calculs thermodynamiques).



Eaux souterraines	médiane	min.	max.	10e et 90e percentiles	nombre d'échantillons
U (µg/l)	0.3	0	3.1	0.1-0.7	112
Mo (µg/l)	0.3	0	10.7	0.06-1.00	112

Figure 4.81. Histogramme des teneurs en uranium et molybdène dans les eaux souterraines.

Les figures 4.79. et 4.80. montrent la variabilité spatiale des éléments U et Mo. Remarquons que dans la majorité des cas, il existe pour l'uranium une correspondance entre les teneurs élevées mesurées dans les lixiviats et dans les eaux des aquifères correspondants. Par contre, pour le molybdène, cette correspondance n'existe pas toujours. Les échantillons qui présentent

une bonne corrélation eaux - lixiviats pour l'uranium ont été prélevés dans les régions n° 2 (Jura Suisse, Portlandien et Kimmeridgien), n° 5 (Alpes maritimes, Trias), n° 7 (Dolomites, Dolomia Principale) et n° 9 (Slovénie, Karst de Trieste).

La corrélation de l'uranium avec le magnésium montre que cet élément semble être enrichi dans les eaux des aquifères dolomitiques. En effet les valeurs les plus élevées en uranium proviennent de ce type d'aquifère (voir fig. 4.79.).

Enfin, dans les échantillons à teneur élevée en Mo, il existe toujours une corrélation avec l'uranium (fig. 4.82.). En plus, dans ces échantillons, les teneurs en U et Mo sont corrélées avec les sulfates et le fer (présence de pyrite). Sur la base de cette observation nous pensons que l'association des deux éléments U et Mo avec des sulfates témoigne d'une oxydation de sulfures et de minéralisations associées (pechblende). Dans ces cas, l'origine des sulfates dans la dissolution de roches évaporitiques peut être exclue puisque le strontium est absent dans les échantillons qui contiennent des valeurs élevées en U et Mo (ID2 et SB1). En effet le Sr est toujours associé aux sulfates dans le cas d'une dissolution de roches évaporitiques (MANDIA, 1991).

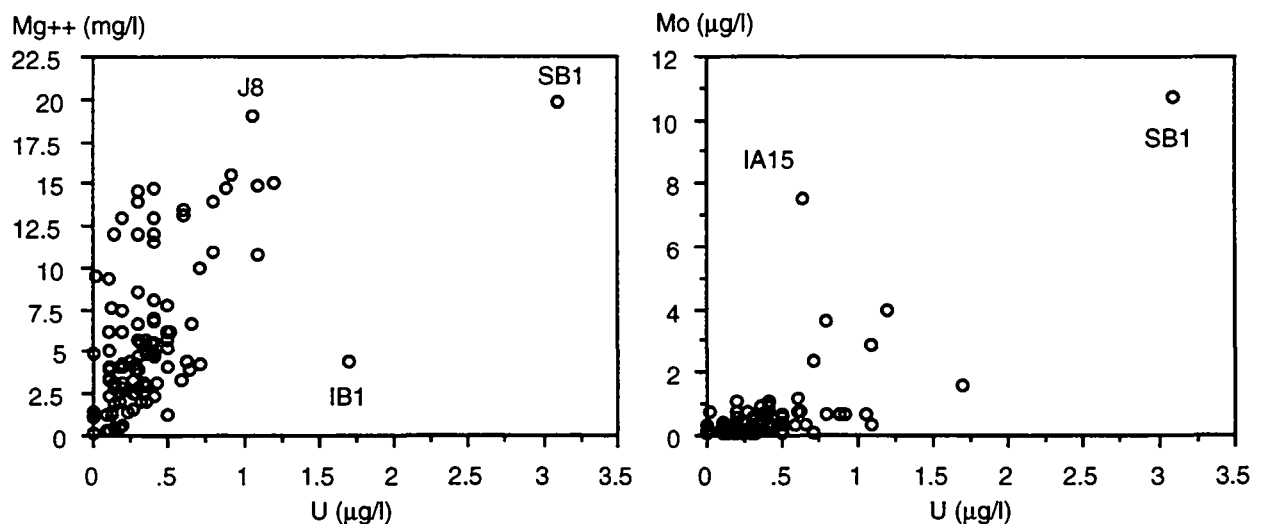


Figure 4.82. Corrélation U / Mg et U / Mo dans les eaux souterraines. SB1: source Znidarjev Mlin, J8: source Mercier, IB1: source Bandito, IA15 : pozzo Comune Cagli.

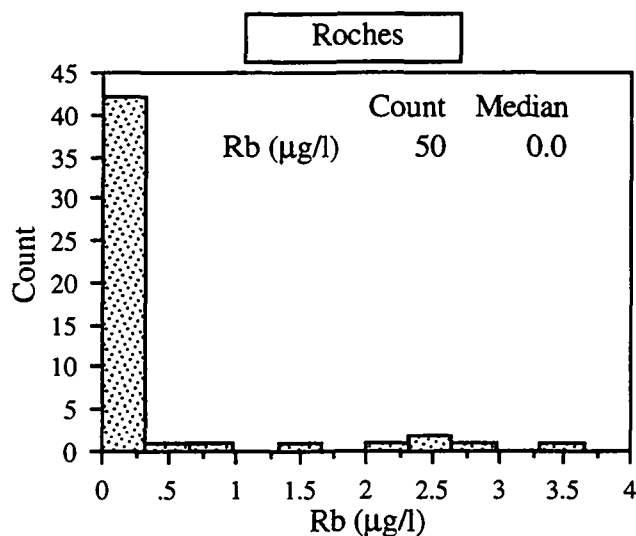
En conclusion, l'origine de l'uranium et du molybdène dans les eaux souterraines est géogène. L'association de ces deux éléments dans les eaux souterraines provient de minéralisations de sulfures et pechblende. De plus, les deux éléments sont vraisemblablement des marqueurs des eaux des aquifères dolomitiques.

4.4.15. Rubidium

Le rubidium se trouve dans les eaux souterraines sous forme cationique. Dans les roches carbonatées, le rubidium ne forme pas de minéraux qui lui sont propres, mais il est surtout incorporé dans les minéraux pélitiques de la roche, notamment dans les feldspaths potassiques et les micas (DEER et al., 1985).

Essais de lixiviation des roches

Sur 50 échantillons de roches analysés, nous avons détecté du rubidium en quantité supérieure à la limite de détection (0.2 µg/l) dans 11 échantillons seulement. Dans l'histogramme des effectifs, 6 échantillons ressortent avec des teneurs plus élevées que 1 µg/l de Rb. Ce sont les lixiviats de calcaires marneux et de marnes. Ils correspondent aux échantillons L41 (calcaires marneux de l'Aalénien), RID8 (marnes du Raibl), RID6 (Werfénien), RSC (calcaire marneux du Crétacé) et RAA1 (calcaire de la formation de la Terratta) (voir fig. 4.84.).



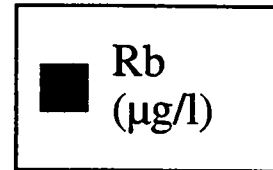
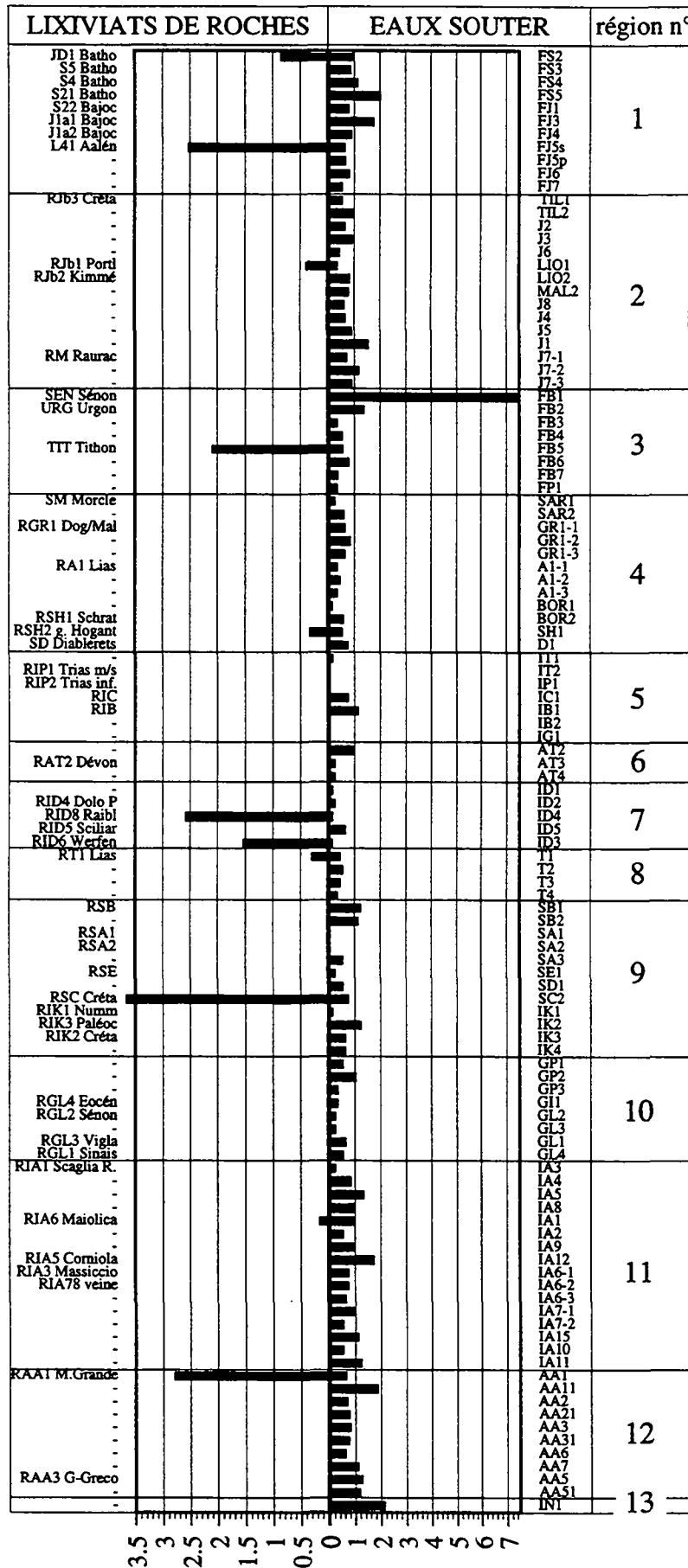
Lixiviats de roches	médiane	min.	max.	10e et 90e percentiles	nombre d'échantillons
Rb (µg/l)	0	0	3.65	0-1.81	50

Figure 4.83. Histogramme des concentrations en rubidium dans les lixiviats des roches.

Eaux souterraines

95% des eaux souterraines contiennent du Rb en concentrations détectables. La médiane des concentrations est 0.6 µg/l. Elle représente statistiquement correctement 80% des échantillons, car elle se trouve au milieu de l'intervalle entre le 10e et le 90e percentiles (fig. 4.85.).

La source de la Rave (FB1) dans le massif des Bauges ressort du groupe à cause de sa teneur élevée en Rb (fig. 4.84.). Nous avons déjà mentionné des teneurs élevées de K, Cr, Fe, Mn,

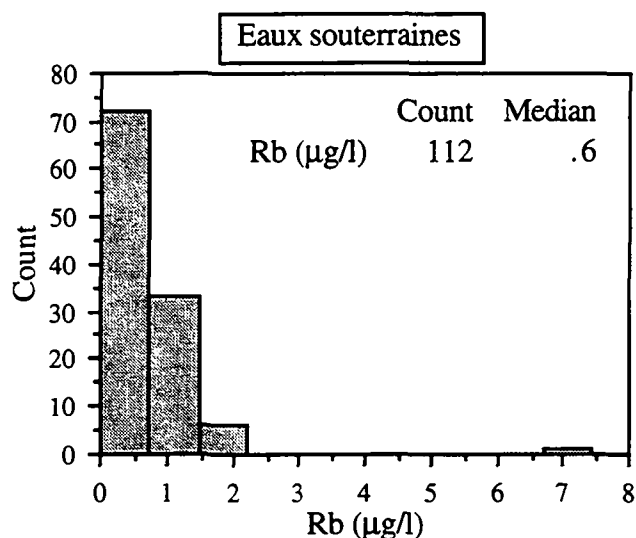


n°	Nom de la région
1	Jura français
2	Jura suisse
3	Bauges, Parmelan
4	Alpes suisses
5	Alpes maritimes
6	Tanneben
7	Dolomites
8	Tessin
9	Slovénie
10	Grèce du NW
11	Burano
12	Marsica orientale
13	Alburni

Figure 4.84. Variabilité spatiale du rubidium dans les lixiviats de roches et dans les eaux souterraines.

Zn et Cu dans cette source. Ce cortège d'éléments (y compris le Rb) provient probablement des argiles présentes dans les sédiments alluviaux dans lesquels se trouve la source.

Les autres sources situées dans le quaternaire montrent également de faibles anomalies élevées en Rb (échantillons FS5, La Romaine; J3, La Dullive et IK4, Sorgente Oppia; voir figure 4.84.).



Eaux souterraines	médiane	min.	max.	10e et 90e percentiles	nombre d'échantillons
Rb (µg/l)	0.60	0	7.45	0.1-1.2	112

Figure 4.85. Histogramme des concentrations en rubidium dans les eaux souterraines.

Résumé

Dans les eaux souterraines, le Rb est présent en quantités très peu variables. La concentration médiane est de 0.6 µg/l. Le Rb apparaît comme marqueur dans les sources situées sur des dépôts quaternaires. Les analyses des lixiviats ont permis de mettre en évidence que le Rb est enrichi dans les roches à composante pélitique importante.

4.4.16. Arsenic, scandium, cadmium

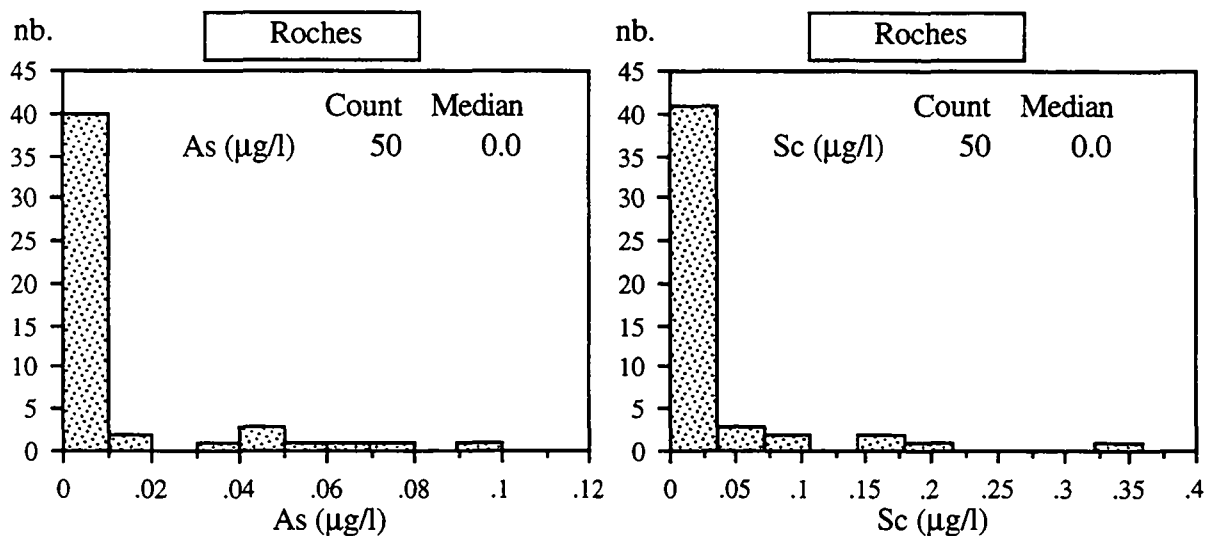
Ces trois éléments ont montré des concentrations très faibles dans les solutions des lixiviats et des eaux souterraines. Les concentrations détectées étaient dans la plupart des cas inférieures à la limite de détection (1 µg/l pour As et 0.2 µg/l pour Sc et Cd). C'est pour cette raison que les trois éléments sont traités ensemble.

Essais de lixiviation des roches

Sur 50 échantillons de roches analysés, nous avons détecté des traces d'arsenic seulement dans 10 échantillons, en concentrations toujours inférieures à la limite de détection. Pour les autres échantillons, l'élément n'a pas été détecté.

Le scandium a été également détecté en traces dans 13 échantillons seulement. Dans les autres échantillons, la concentration était trop faible pour être détectée par la méthode analytique utilisée. La seule anomalie élevée (0.35 µg/l) provient du calcaire glauconieux du Sénonien prélevé dans le Massif des Bauges. Le scandium de cet échantillon se corrèle avec une teneur élevée en fer. La teneur élevée semble donc provenir des minéraux glauconieux (smectites ou illites) contenus dans cette roche.

Le cadmium a été détecté en traces dans 27 échantillons, en concentration inférieures à la limite de détection. Dans les autres échantillons nous n'avons pas détecté de cadmium.

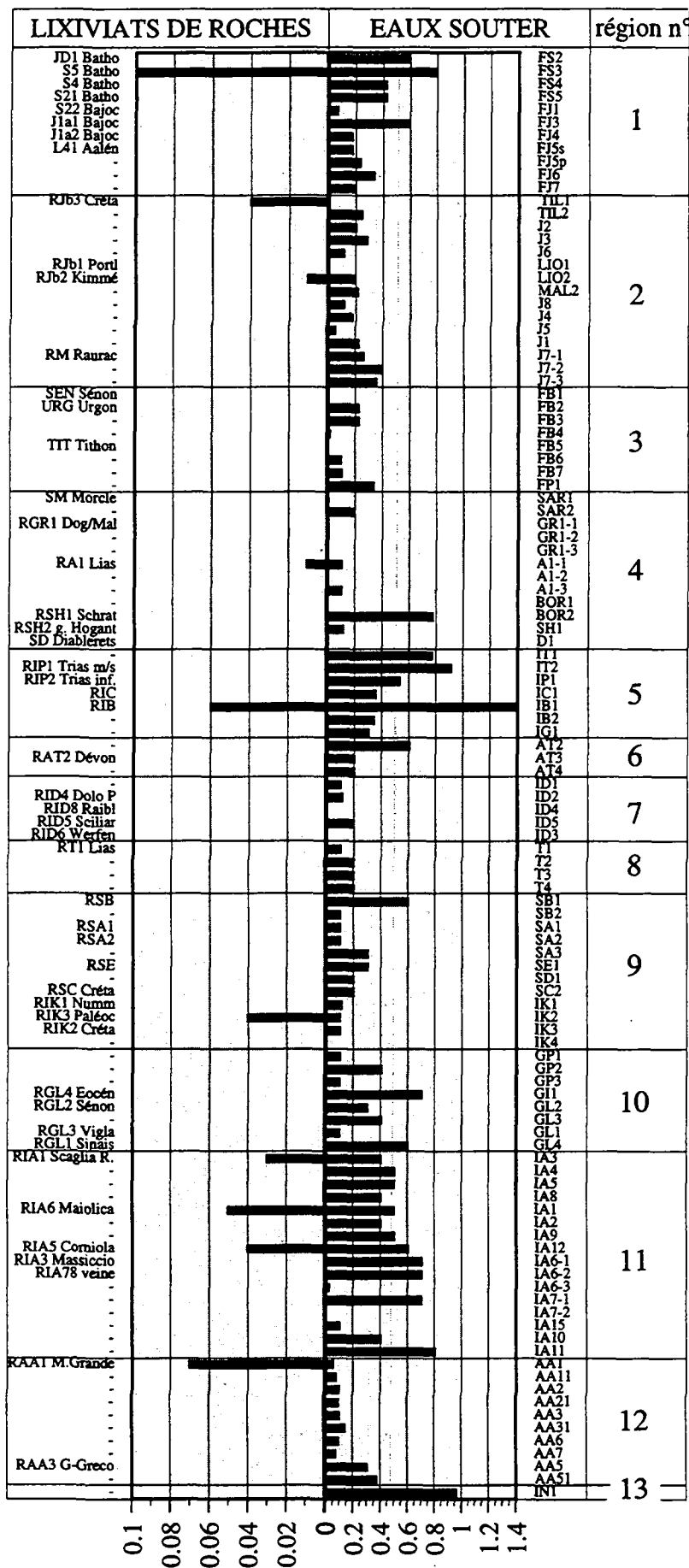


Lixiviats de roches	médiane	min.	max.	10e et 90e percentiles	nombre d'échantillons
As (µg/l)	0	0	0.10	0-0.04	50
Sc (µg/l)	0	0	0.36	0-0.1	50
Cd (µg/l)	0	0	0.01	0-0.04	50

Figure 4.86. Histogramme des concentrations en arsenic, scandium et cadmium dans les lixivats des roches.

Eaux souterraines

Sur 112 échantillons d'eaux analysés, seul l'échantillon IB1 (source Bandito) montre une concentration en arsenic supérieure à la limite de détection (1.4 µg/l). Cette source présente de faibles teneurs en sulfates (41.4 mg/l). L'aquifère de cette source est composé des calcaires du Dogger - Malm. Toutefois la source se trouve à proximité d'un chevauchement qui met en contact les calcaires avec la "Formazione delle Carniole inferiori" du Trias inférieur de la Zone

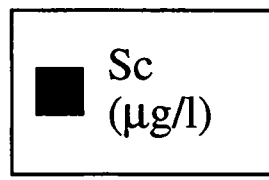
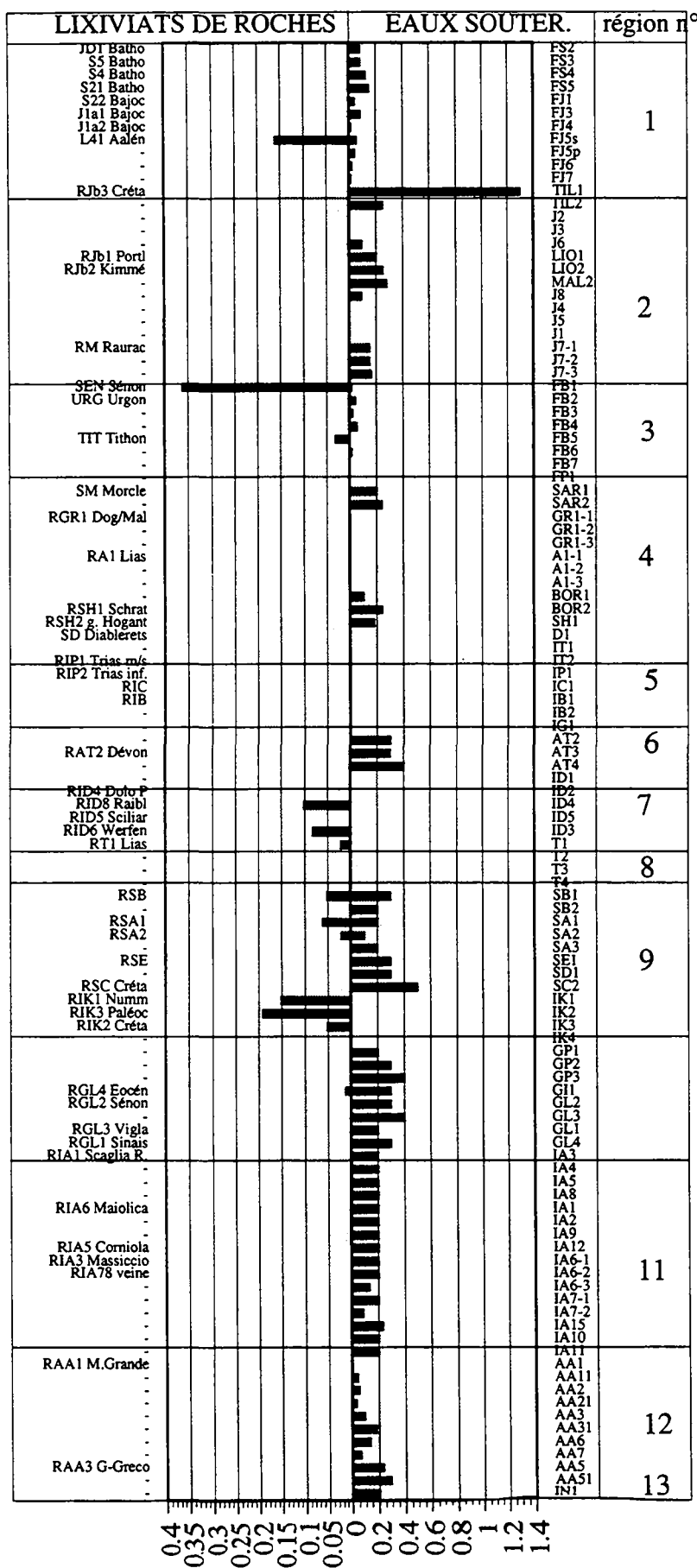


■ As
(µg/l)

n°	Nom de la région
1	Jura français
2	Jura suisse
3	Bauges, Parmelan
4	Alpes suisses
5	Alpes maritimes
6	Tanneben
7	Dolomites
8	Tessin
9	Slovénie
10	Grèce du NW
11	Burano
12	Marsica orientale
13	Alburni

Zone des valeurs inférieures à la limite de détection, méthode HR-ICP-MS (1 µg/l)

Figure 4.87. Variabilité spatiale de l'arsenic dans les lixiviats de roches et dans les eaux souterraines.



n°	Nom de la région
1	Jura français
2	Jura suisse
3	Bauges, Parmelan
4	Alpes suisses
5	Alpes maritimes
6	Tanneben
7	Dolomites
8	Tessin
9	Slovénie
10	Grèce du NW
11	Burano
12	Marsica orientale
13	Alburni

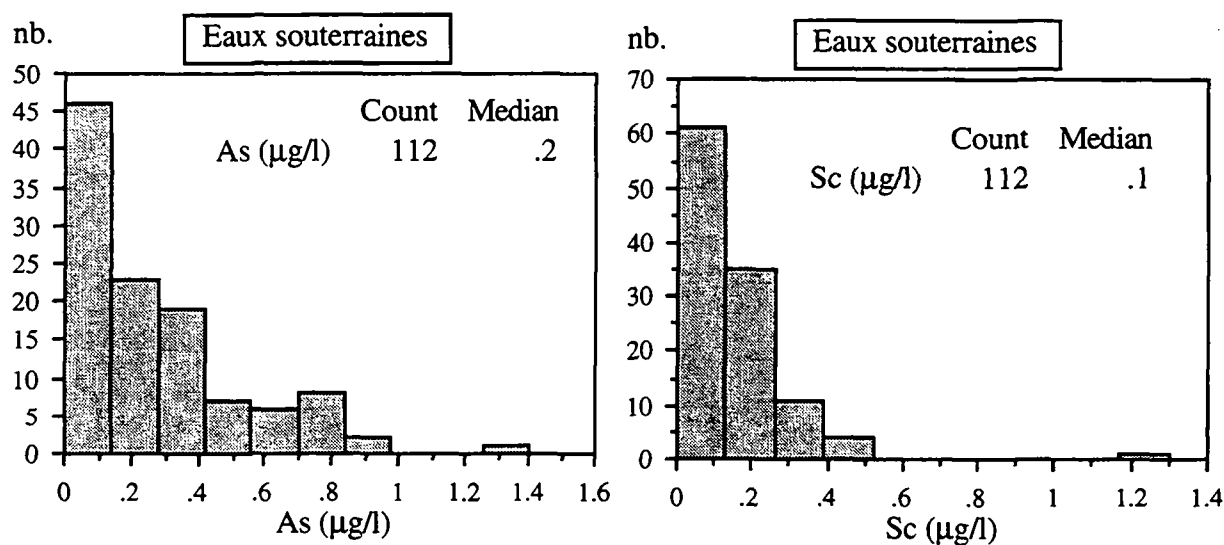
Zone des valeurs inférieures à la limite de détection, méthode HR-ICP-MS

Figure 4.88. Variabilité spatiale du scandium dans les lixiviats de roches et dans les eaux souterraines.

Sub-Briançonnaise. Nous supposons que dans ce cas l'arsenic provient des cornieules, probablement de la partie argileuse de cette roche. En effet, dans le contexte de la vallée du Rhône, MANDIA (1991) cite des teneurs faiblement élevées dans les cornieules par rapport aux autres types des roches évaporitiques.

Sur 112 analyses d'eaux effectuées, le scandium n'a pas été détecté dans 36 échantillons, soit 32% du total. Seule la source du Tilenet dans le Jura vaudois (TIL) montre des anomalies. Cette source a été échantillonnée deux fois et les teneurs en Sc ont varié de 1.3 à 0.25 µg/l. Elle se caractérise par de fortes concentrations en nitrates dans les deux échantillons (23 et 37 mg/l). En conclusion nous formulons l'hypothèse que dans cette source l'anomalie est liée à une contamination agricole.

Nous avons effectué 19 analyses de cadmium dans les eaux. Sur ces 19 analyses, 4 échantillons n'ont pas montré de quantité détectable de cadmium, dans les autres les valeurs sont toutes inférieures à la limite de détection de 0.2 µg/l. La médiane est de 0.1 µg/l.



Eaux souterraines	médiane	min.	max.	10e et 90e percentiles	nombre d'échantillons
As (µg/l)	0.2	0	1.4	0-0.6	112
Sc (µg/l)	0.1	0	1.3	0-0.3	112

Figure 4.89. Histogrammes des concentrations en arsenic et scandium dans les eaux souterraines.

Résumé

Ces trois éléments ne constituent pas des traceurs intéressants des aquifères carbonatés. Leur concentration trop faible (inférieure au seuil de détection de la méthode HR-ICP-MS) ne permet pas de les utiliser comme marqueurs géogènes.

4.5. ANALYSES QUALITATIVES DES TERRES RARES ET AUTRES ÉLÉMENTS ULTRA-TRACES

Nous avons effectué une analyse semi-quantitative sur une série de 7 échantillons d'eaux souterraines et un lixiviat de roche. Les éléments recherchés dans cette expérience sont les suivants :

Lanthanides : Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Actinides : Th, U, Bk, autres éléments : Ge, Zr, Nb, Ru, Sn, Sb, Hf, Ta, W, Pt, Au, Hg, Tl, Bi.

Les objectifs de cette expérience étaient d'une part de vérifier si ces éléments existent dans les eaux souterraines en quantité détectable par la technique HR-ICP-MS, et d'autre part d'observer s'il existe des différences dans des eaux provenant d'aquifères différents.

Afin d'avoir une plus grande variété de types d'aquifères, les sources sélectionnées proviennent de régions différentes et de contextes géologiques et hydrogéologiques différents. Les sources de la Dullive (J3) et de Montant (J2) se trouvent au pied du Jura vaudois et sont alimentées par l'aquifère du Malm. Les deux sources se trouvent dans des terrains quaternaires mais leur bassin hydrogéologique est dans l'aquifère carbonaté. Pour la Dullive, le passage des eaux dans la molasse n'est pas à exclure. Le puits AQUATER (IA6-1) se trouve dans le karst couvert et profond du Calcare Massiccio. La source Castei (ID2) provient de l'aquifère dolomitique de la Dolomia Principale. La source Grandchamp (GR1-2) se trouve dans les Préalpes et représente un aquifère carbonaté avec des influences de roches évaporitiques. Agios Georgios (GL4) se situe en Grèce et correspond à un karst profond avec de faibles influences de roches évaporitiques. La source Soce (ou Isonzo, en italien), se trouve dans les Alpes de Slovénie et a été choisie comme exemple de système d'écoulement de grandes dimensions, dans un aquifère carbonaté et dolomitique (calcaires et dolomies du Dachstein). Enfin l'échantillon de roche provient de la Montagna Grande. Il est constitué d'un mélange de 4 échantillons de la Formazione della Terratta, qui sont des calcaires purs de plate-forme externe du Crétacé.

Quant au premier objectif (vérifier les teneurs des éléments cherchés), l'analyse a montré que les éléments ruthénium, europium, germanium et mercure ont des teneurs comprises entre 0.1 et 1 ppb dans les 8 échantillons. Tous les autres éléments montrent des concentrations de l'ordre du ppt ou inférieures.

Les "terres rares" (T.R.)

L'étude de la variabilité des concentrations d'un échantillon à l'autre a donné des résultats intéressants, notamment concernant les Lanthanides (ou "terres rares"). En effet dans les sources Dullive et Montant les T.R. sont toujours présentes, ce qui n'est pas le cas dans les 5 autres échantillons d'eaux souterraines. De plus les rapports de concentrations Dullive/Montant sont toujours compris entre 3 et 4 (fig. 4.90.).

Les T.R. sont toujours associées dans les minéraux composant les roches. Ceci est dû aux caractéristiques chimiques similaires de ces éléments (WEDEPOHL, 1978). Dans les roches sédimentaires les T.R. sont riches dans les sables et les schistes argileux. C'est dans les carbonates que les teneurs sont les moins élevées (WEDEPOHL, 1978).

Dans les eaux superficielles et souterraines les T.R. existent sous les formes suivantes : en solution, complexées, ou sous forme colloïdale, associées à la matière organique. De plus, un contenu élevé de HCO_3^- dans les eaux augmente vraisemblablement la solubilité des terres rares plus lourdes (WEDEPOHL, 1978).

Ces indications de la littérature permettent de formuler l'hypothèse d'une origine géogène des T.R. dans les eaux des sources Dullive et Montant. La présence de T.R. seulement dans les deux eaux des aquifères mixtes nous induit à associer ces éléments aux sables et aux argiles quaternaires.

En conclusion, cette expérience montre l'intérêt d'utiliser les terres rares comme marqueurs naturels. Dans le futur il serait donc intéressant de vérifier cette hypothèse, et d'étendre l'étude à d'autres types d'aquifères, notamment les terrains meubles quaternaires.

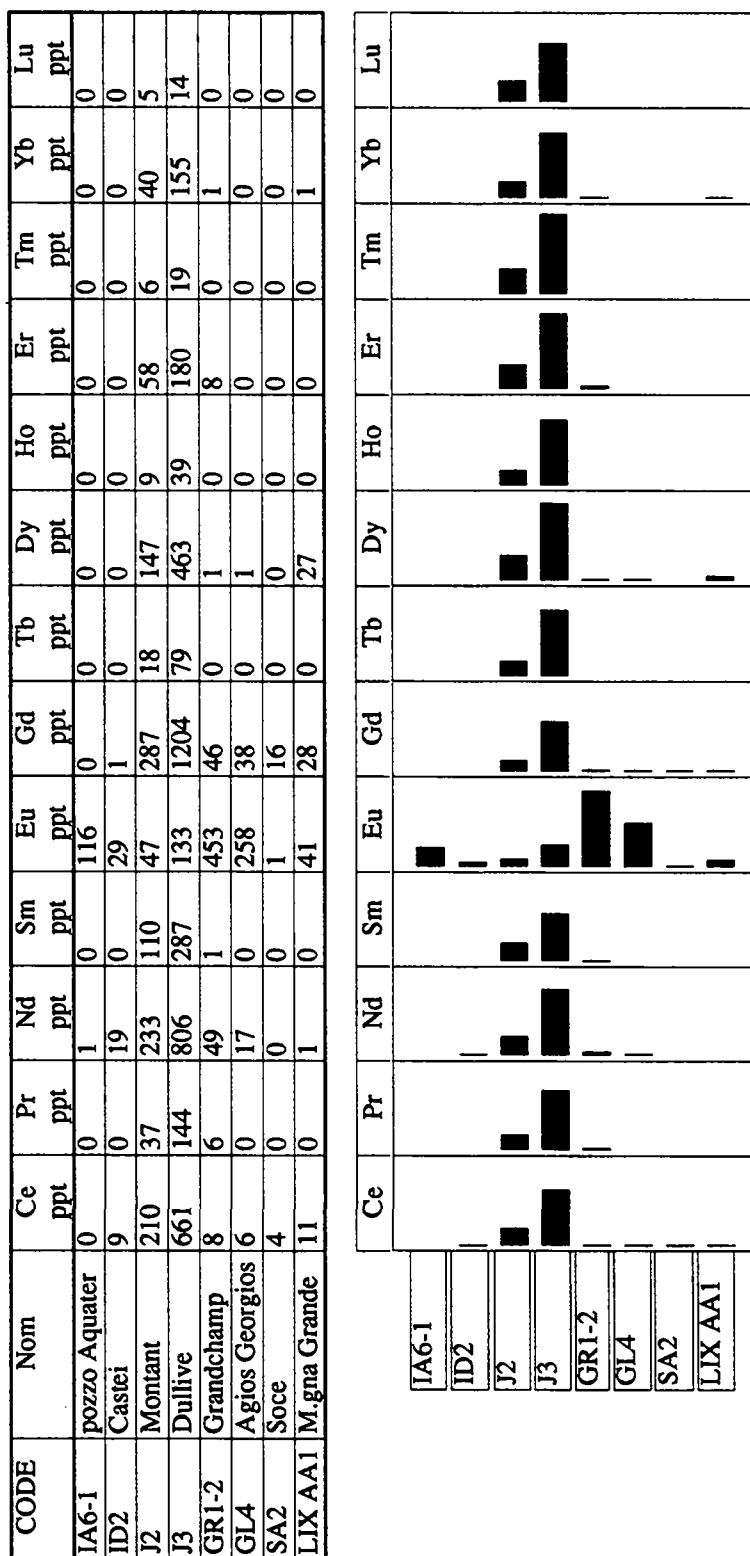


Figure 4.90. Teneurs d'une série de terres rares dans 7 eaux souterraines (IA6-1, ID2, J2, J3, GRI-2, GL4 et SA2) et un lixiviat (LIX AA1).
Les valeurs indiquées dans le tableau sont semi-quantitatives.

4.6. L'ISOTOPE CARBONE 13 DANS LES EAUX SOUTERRAINES

Généralités

Le carbone possède deux isotopes stables, de masses 12 et 13, plus un isotope radioactif de masse 14. Le ^{12}C représente 98.89% du total de l'élément et le ^{13}C 1.11%, (FAURE, 1977).

Du point de vue chimique, le système carbonaté en milieu aquatique est un équilibre qui dépend du pH. En solution, les espèces suivantes sont présentes à l'équilibre : le CO_2aq , le H_2CO_3 , le HCO_3^- et le CO_3^{2-} . Le H_2CO_3 est dominant pour des pH inférieurs à 6.3, le CO_3^{2-} devient dominant à $\text{pH} > 10.3$ et pour les valeurs intermédiaires, comme c'est le cas pour les eaux souterraines des aquifères carbonatés, le HCO_3^- est l'espèce la plus abondante.

Les isotopes du carbone ont un comportement similaire à celui des autres constituants chimiques, avec, en plus, la propriété d'être fractionnés. Le fractionnement a lieu durant la photosynthèse, qui conduit à un enrichissement en ^{12}C dans les complexes organiques contenant du carbone, et par des processus d'échange d'un composé à l'autre. Aux températures comprises entre 0 et 50 °C un échange isotopique entre phases différentes nécessite toujours une transformation physique ou une réaction chimique. Dans cette gamme de températures en effet, le faible degré d'agitation des molécules ne permet pas aux isotopes de s'échanger entre phases, comme c'est le cas aux hautes températures. Cela signifie d'une part que des échanges isotopiques directs entre gaz et solides ne sont pas possibles, sinon par l'intermédiaire d'une phase liquide, d'autre part que l'équilibre entre le gaz carbonique et les espèces carbonatées dissoutes doit passer par la mise en solution préalable du gaz. Le contenu isotopique des espèces aqueuses du carbone sera donc le résultat des échanges entre l'eau et la phase gazeuse d'une part, entre l'eau et la phase solide d'autre part.

En ce qui concerne les échanges entre l'eau et le gaz, la réaction d'hydratation du CO_2 est la suivante :



Elle est suivie par la dissociation de l'acide carbonique en ion hydrogénocarbonate, comme le montre la réaction suivante :



Les échanges isotopiques entre l'eau et la roche dérivent de la dissolution des carbonates solides, selon la réaction suivante :



En résumé, dans les eaux souterraines, la teneur en ^{13}C dans HCO_3^- sera contrôlée par des interactions complexes entre les trois processus suivants (FRITZ & FONTES, 1980) :

- (1) l'échange de CO_2 avec l'atmosphère;
- (2) la photosynthèse et la respiration des plantes;
- (3) la dissolution du carbonate de calcium solide.

Dans les trois cas la teneur en ^{13}C montre des valeurs moyennes typiques qui définissent trois pôles bien séparés. Ces trois pôles, définis ici, seront commentés et expliqués en détail plus loin dans ce paragraphe.

Pôle 1 : $\delta^{13}\text{C} = -7.3\text{‰}$ à l'équilibre avec le gaz CO_2 de l'atmosphère (SALOMONS & MOOK, 1986);

Pôle 2 : $\delta^{13}\text{C} = -27\text{‰}$ à l'équilibre avec le gaz CO_2 des plantes de type C3 (voir plus loin, CERLING & QUADE, 1993);

Pôle 3 : $\delta^{13}\text{C} = 0$ (+/- 2‰) dans les roches carbonatées d'origine marine (MORSE & MACKENZIE, 1990).

La teneur en ^{13}C des eaux peut être influencée par les trois pôles de manière variée. Le schéma suivant, qui a été proposé par BAKALOWICZ en 1979 pour résumer les origines de l'anhydride carbonique dans le karst, constitue une bonne illustration des trois pôles des teneurs en ^{13}C (fig. 4.91.).

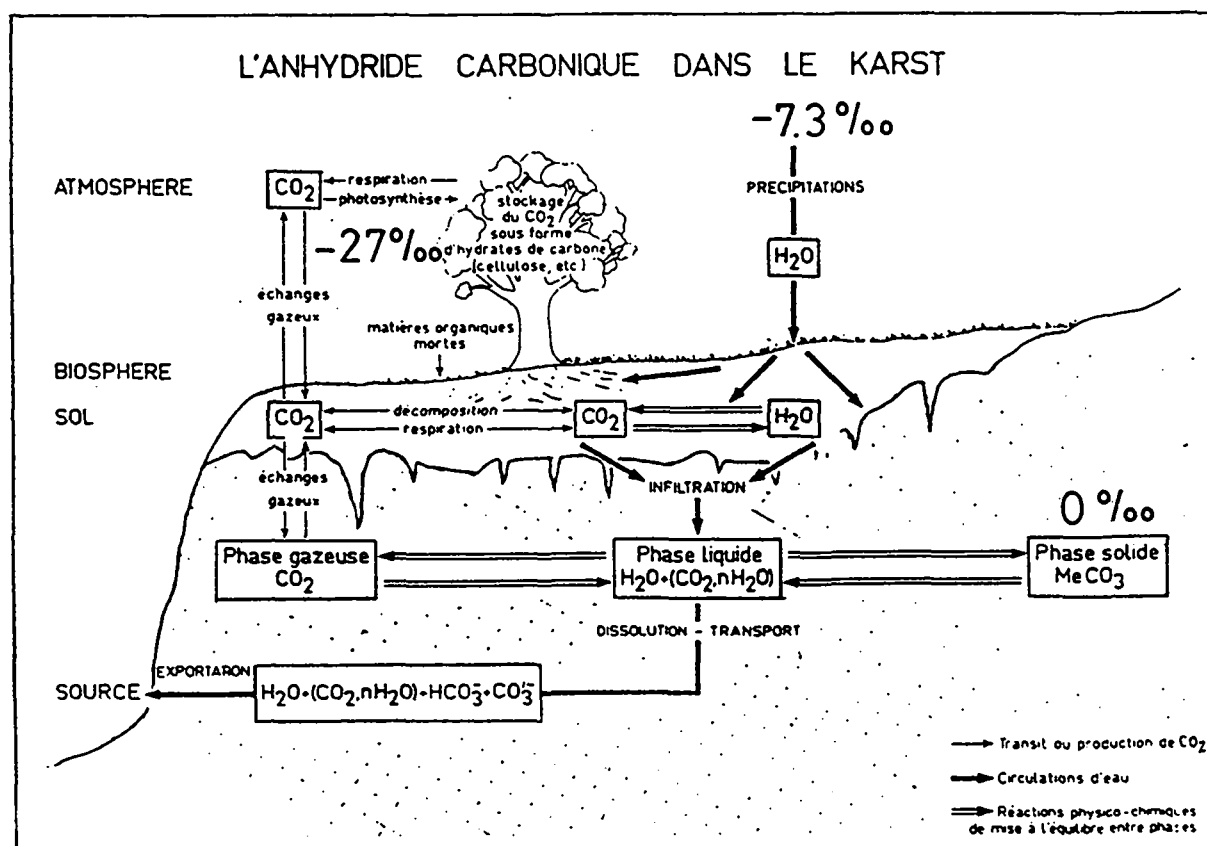


Figure 4.91. Le flux d'anhydride carbonique dans le karst (tiré de BAKALOWICZ, 1979) et les teneurs en ^{13}C (en ‰ vs PDB) des trois pôles définis dans le texte.

Précipitations atmosphériques

L'énorme réservoir de gaz CO₂ détermine à l'échelle globale un rapport isotopique stable du carbone dans l'atmosphère. Par ailleurs, le carbone en solution dans les pluies montre un rapport isotopique en équilibre avec celui de l'anhydride carbonique de l'air.

Il existe une relation empirique entre la teneur en ¹³C du CO₂ atmosphérique et la pression partielle de CO₂. En prenant la valeur de pCO₂ moyenne dans l'atmosphère de 334 ppm, la valeur moyenne mondiale des teneurs en ¹³C du gaz carbonique atmosphérique est de -7.3 ‰ ¹³C par rapport à PDB (SALOMONS & MOOK, 1986).

Le CO₂ provenant de la combustion du carbone fossile (appauvri en ¹³C) au-dessus des continents provoque un abaissement des teneurs en ¹³C à l'échelle locale. Les quantités de ces apports d'anhydride carbonique appauvri en ¹³C sont toutefois infimes par rapport au volume total de CO₂ dans l'atmosphère. De ce fait et aussi à cause de la vitesse à laquelle se produit le mélange à l'état gazeux, l'apport de l'isotope léger par des activités industrielles n'influence pas la valeur de -7.3‰ à l'échelle des bassins versants des sources.

Les eaux dans les sols

Dans les sols, la pCO₂ peut être 10 à 100 fois plus élevée que dans l'atmosphère, en fonction de la profondeur et de la saison (DEVER, 1985). Les teneurs en ¹³C du CO₂ des gaz des sols sont principalement régies par les types de photosynthèse des plantes qui les recouvrent. Les plantes montrent en effet trois types de cycles d'assimilation du carbone durant la croissance, qui induisent chacun une teneur isotopique caractéristique (DEINES, 1980). Le type Calvin (C3) est celui qui caractérise toutes les plantes de climat tempéré qui se trouvent en Europe. Ce cycle produit de l'anhydride carbonique avec une signature variant entre -26 à -33 et en moyenne -27 ‰ ¹³C ‰ vs PDB (CERLING & QUADE, 1993).

Les eaux présentes dans un sol carbonaté ont une teneur en ¹³C influencée par des échanges avec l'anhydride carbonique (pôle -27‰) et avec les cailloux de carbonates présents dans les sols (pôle 0‰). Trois séries d'analyses isotopiques ont été effectuées sur des eaux prélevées dans deux stations pédologiques du Jura suisse équipées de lysimètres. Un des deux sols est une rendzine (sol lithocalcique humifère) développée sous prairie et l'autre est un cambisol calcique développé sous forêt. La profondeur des deux sols est de 20 à 30 cm. Les deux stations lysimétriques ont été installées par ATTEIA (1992) dans le cadre du projet AQUISOL.

Dans les deux dernières séries nous avons en même temps analysé les échantillons d'eau prélevée à l'exutoire de l'aquifère, soit à la source de la Lionne (LIO)⁸.

⁸ La source de la Lionne fait partie du réseau des sources de référence du projet AQUITYP (voir chapitre 1, Introduction). Cette source est typiquement karstique. Elle montre des variations importantes et rapides du débit dans le temps. Le niveau d'eau est mesuré en continu par un limnigraphe depuis 1981. Les variations du débit à cette station sont comprises entre 50 et 5000 l/s.

La première série d'échantillons a été prélevée en juin 1990, la deuxième en septembre 1990 pendant une période peu pluvieuse et de basses eaux à la source, et la troisième série a été prélevée pendant une période plus humide et caractérisée par une crue de la source, en décembre 1994. Les analyses isotopiques sont reportées dans le graphique suivant, qui montre deux résultats majeurs :

- dans les deux premières séries d'échantillonnage (27-jui-90 et 13-sep-90), les teneurs en ^{13}C des eaux à la base du sol sont élevées, ce qui indique un échange isotopique de l'eau avec la roche-mère du sol et une influence peu marquée de la mise en solution d'anhydride carbonique produite par la respiration des plantes. Au passage dans le sol, l'eau s'enrichit en isotope lourd et trouve une pression de CO_2 équilibrante plus élevée. Ce fait provoque une dissolution du carbonate de calcium de la roche, accompagnée par un échange isotopique et une augmentation de la teneur en ^{13}C dans les eaux;
- entre la période sèche (13-sep-90) et la période humide (11-déc-94) existe un écart important des teneurs en ^{13}C , autant dans les sols qu'à l'exutoire. Pendant la période sèche (13-sep-90) la recharge de l'aquifère est faible, lente et diffuse dans le sol. En même temps l'activité de la végétation diminue, ce qui abaisse également la disponibilité en CO_2 dans l'eau. Dans une telle condition l'échange isotopique a lieu surtout entre l'eau et la roche; ceci conduit l'eau à des valeurs de ^{13}C supérieures au pôle atmosphérique. Inversement, pendant la période de hautes eaux, les eaux de surface appauvries en isotope lourd s'infiltrent rapidement dans le sol, et passent directement à l'exutoire. Dans une telle condition la signature isotopique se trouvera entre le pôle atmosphérique et celui de la végétation.

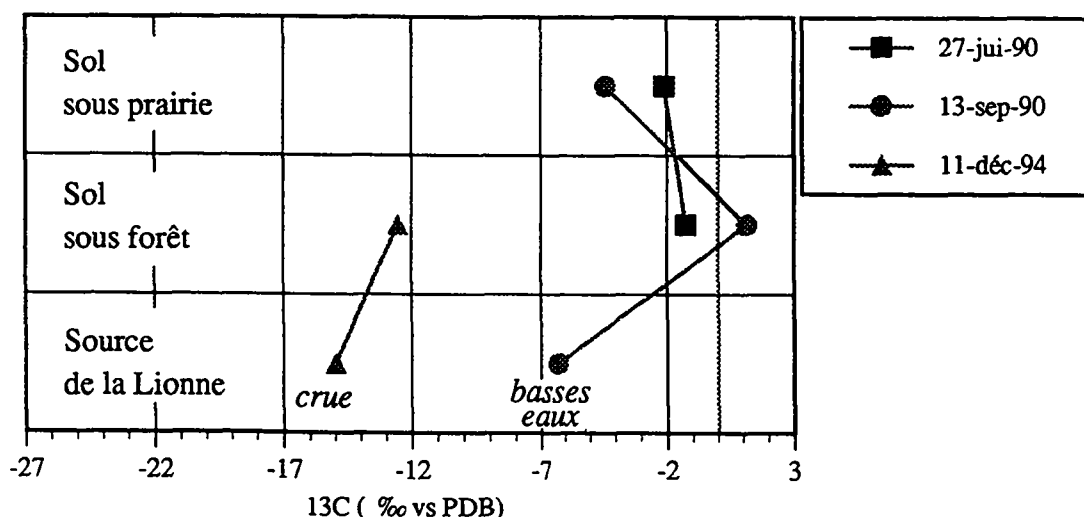


Figure 4.92. Evolution des teneurs en ^{13}C dans les eaux à la base de deux sols du Jura (sous prairie et sous forêt) et à la source de la Lionne.

Les roches carbonatées

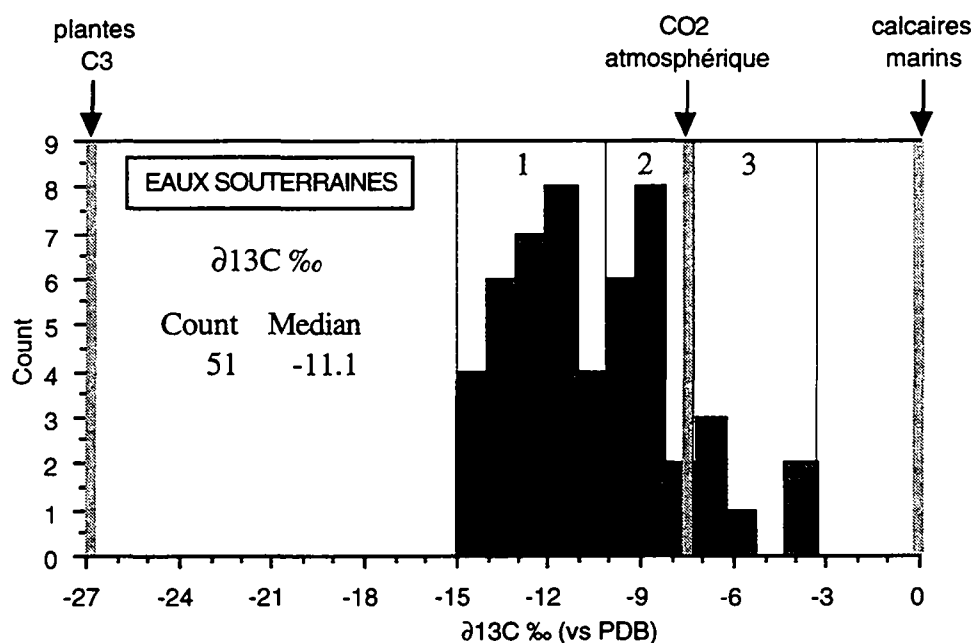
De nombreuses études ont été publiées sur la composition isotopique du carbone dans les roches carbonatées d'origine marine d'âge mésozoïque. Une récente synthèse d'analyses de

teneurs en ^{13}C dans ce type de roches est donnée par MORSE & MACKENZIE (1990); elle met en évidence que le contenu en ^{13}C est partout proche de celui de PDB, avec des variations de +/- 2‰. Dans les dolomies, la teneur en ^{13}C peut être légèrement plus positive et se situe autour de 2 +/- 2‰.

Des sédiments riches en matière organique peuvent être enrichis en isotope lourd. Dans les aquifères en roches carbonatées, il ne faut donc pas exclure une influence de l'oxydation de la matière organique sur une diminution de la teneur en ^{13}C des eaux souterraines. Ce processus est possible dans le cas de circuits profonds des karsts couverts comme par exemple celui du Calcare Massiccio dans l'Apennin.

Les eaux souterraines

La figure 4.93. montre l'histogramme de fréquence des teneurs en ^{13}C mesurées dans 51 échantillons d'eaux. Dans l'histogramme, la totalité des valeurs varie entre -15.5 et -3.3 ‰, montrant une répartition en trois groupes comme suit :



Eaux souterraines	médiane	min.	max.	entre 10 et 90 %	nb. de valeurs
$\delta^{13}\text{C} \text{ ‰ (PDB)}$	-11.08	-15.00	-3.32	-14.00 -7.06	51

Figure 4.93. Histogramme des fréquences et tableau des paramètres de statistique descriptive des valeurs de $\delta^{13}\text{C} \text{ ‰}$ (standard PDB) dans les hydrogénocarbonates en solution dans les eaux souterraines. Sur l'histogramme sont indiqués trois traits verticaux qui montrent les teneurs moyennes en ^{13}C dans les plantes à cycle d'assimilation du carbone de type C3 (-27‰), dans le CO_2 de l'atmosphère (-7.3‰) et dans les carbonates d'origine marine (0‰), voir le texte.

1. un premier groupe, formé de 31 échantillons, est défini par des teneurs en ^{13}C comprises entre -15 et -10 ‰. Dans ce cas, l'appauvrissement en isotope lourd indique clairement un apport organique de carbone dans les solutions analysées. Ce groupe comprend des circuits rapides où l'influence de la zone non saturée du karst est responsable de l'enrichissement en isotope lourd (VACHIER & DEVER, 1984; MARLIN, 1991);
2. un deuxième groupe (soit 14 échantillons) présente des teneurs comprises entre -10 et -7.3 ‰. Ce groupe d'échantillons montre que le carbone hérité du sol est encore présent, bien qu'ici, les teneurs en ^{13}C soient proches de la moyenne du CO_2 atmosphérique. Ces 14 échantillons correspondent à des points d'eau souterraine où l'influence des écoulements lents dans les petites fissures est plus marquée et où les eaux à circuit rapide sont en quantité moins importante que dans le premier groupe.
3. seul six échantillons se trouvent déplacés vers le pôle des roches carbonatées, montrant des teneurs supérieures à -7.3‰. Dans ce cas l'origine du ^{13}C est principalement minérale, provenant du CO_2 atmosphérique et de la dissolution des carbonates (voir la réaction 4.5.3 pour la dissolution de la calcite).

Le tableau 4.5. rassemble les valeurs moyennes des trois pôles définis plus haut et la valeur médiane détectée dans les eaux.

	<i>atmosphère</i>	<i>sols et végétaux</i>	<i>roches carbonatées</i>	<i>eaux souterraines</i>
$\delta^{13}\text{C} \text{ ‰ (PDB)}$	-7.3	-27.0	0	-11.1

Tableau 4.5. Valeurs moyennes des teneurs en ^{13}C des trois pôles définis plus haut dans le texte et valeur médiane des teneurs analysées dans les eaux du réseau d'observation des aquifères carbonatés.

La figure 4.94. montre la distribution spatiale des teneurs en ^{13}C mesurées dans les eaux. Sur cette figure, les trois groupes définis dans l'histogramme de fréquences (1, 2, 3) correspondent aussi à un regroupement par régions, présenté dans le tableau 4.6.

<i>groupe</i>	<i>régions (n° et nom de la région)</i>
1 (-10 / -15 ‰)	1. Jura français, 3. Parmelan, 4. Grandchamp et Les Avants, 6. Tanneben (AT2 et AT3), 8. Monte Generoso, 9. Slovénie, 10. Grèce (bassin du Lauros), 11. Burano (Scaglia et Maiolica)
2 (-10 / -7 ‰)	Grèce (massif du Pinde), Burano (Calcare Massiccio), Marsica orientale
3 (-7 / 0 ‰)	Dolomites (sauf la source dans le tunnel Castei : ID2)

Tableau 4.6. Regroupement des régions selon les teneurs en ^{13}C mesurées dans les eaux souterraines.

L'explication de cette variabilité des valeurs détectées dans les eaux réside vraisemblablement dans le type d'alimentation des aquifères. Plus précisément, les teneurs en ^{13}C inférieures à la

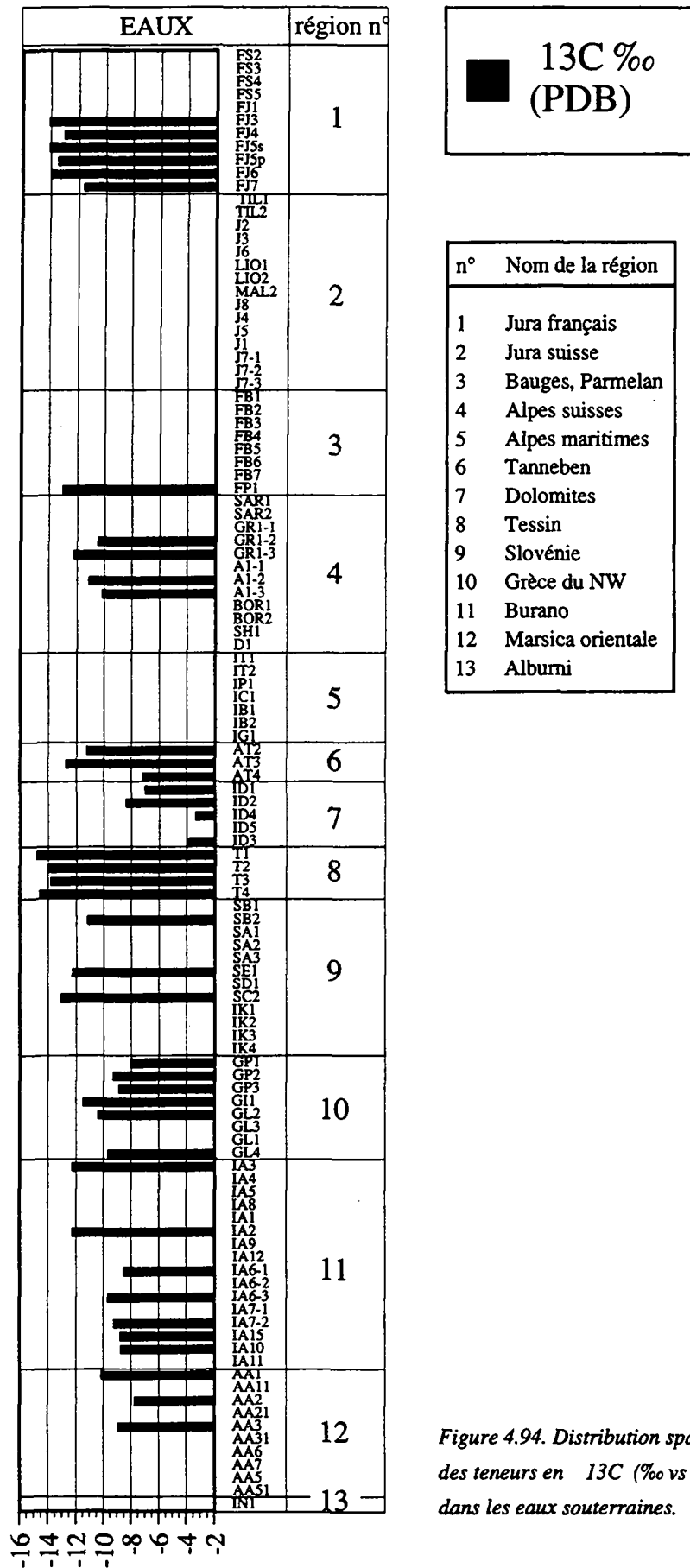


Figure 4.94. Distribution spatiale des teneurs en 13C (‰ vs PDB) dans les eaux souterraines.

valeur typique de l'atmosphère (groupes 1 et 2) indiquent une influence isotopique de la végétation sur les eaux qui s'infiltrent dans la zone d'alimentation des systèmes d'écoulement. Inversement, les valeurs comprises entre 0 et 7.3‰ indiquent soit l'absence de végétation dans la zone d'alimentation, soit une infiltration lente de la recharge. Cette interprétation des analyses isotopiques est appuyée par les arguments qui suivent.

Dans les eaux souterraines, le carbone est appauvri en ^{13}C principalement grâce à l'échange isotopique qui a lieu en surface pendant la dissolution du gaz carbonique (équation 4.5.1.) d'origine végétale. Ce processus induit une diminution de la teneur typique de la pluie (-7.3‰) vers des valeurs proches de -27‰. L'hypothèse d'une origine végétale du carbone organique des eaux est fondée sur l'observation de la relation qui existe entre la teneur en ^{13}C et la concentration en nitrates de ces eaux (fig. 4.95.).

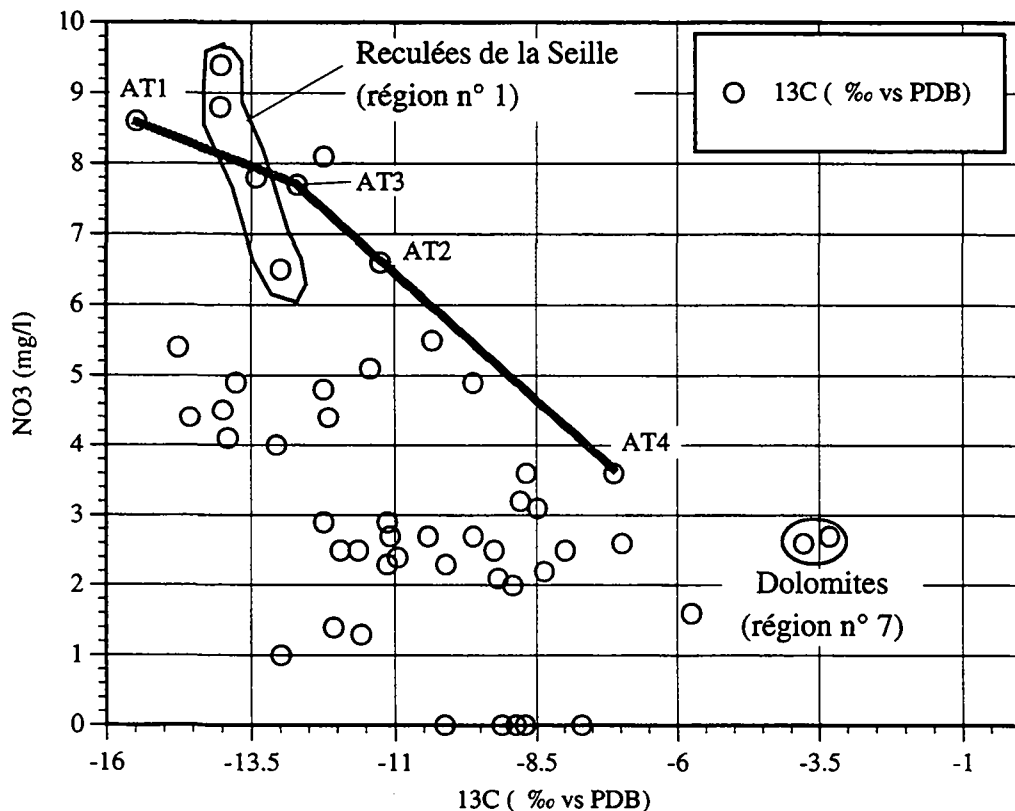


Figure 4.95. Relation nitrates / ^{13}C dans les eaux souterraines. Les points entourés et ceux définis par un code sont commentés dans le texte et dans les figures 4.96 et 4.97.

Cette figure montre que dans les eaux enrichies en carbone organique, les nitrates ont les concentrations les plus élevées. Rappelons ici que les nitrates de ces eaux sont d'origine naturelle et proviennent de l'activité végétale existant en surface sur les bassins d'alimentation (voir § 4.3.10.). Dans la figure 4.95., les concentrations inférieures à 2 mg/l sont seulement indicatives à cause de la limite de détection de la méthode analytique utilisée.

Deux cas particulièrement distincts sont exposés dans la même figure : ce sont les eaux des aquifères des régions 1 (Reculées de la Seille dans le Jura français) et 7 (Dolomites). La mise en évidence de ces deux aquifères révèle l'importance de la présence - dans le cas des reculées de la Seille - ou de l'absence - dans celui des Dolomites - d'un couvert pédologique et végétal des bassins versants.

La figure 4.96. montre la relation existant entre la teneur en ^{13}C des eaux et l'altitude maximale du bassin versant des sources. Ce paramètre est utilisé dans ce graphique comme indicateur de la présence de végétation et de sols dans les bassins d'alimentation des sources. L'altitude maximale du bassin versant permet d'avoir une idée de la végétation occupant ce bassin. Il est évident que l'indication est indirecte et souvent imprécise puisque l'altitude maximale du bassin versant ne correspond pas toujours à l'altitude moyenne d'infiltration des eaux météoriques. Il existe toutefois une relation entre le carbone et l'altitude et elle se traduit par une diminution de l'influence isotopique du carbone végétal avec l'augmentation de l'altitude d'infiltration.

Les valeurs les plus négatives de la teneur en ^{13}C des eaux ont été détectées dans des aquifères présentant un bassin versant développé à basse altitude et couvert de végétation; inversement, l'absence de végétation jointe à la présence de larges affleurements rocheux dans la zone d'alimentation correspond aux valeurs positives les plus fortes détectées à la source. Cette influence isotopique de la végétation des bassins versants sur les eaux souterraines est mise en évidence dans la figure 4.97. qui illustre deux types de sources à comportement opposé, selon la distinction suivante :

- les sources des reculées de la Seille drainent un karst de plateau dont la zone d'alimentation, située à 600 mètres d'altitude, est couverte de sols et de végétation. Cet aquifère est développé dans les calcaires du Dogger du Jura français, dans la région n° 1. Dans ces sources les valeurs de ^{13}C sont très négatives (en moyenne -13.66‰) et dérivent d'une influence majeure de la dissolution du CO_2 produit par la respiration des plantes.
- les sources Vinal dell'Acqua (ID3) et Corpassa (ID4), situées dans les Dolomites (région n° 7), drainent respectivement les aquifères de la Dolomie du Sciliar et de la Dolomia Principale. Dans les deux cas l'aquifère est fracturé, très perméable et alimenté à environ 3000 m d'altitude, ce qui permet d'exclure un apport de CO_2 par la végétation. Dans ces deux sources, les teneurs en ^{13}C sont respectivement de -3.78 et -3.32‰ .

Un étude géochimique et isotopique publiée par APPELO et al. (1984) montre des valeurs comprises entre -1 et -3.5‰ pour des eaux de Sasso Lungo (Dolomites), de l'aquifère de la Dolomie du Sciliar. Ces sources sont aussi alimentées en altitude (environ 3400 m). Les auteurs hollandais concluent également que le CO_2 de ces eaux provient seulement de l'atmosphère, sans influence de la végétation.

Pour revenir maintenant à la figure 4.96. qui montre la relation entre la teneur en ^{13}C et l'altitude du bassin versant, on peut remarquer, dans la zone définie comme "des bassins versants couverts de végétation" (entre 0 et 1800), une répartition des teneurs en ^{13}C entre -15 et -7‰ . La discussion du cas des quatre points d'échantillonnage situés dans le massif karstique de Tanneben, en Autriche (AT1, AT2, AT3, AT4, région n° 6) et qui sont reliés par un trait pointillé épais dans la figure, permet d'expliquer la raison de cette répartition. Le point le plus négatif (AT1) correspond à l'analyse de la rivière de Lur qui s'infiltré à l'amont du massif et qui représente l'alimentation principale de la grotte homonyme. Les points AT3 (Schmelzbach) et

AT2 (Hammerbach) sont deux sources karstiques situées à la base du massif, liées à deux réseaux karstiques hydrauliquement séparés. Le point AT4 (Laurin) est une petite source dans le réseau karstique qui draine la zone non saturée (BEHRENS et al., 1992).

Le trend d'enrichissement en ^{13}C dans les quatre points (de AT1 à AT4) est ici interprété comme indicateur d'une différence d'alimentation des sources AT2, AT2, AT4. En effet, une contribution des eaux de surface, infiltrées ponctuellement et à circulation rapide dans les conduits karstiques, apporte des teneurs négatives en ^{13}C (-15.48‰ dans AT1). Par ailleurs, l'eau de la source Laurin (AT4), en équilibre chimique vis-à-vis de la calcite (voir ISc : cercles pleins à droite du graphique), montre une teneur en ^{13}C de -7.12 qui indique une influence majeure (par rapport aux autres points) des échanges isotopiques de l'eau avec les carbonates, information géochimique cohérente avec le contexte de l'alimentation de cette source par un écoulement lent dans les petites fissures du massif.

Conclusion

La teneur en ^{13}C des eaux souterraines dérive principalement des échanges qui ont lieu en surface entre l'eau et l'anhydride carbonique (d'origine végétale ou atmosphérique) et dans les sols et la zone non saturée pendant la dissolution du carbonate de calcium des roches.

Double porosité du karst

La teneur en ^{13}C dans 80% des échantillons d'eau analysés est révélatrice d'un apport mixte du carbone, dû au mélange des eaux qui circulent rapidement dans les drains karstiques et de celles qui circulent lentement dans les petites fissures ou dans la porosité primaire de la roche. L'exemple du karst de Tanneben dans la région n° 6 (fig. 4.96.) montre la différence entre les teneurs en ^{13}C des eaux de surface, des eaux des drains karstiques et des eaux qui circulent lentement et qui sont échangées isotopiquement avec la matrice de l'aquifère. Cet exemple met en évidence la possibilité de distinguer isotopiquement des eaux à circuit rapide de celles à écoulement lent. La démonstration de cette application se trouve dans le paragraphe 7.3.1. du chapitre de synthèse (chap. 7).

Influence de la végétation et des sols

Dans le cas des systèmes superficiels (systèmes ouverts à circuit rapide), les eaux des conduits karstiques alimentés principalement par les eaux de surface dans un bassin versant couvert de végétation sont marquées par un appauvrissement en isotope lourd (teneurs d'environ -12‰). Inversement, les eaux provenant d'un écoulement lent dans la zone non saturée, échantillonnées en période de vidange du système (basses eaux) montrent une signature isotopique déplacée vers des teneurs enrichies en ^{13}C , qui indiquent un plus fort échange isotopique avec la roche (de -7 à 0 ‰ environ). Deux aquifères diversément influencés par la végétation ont été utilisés pour illustrer ce marquage isotopique du type d'alimentation des eaux souterraines (fig. 4.97.).

Enfin, les analyses de la composition isotopique des eaux à 20 cm de profondeur dans deux sols du Jura suisse ont montré qu'au cours des périodes peu pluvieuses de l'année, il existe un fort échange isotopique avec la roche carbonatée et une influence moindre des apports de CO_2 des plantes. Du point de vue isotopique ces eaux sont donc comparables aux eaux à écoulement lent de la zone non saturée.

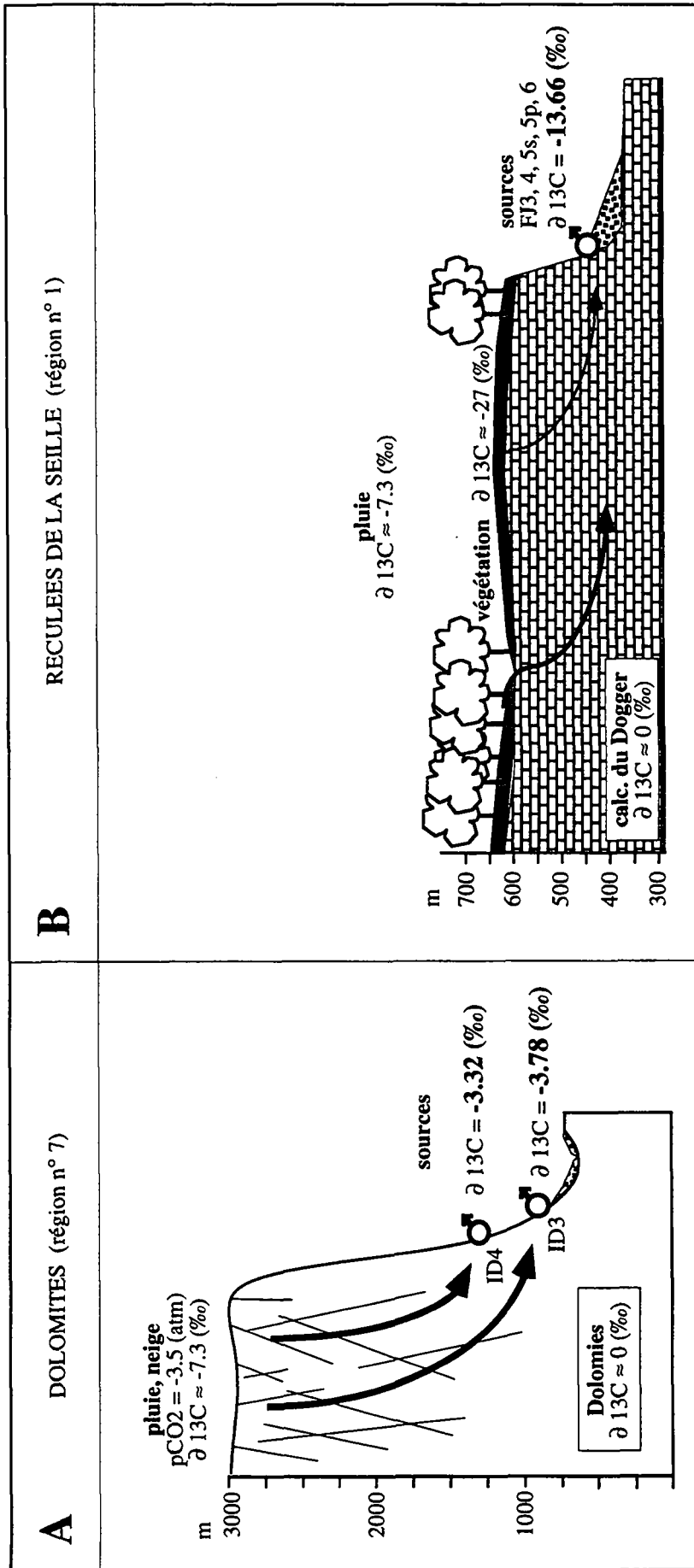


Figure 4.97. Influence de la végétation sur la composition isotopique des eaux souterraines : deux cas extrêmes. Les coupes sont schématiques.

1

5. VARIABILITÉ HYDROCHIMIQUE EN RELATION AVEC LA GÉOLOGIE DES AQUIFÈRES

5.1. JURA FRANÇAIS (RÉGION N° 1)

Cette région se trouve en Franche-Comté. Elle comprend 11 points de prélèvement d'eau, répartis dans deux départements : 7 points d'eau dans le département du Jura (codes des points qui commencent par FJ) et 4 points d'eau dans le département de la Haute-Saône, plus précisément dans les environs de Vesoul (codes des points qui commencent par FS). Cette région est couverte par les cartes de l'institut Géographique National français à l'échelle de 1:25 000, ainsi que par des cartes géologiques à l'échelle de 1:80 000 et par une série de cartes contenant des informations hydrogéologiques, comprises dans l'"Inventaire des circulations souterraines reconnues par traçage en Franche-Comté", (CHAUVE et al., 1987). La morphologie de cette région est faite de collines douces, qui sont situées à une altitude comprise entre 400 et 800 m environ.

L'aquifère est constitué de calcaires du Dogger. Cette série est représentée par un ensemble carbonaté dont la puissance peut atteindre 200 m. L'aquifère est composé des étages du Bajocien et du Bathonien; les marnes et marnes sableuses de l'Aalénien en forment le plancher. Dans l'ensemble, cet aquifère est une masse calcaire passablement fracturée et karstifiée, percée de nombreuses dolines, grottes et gouffres. Les sources, exutoires de réseaux généralement bien développés, sont grosses.

Le tableau suivant (tabl. 5.1.) résume les points d'échantillonnage des eaux et des roches de cette région ainsi que leur contexte géologique :

<i>Nom des formations lithostratigr.</i>	<i>milieu de dépôt</i>	<i>type de roche</i>	<i>âge</i>	<i>échantillons d'eaux souterraines</i>	<i>échantillons de roches</i>
Dogger (Bathonien, Bajocien)	P/PP	C	J2	FJ1, FJ3, FJ4, FJ5s, FJ5p, FJ6, FJ7, FS2, FS3, FS4, FS5	Bathonien : JD1, S5, S4, S21, Bajocien : S22, J1a1, J1a2, Aalénien : L41

Tableau 5.1. Résumé du contexte géologique de la région Jura français (n° 1). Pour les codes des milieux de dépôt et des types de roches voir § 2.1.

Composition chimique des eaux

La caractéristique chimique principale des eaux souterraines de cette région est une minéralisation totale élevée. Ces eaux se trouvent également en équilibre ou sursaturées vis-à-vis de la calcite.

Ces caractéristiques sont liées surtout au type de bassin versant de plateau. La présence de sols et de végétation apporte du gaz carbonique dans les eaux qui s'infiltrent et les rend plus agressives. De plus, la morphologie de plateau favorise une infiltration bien répartie sur le bassin versant, ce qui fait augmenter globalement la surface de contact eau-roche dans les sols et dans la zone non saturée et explique l'état d'équilibre avec la calcite dans les eaux souterraines.

Le résultat des analyses isotopiques de ces eaux a permis de mettre en évidence l'influence du type de bassin versant et de la végétation sur la teneur en carbone 13 (fig. 4.97., § 4.6.).

La source Champdamoy (FS2) montre une valeur légèrement plus élevée en sulfates et Fe que les autres. Cette donnée indique probablement une oxydation des sulfures signalés dans les calcaires oolithiques ferrugineux de la base du Bajocien.

La source de La Romaine (FS5) montre des teneurs plus élevées que les autres sources de l'aquifère du Dogger pour les éléments : Rb, Mn, Cr, Al, Ni et U. Cette source est située dans des terrains quaternaires meubles d'origine fluvio-glaciaire, qui sont responsables de sa minéralisation particulière. La comparaison avec les compositions chimiques des eaux d'autres sources situées dans des terrains meubles analogues a permis de relier cette association d'éléments avec ce contexte hydrogéologique particulier (voir § 7.5.3.).

Les teneurs de Na, Cl, Br, K et nitrates font ressortir une différence de composition chimique entre les eaux des régions FS (Haute Saône) et FJ (Jura). La première est caractérisée par une plus grande concentration de ces composants. Ces éléments ne sont pas géogènes mais indiquent plutôt des sources naturelles ou anthropiques (voir chapitre 4). Les valeurs de nitrates de la région FS sont comprises entre 6 et 17 mg/l. Ces valeurs sont plus élevées que la médiane de l'ensemble des aquifères carbonatés (2.6 mg/l). Leur origine est liée d'une part à la présence de sols bien développés qui couvrent le bassin versant, où les nitrates sont produits dans le cycle naturel de l'azote, d'autre part à un apport agricole. Ce dernier est surtout mis en évidence par la corrélation qui existe dans ces eaux entre les nitrates et les teneurs faiblement élevées en Cl et K. En effet le K est souvent utilisé en agriculture comme fertilisant réparti sur les champs sous forme de KCl.

<i>Nom de la formation aquifère</i>	<i>composants en concentrations élevées</i>
Dogger Jura tabulaire	Ca, HCO ₃ , Na, K, Si, I, B, (Ti), Ni

Tableau 5.2. *Eléments qui montrent des concentrations élevées dans les eaux de l'aquifère du Dogger dans le Jura tabulaire.*

5.2. JURA SUISSE (RÉGION N° 2)

Dans cette région se trouvent 13 sources du réseau d'échantillonnage des aquifères carbonatés. Elles sont réparties entre le Jura vaudois (6 sources), le vallon de St-Imier (source de la Petite Dou, J1) et l'Ajoie (source de la Milandrine, J7-1 et 2).

Précipitations météoriques

Deux stations pluviométriques ont été choisies pour montrer la répartition des précipitations. Elles permettent de mettre en évidence l'effet du relief, celle d'Yverdon se situant au Pied du Jura à environ 10 km de la chaîne, et celle de Baulmes étant localisée sur le flanc du Jura (tabl. 5.3.). L'examen d'un cycle hydrologique révèle que les précipitations minimums sont généralement enregistrées de mars à mai et en août-septembre, alors que les maximums se produisent fréquemment en janvier-février et plus rarement en juin-juillet.

<i>n° station, nom</i>	<i>altitude (m)</i>	<i>précipitations moyennes annuelles (mm)</i>
6130, Yverdon	433	927
6180, Baulmes	660	1358

Tableau 5.3. Précipitations moyennes dans deux stations de la région n° 2.

Géologie et hydrogéologie

Les sources sont alimentées par les calcaires du Malm et dans le cas de la source du Tilenet (TIL), par les calcaires du Crétacé. L'aquifère du Malm est composé des calcaires du Rauracien dans la région de l'Ajoie (réseau karstique de la grotte Milandre), du Kimmeridgien et du Portlandien dans le Jura vaudois ainsi que dans le Vallon de St-Imier. La stratigraphie est résumée ci-dessous (références : Notices explicatives des cartes géologiques 1: 25 000 de la Suisse; Matériaux pour la Carte géologique de la Suisse; CUSTER, 1928).

Les roches du Malm forment une épaisse série (env. 600 m) dont la description suit :

- l'Argovien est caractérisé par une alternance monotone de marnes feuilletées et de calcaires marneux (180 m d'épaisseur) et comprend, à la base, un niveau constant de calcaires alternant avec des marno-calcaires grumeleux (couches de Birmensdorf dans le Jura vaudois). Cet étage forme le plancher de l'aquifère du Malm;
- Les sédiments de la partie supérieure de l'Oxfordien supérieur sont différents dans le Jura vaudois et dans l'Ajoie. Les calcaires séquanien caractérisent le premier tandis qu'au nord se trouvent les calcaires récifaux du Rauracien :
 - le Séquanien, épais d'une centaine de mètres, prend le relais avec une série de calcaires compacts oolithiques, localement coralliens;
 - Le Rauracien est un calcaire récifal d'environ 100 m d'épaisseur. Il est constitué de calcaires oolithiques et massifs mal lités;
- le calcaire du Kimmeridgien (Jura vaudois et V. de St-Imier) est compact, très pur, gris à jaunâtre, à cassure conchoïdale, assez dur, d'environ 150 m d'épaisseur. A sa base se trouvent des intercalations de couches marneuses peu épaisses (marnes du Banné);
- les calcaires compacts du Portlandien (Jura vaudois et V. de St-Imier) passent progressivement à des calcaires dolomitiques. L'ensemble est épais de 120 m. A la base apparaît généralement une assise à bancs peu épais, claire, compacte et sublithographique qui passe à un calcaire plaqueté, marneux, dolomitique et gris blanc, très pauvre en fossiles. Au sommet vient une assise de calcaire compact de 10 m d'épaisseur;
- le Purbeckien (Jura vaudois) clôt cette époque. Il est représenté surtout par des marnes sombres entrecoupées de petits niveaux calcaires ou bréchiques.

Dans le Jura vaudois (source du Tilenet), le Crétacé est caractérisé par des faciès où marnes et calcaires oolithiques dominant, et constitue des placages étendus au pied de la chaîne jurassienne. Il est composé :

- des niveaux du Valanginien (60 m d'épaisseur), formés essentiellement de calcaires oolithiques jaunâtres ou blanchâtres, parfois micro-graveleux, ainsi que de marnes grumeleuses, se terminant par un calcaire faiblement recristallisé, clair (Marbre Bâtard);
- de la série de l'Hauterivien, épaisse de 70 m, constituée à la base de marnes bleues ou jaunâtres avec quelques bancs de calcaires échinodermiques. Le sommet montre des calcaires spathiques grossiers, suivis par des calcaires oolithiques lités et uniformes (Pierre jaune de Neuchâtel);
- du Barrémien, qui termine cette époque (l'Aptien, l'Albien et le Cénomaniens sont généralement absents). Ses calcaires sont épais de 70 m environ (oolithiques gris à beiges à la base, ils sont surmontés par des calcaires résistants clairs, rosâtres, oolithiques (Urgonien).

Du point de vue tectonique, cette région se trouve dans le Jura plissé. Le contexte général est marqué par des anticlinaux et des synclinaux plus ou moins parallèles, de direction NE-SW, et par des systèmes de failles et des décrochements qui les découpent en plusieurs tronçons. Dans le Jura vaudois, ces accidents se rattachent à deux types bien distincts : les décrochements méridiens de Pontarlier, du Suchet et d'Orbe, et ceux qui s'orientent approximativement WNW-ESE (FALCONNIER, 1931; AUBERT et al., 1979).

Mont de Chamblon (Moulinet et Cossaux)

Les sources du Cossaux (débit moyen de 1340 l/min) et du Moulinet (débit moyen 2100 l/min) se trouvent au pied du Mont de Chamblon, colline constituée de calcaires et de marnes du Crétacé inférieur, située à l'ouest de la ville d'Yverdon-les-Bains. C'est un petit anticlinal entouré de la molasse Oligocène du Plateau suisse : il appartient à la chaîne Jurassienne, dont il représente la culmination la plus orientale.

Un accident tectonique important, le décrochement de Chamblon, ainsi qu'une série de fractures, affectent les terrains rocheux de la colline et favorisent le jaillissement de plusieurs sources vaclusiennes liées aux calcaires du Malm.

Le vallon de St-Imier (source de la Petite Dou)

Le cadre géologique du vallon de St-Imier est formé par les anticlinaux de la montagne du Droit et du Montoz au nord et par l'anticlinal de la chaîne du Chasseral au sud, entre lesquels le vallon de St-Imier constitue une vallée synclinale. Les versants sont taillés pour l'essentiel dans les calcaires du Jurassique moyen et supérieur, couverts dans le fond de la vallée par des grès du Tertiaire (molasse) pratiquement imperméables, ainsi que par les dépôts morainiques rissiens.

Le vallon abrite une importante nappe karstique dans les calcaires jurassiques du noyau synclinal. L'eau pluviale s'infiltré dans les calcaires du Malm et alimente une nappe qui est captive sous les couches de molasse et les dépôts morainiques. La source de la Dou doit être interprétée comme un débordement de ce vaste gisement d'eau souterraine situé dans tout le fond du vallon de St-Imier. Les débits à l'étiage sont inférieurs à 1 m³/s.

La série du Malm supérieur (Séquanien - Kimmeridgien - Portlandien) représente l'aquifère de la source. La karstification est intense, assurant une circulation rapide. Les couches d'Effingen

(Argovien), marnes plastiques de 40 à 130m d'épaisseur, fonctionnent comme plancher étanche de cet aquifère.

Le tableau suivant (tabl. 5.4.) résume les points d'échantillonnage des eaux et des roches de cette région ainsi que leur contexte géologique :

<i>Nom des aquifères</i>	<i>milieu de dépôt</i>	<i>type de roche</i>	<i>points de prélèvement des eaux souterraines</i>	<i>échantillons de roches</i>
Malm	P	C-CM	J2, J3, J4, J5, J6, J7-1, J7-2, J7-3, J8, LIO, MAL	Rjb1, Rjb2, RM
Crétacé	PI	C-CM	TIL	RJb3

Tableau 5.4. *Résumé du contexte géologique de la région du Jura suisse (n° 2), avec indication des échantillons des eaux souterraines et de roches correspondants. Pour les codes des milieux de dépôt et des types de roches voir § 2.1.*

Composition chimique des eaux et des roches

Une anomalie élevée en V a été détectée dans toutes les sources de l'aquifère du Malm (concentrations comprises entre 0.42 et 0.80 µg de V/l, la médiane de la série complète des eaux est 0.37 µg de V/l). Les lixiviats des roches ont montré une anomalie élevée dans les calcaires du Portlandien (3 µg/l) et une absence de cet élément dans ceux du Kimmeridgien. Des analyses effectuées dans les environs de la Chaux-de-Fonds dans le cadre du projet de recherche CADCALC⁹ ont mis en évidence une anomalie en V dans les marnes du Portlandien de 104 ppm (communication personnelle du Professeur Pfeifer, Université de Lausanne). Cet élément d'origine géogène est sorti comme un marqueur dans les eaux de l'aquifère du Malm qui ont été en contact avec les niveaux marneux du Portlandien.

Les sources Mercier J8, Cossaux J5 et Moulinet J4 se distinguent des autres sources de la même région par des valeurs plus élevées en Mg, U et Mo. Cette association d'éléments est mise en évidence dans le chapitre de synthèse comme étant typique des roches dolomitiques de plate-forme (voir § 7.1.2.). Dans les lixiviats une anomalie élevée en uranium correspond à l'échantillon des roches du Portlandien (Rjb1) présentes dans l'aquifère. Selon les indications géologiques de la littérature, des niveaux à calcaires dolomitiques sont signalés dans la partie supérieure du Portlandien.

La source du Tilenet, qui fait partie du réseau de base AQUITYP, est alimentée par l'aquifère du Crétacé. La composition chimique des eaux de cette source ne fait pas ressortir de différences par rapport aux eaux de l'aquifère du Malm. Il faut signaler par ailleurs une légère anomalie en nitrates dans cette source (entre 20 et 40 mg/l), qui est à attribuer aux activités agricoles, très développées dans le bassin versant.

⁹ Projet CADCALC : Le substrat géologique et son implication possible dans l'accumulation de cadmium dans les sols du Haut Jura. Partenaires : Université de Lausanne, Faculté de Sciences, section Science de la Terre - École Polytechnique Fédérale de Lausanne, DGR, IATE Pédologie. Voir § 4.4.7.

Le réseau karstique de la grotte de Milandre se trouve dans les calcaires du Rauracien. Dans cette grotte ont été échantillonnées les eaux à la source de la Milandrine et dans deux points à l'intérieur du réseau karstique. Un échantillon a été prélevé dans l'affluent de Bure (drain karstique), l'autre dans la source près du puits artificiels du Maira (source dans la zone non saturée). Dans les trois échantillons d'eau ont été détectées des teneurs élevées en nitrates (entre 15 et 20 mg/l), provenant des activités agricoles. L'aluminium aussi montre des teneurs élevées dans l'affluent de Bure et à l'exutoire (entre 30 et 38 µg/l). Mais il est absent dans la source du Maira. Les problèmes de transport sous forme colloïdale de cet élément ont été mis en évidence dans le chapitre 4. Dans le cas de la Milandre, les valeurs élevées apparaissent dans les drains karstiques et non dans la source de la zone non saturée du Maira, ce qui nous permet de formuler l'hypothèse d'un transport sous forme colloïdale de l'aluminium, qui pourrait donc provenir de la surface. En conclusion, les eaux de ce réseau karstique n'ont pas été incluses dans la typologie des aquifères carbonatés (chapitre 7) à cause des contaminations d'origine agricole rencontrées.

5.3. MASSIF DES BAUGES ET DE PARMELAN (RÉGION N° 3)

Cette région se trouve dans le département de la Haute-Savoie. Elle comprend deux massifs des chaînes subalpines : le massif des Bauges dans la haute vallée du Chéran et celui de Parmelan. Dans le premier se trouvent 7 sources (codes FB), dans le deuxième une seule, la source FP1 de Bunant (MASSON, 1985). Les bassins versants des sources des deux massifs sont situés entre 1000 et 2000 m d'altitude. La pluviométrie moyenne à la station de l'Ecole est de 1501 mm par an (NICOUD, 1973).

Les sources sont alimentées par les aquifères du Tithonique, de l'Urgonien et du Sénonien :

Les calcaires de bassin du Tithonique représentent stratigraphiquement le Kimmeridgien supérieur et le Portlandien. Du point de vue pétrographique, ces calcaires forment un ensemble de bancs calcaires lithographiques, décimétriques à métriques, bien lités, localement à silex, à patine blanche et cassure noir bleuté. A la base, des marnes et calcaires marneux constituent le plancher de l'aquifère.

Le Barrémien et l'Aptien se présentent en faciès Urgonien dans les deux massifs. C'est une puissante série de calcaires mal lités qui forment les principaux sommets des Bauges et constituent le plateau sous la Tête du Parmelan. Les fossiles sont ici nombreux (rudistes, bryozoaires, nérinées).

La série des calcaires du Sénonien, d'une puissance d'environ 150 m, commence par des conglomérats glauconieux à silex suivis par des calcaires lithographiques, compacts, en bancs décimétriques, et des calcaires schisteux. Ensuite suivent des calcaires argileux noirs, fétides, non lithographiques, en bancs de 20 à 30 cm et des lits de marnes (150 m).

Le tableau suivant (tabl. 5.5.) résume les points d'échantillonnage des eaux et des roches de cette région ainsi que leur contexte géologique :

<i>Nom des formations</i>	<i>milieu de dépôt</i>	<i>type de roche</i>	<i>échantillons eaux souterraines</i>	<i>lixiviats de roches</i>
Sénonien	B	C-CM	FB7	SEN
Urgonien	PE-PI	C	FB2, FB3, FP1	URG
Tithonique	B	C-CM	FB1, FB4, FB5, FB6	TIT

Tableau 5.5. *Résumé du contexte géologique de la région des Bauges et Parmelan (n° 3), avec indication des échantillons des eaux souterraines et de roches correspondants. Pour les codes des milieux de dépôt et des types de roches voir § 2.1.*

Composition chimique des eaux et des lixiviats des roches

Dans les trois aquifères les teneurs en iode dans les eaux sont élevées, tout en restant légèrement supérieures dans les calcaires de l'Urgonien et du Tithonique (environ 50 µg d'iode/l). La médiane de l'ensemble des aquifères carbonatés de la chaîne alpine a donné une teneur de 35.9 µg d'iode/l. Cet élément est vraisemblablement lié à la matière organique présente dans la roche (voir § 4.4.2.).

Les sources Fontaine de la Rave (FB1) et Plan d'eaux du Châtelard (FB2) ont montré des teneurs élevées en K, Rb, Ti, Cr, V, Mn, Ni et Zn, qui sont liées aux terrains fluvio-glaciaires dans lesquels les sources se trouvent. Ces deux sources font en effet partie du groupe de points choisis pour la vérification des influences exercées par les terrains meubles du Quaternaire sur la composition chimique des eaux (voir § 7.5.3.).

Les eaux des calcaires récifaux de l'Urgonien se distinguent des autres par une minéralisation totale et une concentration en éléments métalliques faibles. Cette caractéristique est liée à la pureté de la roche aquifère, pauvre en minéraux pélitiques et détritiques. Cet aspect des calcaires récifaux est mis en évidence dans la typologie des calcaires purs (chapitre 7). Les couches siliceuses de l'Hauterivien, qui constituent le plancher de l'aquifère de l'Urgonien, ne livrent aucune signature chimique remarquable, ainsi que le montre l'exemple de la source de Bunant (FP1). Cette source est le collecteur de la grotte de Bunant, qui dans sa partie terminale coule sur les couches des marnes siliceuses de l'Hauterivien. Dans l'échantillon d'eau de cette source, les teneurs en silice dissoute sont parmi les plus basses de toute la série des 112 analyses (soit 2.5 mg/l de H₄SiO₄), ce qui montre une interaction négligeable de l'eau avec les marnes. Dans ce cas la minéralisation de l'échantillon FP1 est l'empreinte des calcaires purs de l'Urgonien qui se trouvent plus haut et qui constituent le vrai réservoir d'eau du massif de Parmelan.

L'aquifère du Tithonique a montré des teneurs légèrement plus élevées en Mg par rapport aux deux autres aquifères. Les teneurs sont variables, comprises entre 4.5 et 7.6 mg/l de Mg dans le Tithonique, inférieures à 2 mg/l dans les autres.

Signalons enfin que les teneurs de Sr dans les eaux et dans les lixiviats ont permis de mettre en évidence une différence entre les trois aquifères. Les teneurs de Sr des eaux souterraines augmentent selon l'échelle suivante : Urgonien (entre 0.03 et 0.17) < Tithonique (entre 0.14 et 0.34) < Sénonien (0.36).

5.4. ALPES SUISSES (RÉGION N° 4)

Cinq sources ont été échantillonnées dans cette région. Du point de vue tectonique, ces points d'échantillonnage se situent dans les Préalpes Médiannes (GR1, A1, BOR), et dans l'Helvétique (D1, SH1, SAR).

Dans les Préalpes Médiannes plastiques se trouvent les sources de Grandchamp (GR1) et la Grande Source des Avants (A1). Dans les Médiannes Rigides est située la source de Bornels (BOR). Cette dernière, avec la source de la Sarve dans l'Helvétique de la Nappe de Morcles, font partie du réseau d'observation à long terme du projet AQUITYP (PARRIAUX et al., 1990a).

Dans l'Helvétique se trouvent la source du Beatushöhlen (SH1) dans la chaîne bordière près du lac de Thun, la source de la Lizerne (D1) dans le massif des Diablerets et la source de la Sarve (SAR) dans la Nappe de Morcles.

Les sources des Préalpes Médiannes plastiques (GR1 et A1)

La Grande source des Avants et les sources de Grandchamp illustrent deux types d'aquifères karstiques préalpins (LOOSER & DEMATTEIS, 1995). Toutes deux sont caractérisées par un bassin hydrogéologique bien délimité par la tectonique et sans influence anthropique importante. Elles sont captées à l'aide de galeries situées au niveau du plancher d'écoulement. Ces deux sources, qui alimentent le réseau du Service des Eaux de Vevey-Montreux, fournissent globalement un débit moyen de près de 20'000 l/mn. L'aquifère des Avants (débit moyen de 10'000 l/mn) est lié aux terrains du Lias qui forment la roche réservoir, le plancher des écoulements étant constitué par les formations du Trias. L'aquifère de Grandchamp (débit moyen 9'000 l/mn) se situe dans les terrains du Malm, le niveau de base étant formé par ceux du Dogger. L'analyse des éléments en trace en solution dans les eaux a par ailleurs permis de mettre en évidence l'influence de roches évaporitiques, ce qui nécessite une interprétation de la tectonique différente de celle qui est généralement admise pour cette région.

Le bassin hydrogéologique des sources de Grandchamp est limité tectoniquement au synclinal des Rochers de Naye. Celui-ci est fortement incliné vers le SW entre Chillon et le sommet de Naye avant de reprendre son inclinaison normale vers le NE en direction de la vallée de l'Hongrin. Le niveau de base des écoulements est constitué par les terrains du Dogger, formation pétrographiquement très variable, constituée essentiellement des marnes et marno-calcaires du Bajocien - Bathonien, puis, au sommet, de calcaires spathiques à silex (Callovien). Les couches du Malm sont le siège principal de l'aquifère : elles sont constituées à la base de calcaires siliceux et de calcaires grumeleux d'âge Argovien - Séquanien. La puissante série du Malm supérieur (Portlandien, Kimmeridgien et Séquanien) est caractérisée par des calcaires à pâte fine, parfois à silex, en bancs massifs qui forment les parois et les arêtes. Enfin le coeur du synclinal est formé des terrains du Crétacé : calcaires fins à radiolaires (Néocomien), calcaires et schistes sombres du "Complexe schisteux intermédiaire" et enfin marno-calcaires caractéristiques des "Couches rouges".

La couverture quaternaire est rare dans la bassin versant de Grandchamp, limitée à quelques placages de moraine locale et à des voiles d'éboulis. Un lapiez partiellement recouvert subsiste sur les calcaires du Malm au NE du massif des Rochers de Naye qui abrite de nombreuses cavités (MASSON, 1992). L'altitude du bassin est comprise entre 2045 m (Rochers de Naye) et

526 m (galerie du Confin du Renard), pour une altitude moyenne de 1500 m. Le bassin a une longueur d'environ 6.5 km pour une largeur moyenne de 800 m.

Le chevauchement des trois écailles par la masse principale des Préalpes permet la superposition de plusieurs aquifères : sources des Pontets, des Avants et du Pont de Pierre. Le bassin hydrogéologique de la zone sourcière des Avants est limité tectoniquement par le synclinal de la Planniaz, qui se dédouble dans la région Debaudit-Malachenau jusqu'à Soladier, où il redevient simple. Généralement, les marnes et calcaires à lumachelles du Trias forment le plancher des écoulements qui ont lieu dans le synclinal de la Planniaz. Le siège de l'aquifère est lié à la base du Lias, constituée de calcaires oolithiques (Hettangien), de calcaires spathiques et de calcaires siliceux (Sinémurien-Pliensbachien). Enfin, les marnes schisteuses et les calcaires argileux du Dogger forment le toit de l'aquifère. Toutefois, suite à l'écaillage survenu au front de la nappe, il arrive que les couches du Lias chevauchent les schistes du Dogger : dans ce cas, les niveaux du Dogger appartenant à l'écaille C forment le plancher de l'aquifère contenu dans les terrains liasiques de la masse principale des Préalpes.

La couverture quaternaire dans le bassin versant de la source des Avants est limitée à quelques placages de moraine locale. Les calcaires du Lias, siliceux, n'autorisent pas le développement de lapiez, mais les nombreuses fractures en surface permettent l'apparition de torrents qui favorisent l'infiltration des eaux de ruissellement lors des pluies. Une galerie de dérivation du torrent principal fût même creusée sur les conseils du géologue Schardt en 1918, afin de réduire les infiltrations de ces eaux superficielles. L'altitude du bassin oscille entre 1800 m (Pierra Perchia) et 1033 m (Grande source des Avants), pour une altitude moyenne de 1300 m. Le bassin a une longueur de près de 10 km pour une largeur moyenne de 900 m.

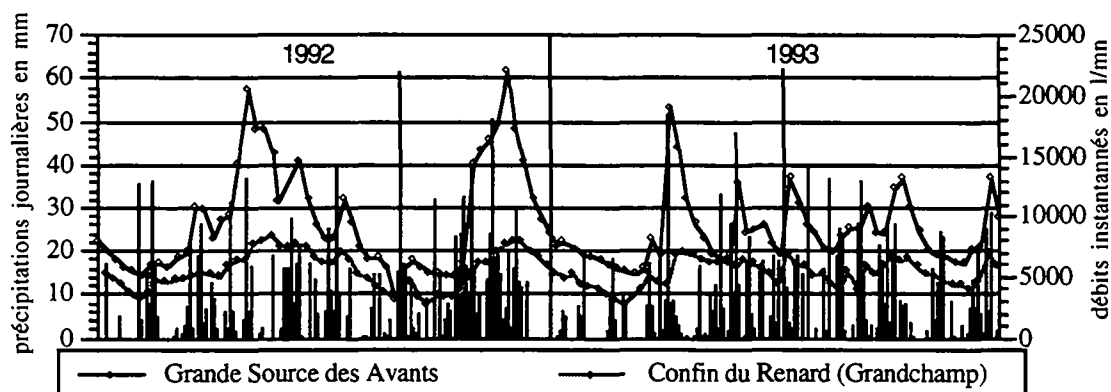


Figure 5.1. Pluviométrie et débits à la Grande source des Avants et au captage du Confin du Renard à Grandchamp en 1992-93.

Les deux bassins sourciers se situent dans la masse principale des Préalpes ou Préalpes médianes plastiques. Cette unité tectonique est formée d'une succession d'anticlinaux et de synclinaux d'axe SW-NE inclinés généralement de 5° à 15° vers le NE. Des failles importantes, d'orientation NS, sont associées aux structures plissées. La nappe des Préalpes médianes, divisée en trois écailles en son front, chevauche successivement en direction du NW les nappes Ultrahelvétiques fortement comprimées, puis la molasse autochtone du Plateau. BADOUX

(1965) et WEIDMANN (1993) livrent une description complète et synthétique de la lithologie et de la tectonique de la région. La délimitation des bassins ainsi que les principales caractéristiques des sources sont décrites dans les rapports du bureau BLANC (1990). La pluviométrie moyenne pour la période 1932-1991 est de 1694 mm/an.

Les eaux de Grandchamp et des Avants sont bicarbonatées calciques, sulfatées. La présence de sulfates en quantités appréciables (médiane > 90 mg/l) n'est pas chose courante. Les aquifères typiques des formations calcaires n'ont en effet pas plus de 10 mg SO₄ /l comme valeur médiane (voir chapitre 4). L'origine des sulfates dans ces eaux pourrait être liée à des roches évaporitiques. Dans le cas de la source de Grandchamp pourtant, cette origine n'est pas évidente, puisque selon la géologie généralement admise, le Trias, qui contient du gypse, est séparé de l'aquifère du Malm par au moins 600 m de marnes et calcaires marneux schisteux. Dans le cas de la source des Avants, le Trias est plus proche, mais l'aquifère liasique en est tout de même séparé par plus de 100 mètres de marnes et de calcaires dolomitiques.

MANDIA (1991) a montré que l'eau des aquifères évaporitiques du Trias dans le bassin lémanique du Rhône présente des anomalies positives importantes en magnésium et en strontium et plus faibles en lithium et en bore. Ces éléments se retrouvent en teneurs élevées dans les eaux de Grandchamp et des Avants, ce qui permet de confirmer une influence évaporitique.

La confirmation de la présence de roches évaporitiques marquant le chimisme des eaux des sources de Grandchamp et des Avants implique de revoir le modèle tectonique généralement admis pour les Préalpes. Une déformation moins plastique, impliquant des mouvements le long de nombreux plans de chevauchement, tel que le proposent MOSAR (1988) et MOSAR & BOREL (1992) permettrait peut-être d'amener les niveaux du Trias au contact de ceux du Malm, expliquant ainsi le marquage chimique des eaux de Grandchamp par des roches évaporitiques. L'étude du chimisme des autres grands aquifères en roches carbonatées de la région de Montreux permettra de vérifier si un tel modèle se justifie ou s'il faut rechercher le taux de sulfates de Grandchamp dans une anomalie purement locale.

Concernant la teneur en baryum, une différence nette apparaît entre les deux aquifères. La teneur est près de 10 fois plus élevée aux sources de Grandchamp (teneur variant dans les 3 prélèvements entre 63 et 104 µg/l) qu'à la source des Avants (teneur variant dans les 3 prélèvements entre 10 et 11 µg/l). Cette différence de teneur en Ba se retrouve dans les lixiviat. L'échantillon des poudres de calcaires du Dogger et du Malm a livré une teneur de 107 µg de Ba/l. Le lixiviat des calcaires du Lias de l'aquifère des Avants montre une teneur de 40 µg de Ba/l. Cette donnée indique vraisemblablement l'origine géogène du Ba dans l'aquifère de Grandchamp.

La source du Beatushöhlen (SH1) dans l'Helvétique.

La Beatushöhlen correspond à l'exutoire d'un système d'écoulement développé surtout verticalement dans le Schrattekalk (faciès Urgonien, Crétacé) et limité à la base par les couches de Drusberg. Les Grès du Hohgant de l'Eocène font également partie de l'aquifère.

Les grès du Hohgant sont des sédiments de plage ou de mer très basse qui forment une succession épaisse de quelques centaines de mètres. Ils contiennent de nombreux bancs calcaires, dans lesquels peuvent se développer des réseaux karstiques mineurs. Ces grès sont

mis en contact avec le Schrattenkalk par une faille à l'échelle régionale (faille de Hohgant-Sundlauenen), orientée NE-SW.

Le Schrattenkalk est un calcaire récifal, très pur et mal lité qui forme un complexe de plus de 200 mètres de puissance. Il est très karstifié et il contient un réseau karstique exploré par les spéléologues (BITTERLI, 1988; BITTERLI et al., 1991).

Les Couches de Drusberg (Crétacé inférieur) sont des marno-calcaires peu karstifiables qui forment la base de l'aquifère karstique.

L'analyse chimique de cet échantillon a montré une eau bicarbonatée calcique pauvre en éléments en trace. Cette caractéristique générale indique, selon notre typologie (voir § 7.1.1.), un aquifère de calcaires purs de plate-forme externe. Cette indication correspond en effet à ce que les données géologiques et spéléologiques indiquent pour le Schrattenkalk. Il faut toutefois signaler une faible anomalie positive en Ba rencontrée dans les eaux (34.43 µg/l, la médiane générale est 10.5 µg/l). Les lixiviats des Grès du Hohgant montrent également une anomalie en Ba (82.3 µg/l) tandis que le lixiviat du Schrattenkalk montre une teneur quatre fois moins élevée. Dans ce cas il est possible de suspecter la présence des Grès du Hohgant dans l'aquifère. Pour avancer dans la solution de ce problème il serait nécessaire d'analyser la teneur en Ba des Couches de Drusberg.

La source de la Lizerne (D1) dans la nappe des Diablerets

La source de la Lizerne se trouve dans le vallon homonyme, dans le versant sud du massif des Diablerets. Cette source est située à l'altitude de 1500 m et son bassin versant constitué par le lapis de Tsanfleuron se trouve à une altitude comprise entre 2200 et 3200 m environ. Le système d'écoulement de cette source représente un exemple du type de bassin versant de montagne, défini dans le chapitre 2. A cette altitude, en été, l'alimentation des aquifères est assurée en partie par la fonte de neige et des glaciers. L'échantillonnage de la Lizerne ayant été effectué le 5 août 1993, du point de vue hydrodynamique, il faut supposer des conditions de débit moyen et non pas d'étiage. Des conditions extrêmes typiques des crues de printemps peuvent toutefois être exclues pendant le mois d'août.

La composition chimique de cette eau selon la classification de Jäckli est Ca-Mg-HCO₃-SO₄. Le rapport Ca/Mg est proche de l'unité, ce qui montre une contribution au chimisme par la dissolution de dolomite. La minéralisation totale est la plus basse de toute la série des 112 échantillons de notre réseau d'observation (96 mg/l). Les minéraux calcite et dolomite sont fortement sous-saturés dans cette eau. Ces caractéristiques chimiques indiquent une infiltration des eaux météoriques en altitude, sans influence des sols, qui se traduit par une agressivité basse de l'eau à cause d'une petite concentration de CO₂ en solution (voir § 7.2.). La dénivellation importante entre le bassin versant et la source fait supposer une circulation rapide de l'eau vers l'exutoire dans cet aquifère de montagne, ce qui réduit le temps de contact eau-roche. Cette caractéristique permet d'expliquer la faible minéralisation totale des eaux.

Les éléments en trace Li, Fe, Mn, Zn, Cu, Pb sont présents dans cette eau en quantité supérieure à la valeur médiane des aquifères carbonatés. L'association du Fe avec des sulfates (25 mg/l) et Zn, Cu et Pb indique vraisemblablement l'oxydation de sulfures. En effet, de fréquents nodules de pyrite sont signalés dans les schistes de l'Aalénien et de façon plus générale dans le Dogger de la Nappe des Diablerets (BADOUX & GABUS, 1991).

5.5. ALPES MARITIMES ET COTTIENNES (RÉGION N° 5)

Cette région se trouve en Italie, dans la partie méridionale du Piémont, sur le versant italien des Alpes maritimes et cottiennes. Sept sources du réseau, réparties en cinq vallées différentes, lui appartiennent : la source Gerbido (IG1) dans la vallée Maira, les sources Bandito (IB1) et Dragonera (IB2) dans la vallée Gesso, la source de la grotte de Bossea (IC1) dans la vallée Corsaglia, les sources Vene (IT1) et Fuse (IT2) dans le val Tanarello et la source du Pis del Pesio dans le val Pesio.

Cette région est occupée par les séries carbonatées mésozoïques de la Zone briançonnaise, de la Zone subbriançonnaise et la série basale calcaire et calcaro-dolomitique du Trias de la Zone piémontaise (MALARODA, 1970). Elle est couverte par les cartes géologiques à l'échelle de 1:100 000 du Service Géologique d'Italie (foglio 79-90 et foglio 91). Dans le tableau 5.6. sont indiqués les noms des sources. Les coordonnées géographiques des points d'échantillonnage sont données en annexe (1)¹⁰.

La moyenne des précipitations annuelles est comprise entre 900 et 1000 mm à 600 m (fond des vallées) et 1400 et 1500 mm pour des altitudes supérieures à 1000 m. Les températures moyennes annuelles sont de 10.5 °C à 600 m et de 6 °C à 1800 m.

Composition chimique des eaux et des roches

Les eaux sont bicarbonatées calciques, avec des teneurs faiblement élevées en Mg dans les sources Pesio et Bandito. L'eau de la source Gerbido, qui est alimentée par les calcaires dolomitiques du Trias basal de la Zone piémontaise, est franchement magnésienne. Dans cette source apparaissent des valeurs élevées en uranium, élément typique des aquifères dolomitiques (voir § 7.1.2.).

Les points d'échantillonnage des eaux et des roches de cette région, accompagnés de leur contexte géologique, sont résumés dans le tableau 5.6. de la page suivante.

Tous les points de cette région ont une concentration en iode plus élevée que la médiane, comprise entre 45 et 65 µg/l. Ces teneurs élevées sont corrélées avec des teneurs basses en oxygène dissous, ce qui est interprété comme le résultat de l'oxydation de la matière organique contenue dans la roche (voir § 4.4.2.).

¹⁰ Cartes géologiques et topographiques et codes des sources de la région n° 5

- SGI (Servizio Geologico d'Italia), 1975. Carta Geologica d'Italia alla scala 1:100.000, foglio 79-90 e note illustrative, Servizio Geologico d'Italia, Roma.
- SGI (Servizio Geologico d'Italia), 1975b. Carta Geologica d'Italia alla scala 1:100.000, foglio 91 e note illustrative, Servizio Geologico d'Italia, Roma.
 - IGMI (Istituto Geografico Militare Italiano), Cartes topographiques à l'échelle 1:25000:
 - Foglio 79-I S.O.-Melle (point IG1);
 - Foglio 90-I N.E.-Valdieri (points IB1, IB2);
 - Foglio 91-I S.E.-Val Casotto (point IC1);
 - Foglio 91-III N.E.-Tenda (points IT1, IT2).
 - Foglio 91-IV S.E.-Certosa di Pesio (point IP1).

La source Bandito (IB1) montre une concentration élevée d'arsenic (1.4 µg/l). Des teneurs faiblement élevées en sulfates (41.4 mg/l) ont été également détectées dans cette source, dont l'aquifère est composé des calcaires du Dogger et du Malm. Toutefois la source se trouve à proximité d'un chevauchement qui met en contact les calcaires avec la "Formazione delle Carniole inferiori" du Trias inférieur de la Zone subbriançonnaise (MALARODA, 1970). Nous supposons que dans ce cas l'arsenic provient des cornieules, probablement de la partie argileuse de cette roche. En effet dans le contexte de la vallée du Rhône, MANDIA (1991) cite une faible anomalie positive en As dans les cornieules par rapport aux autres types de roches évaporitiques. Les faibles anomalies positives en SO₄, Mg et Sr dans les eaux de la source Bandito confirment cette hypothèse, puisque ces trois éléments sont également typiques des cornieules.

<i>Points d'eau</i>	<i>Zone tectonique</i>	<i>âge</i>	<i>Eléments en concentration élevées</i>
IT1 Fuse	subbriançonnaise	Jurassique	I, Zn, Cu
IT2 Vene	subbriançonnaise	Jurassique	I
IP1 Pesio	subbriançonnaise	Trias-Jura.	I, Ba, Pb, (Mg), (U), (SO ₄)
IC1 Bossea	subbriançonnaise	Trias-Jura.	I, Ba, Mn, (Si)
IB1 Bandito	subbriançonnaise	Jurassique	I, Ca, (Mg), Mo, U, (SO ₄), (Sr), Si, Ba, As
IB2 Dragonera	subbriançonnaise	Jurassique	I
IG1 Gerbido	piémontaise	Trias	I, Ca, HCO ₃ , Mg, (MO), Mn, Zn, (Cu)

Tableau 5.6. *Résumé des composants en concentration élevée dans les eaux souterraines de la région des Alpes maritimes et cottiennes.*

5.6. MASSIF DE TANNEBEN (RÉGION N° 6)

Ce massif se trouve en Autriche, en Styrie, à environ 15 km au nord de la ville de Graz. Le massif de Tanneben est composé de calcaires et calcaires dolomitiques du Dévonien (Schöckel-Kalk) faisant partie du complexe paléozoïque de Graz. Il contient un réseau karstique développé et facilement accessible sur de longs trajets, auquel nous avons pu accéder pour prélever les eaux souterraines. De nombreuses études hydrogéologiques et géochimiques ont été conduites dans ce karst par les chercheurs de l'institut Joanneum Research de Graz (BEHRENS et al., 1992).

L'eau a été échantillonnée en quatre points du système karstique : l'input (eaux de surface), la zone non saturée (2 points dans le réseau) et la zone noyée du karst profond. L'input a été échantillonné dans une perte en surface, à l'amont du système d'écoulement (Lurbach, AT1). La zone non saturée (ZNS) a été prélevée en deux endroits dans le réseau karstique : dans un drain karstique à écoulement turbulent (source de Schmelzbach, AT3) et à la source de Laurin (AT4). Cette dernière source possède un faible débit et elle est alimentée par un écoulement lent dans des petites fissures. L'eau de la zone noyée du karst profond a été prélevée à la source de Hammerbach qui est située à la base du système (AT2).

Les compositions chimiques de la ZNS et de la zone noyée diffèrent au niveau des composants majeurs, surtout pour les teneurs en Ca, Mg et HCO₃. Dans la ZNS les teneurs en ceux-ci sont

plus élevées. Les éléments en traces Ti, V, Fe, Mn, Al et B montrent des concentrations plus élevées dans la zone noyée.

Les résultats des analyses isotopiques du carbone 13 ont permis de mettre en évidence les différences entre les eaux de surface, les eaux de la zone non saturée et celles des conduits karstiques. Ces différences isotopiques révèlent une alimentation différente des trois points (voir § 4.6.). La teneur la plus positive ($^{13}\text{C} -7.12\text{‰}$) se trouve dans la source Laurin et la plus négative (-15.48‰) dans les eaux de surface du Lurbach. Les eaux des drains karstiques AT2 et AT3 sont situées entre les deux valeurs précédentes. Ce résultat indique une alimentation des conduits du réseau karstique par un mélange des eaux à circuit rapide provenant de la surface ($^{13}\text{C} = -15.48\text{‰}$) avec des eaux provenant de l'écoulement lent dans les petites fissures de la zone non saturée ($^{13}\text{C} = -7.12\text{‰}$).

5.7. LES DOLOMITES (RÉGION N° 7)

*Contexte géographique*¹¹

Cette région est située en Italie, dans les Alpes calcaires méridionales. Les six points d'échantillonnage d'eau se trouvent dans la province de Belluno et sont répartis entre la vallée du Cordévole, dans les environs de la petite ville de Agordo, et la vallée "del Mis". Les aquifères sont composés de roches du Trias appartenant à la série typique des Dolomites. Les prélèvements d'eaux ont été effectués entre le 18 et le 20 août 1993. La synthèse des informations géologiques et hydrogéologiques des points d'échantillonnage du réseau d'observation est donnée dans le tableau 5.7.

La situation géographique des points est la suivante : la source Renzin (ID1) se trouve en rive droite de la rivière Mis, à l'amont du lac du même nom. Le point ID2 a été échantillonné dans le tunnel routier "Castei" (strada statale 203), en chantier lors du prélèvement, et situé à 4.5 km en aval de Agordo. La source du Vinal dell'acqua (ID3) se trouve dans la vallée de San Lucano, au pied d'une paroi rocheuse de presque 2000 mètres de hauteur qui sépare le fond de la vallée du mont Agner (2879 m). Les points ID4 et ID5 sont deux sources situées dans le Val Corpassa, dans le massif de La Civetta, au pied de la tour Trieste. Enfin, la "Sorgente Solforosa" (point ID6) se trouve à 1 km au nord de Caprile et draine un aquifère imposé dans la formation à Bellerophon du Permien supérieur.

¹¹ Cartes géologiques et topographiques et codes des sources de la région n° 7 :

- SGI (Servizio Geologico d'Italia), 1940. Carta Geologica d'Italia alla scala 1:100.000, foglio 12 Pieve di Cadore e note illustrative, Servizio Geologico d'Italia, Roma.
- SGI (Servizio Geologico d'Italia), 1972. Carta Geologica d'Italia alla scala 1:100.000, foglio 23 Belluno e note illustrative, Servizio Geologico d'Italia, Roma.
- IGMI (Istituto Geografico Militare Italiano), Cartes topographiques à l'échelle 1:25000:
 - Foglio 12-III N.O.-Selva di Cadore (point ID6);
 - Foglio 12-III S.O.-Cencenighe Agordino (points ID5 et ID4);
 - Foglio 23-IV N.O.-Agordo (point ID3);
 - Foglio 23-IV S.O.-Gosaldo (points ID1, ID2).

Climatologie

La moyenne des précipitations annuelles de la période 1921-1950 est d'environ 1350 mm (stations de Forno di Zoldo et Maresòn, M.L.P, 1921-1950). Le maximum absolu des précipitations apparaît en mai (155 mm); il est suivi d'un maximum relatif en novembre (140 mm). Le minimum absolu est en janvier (55 mm) et un deuxième minimum se dessine en août (110 mm). Les températures moyennes sont de -3 °C en hiver et +17 °C en été.

La période de l'échantillonnage (fin août 1993) a été choisie en fonction des caractéristiques climatiques décrites ci-dessus. Il faut toutefois noter que les trois jours de prélèvement ont été marqués par des averses de courte durée tombées le soir, vraisemblablement dues à de forts courants thermiques provenant de la plaine de Belluno, située à quelques kilomètres au sud.

Géologie et hydrogéologie

Comme nous l'avons déjà mentionné, les roches des aquifères de cette région ont un âge qui varie entre le Permien supérieur et le Trias supérieur et font partie des séries de plate-forme typiques des Alpes calcaires méridionales (LOMBARDI, 1968). Les descriptions géologiques des séries calcaires qui composent les aquifères ont été extraites des travaux de CASTIGLIONI (1931), LEONARDI (1968a, 1968b) et BOSELLINI (1989). Les aquifères principaux sont la "Dolomia Principale" (Norien-Rhétien) avec les séries calcaires du Jurassique et la "Dolomia dello Sciliar" (Ladinien-Carnien). Le premier est constitué d'une succession très uniforme de bancs décimétriques de dolomie cristalline blanche (Dolomia Principale, ou de Dachstein) suivie par une succession moins épaisse (50-100 m) de calcaires gris du Jura. La formation de la "Dolomia dello Sciliar" est une succession de dolomies blanches très pures à stratification peu évidente qui témoignent d'un milieu de plate-forme de mer peu profonde. Les analyses chimiques des roches de cette formation montrent une dolomitisation hétérogène, variable aussi bien verticalement que latéralement : certains niveaux ne sont pas dolomités, montrant 99% de CaCO₃ et 0,16% de MgCO₃, d'autres contiennent jusqu'à 55% de CaCO₃ et 43% de MgCO₃ (ROSSI, 1967).

Ces deux aquifères sont caractérisés par une perméabilité par fissuration et une porosité primaire de la roche. De plus, ils montrent une karstification variable selon la quantité de dolomie présente dans la roche. D'une manière générale les calcaires du Jura ne sont pas dolomités et par conséquent se montrent très karstifiés, tandis que la "Dolomia Principale" et la "Dolomia dello Sciliar" le sont moins.

Ces deux aquifères majeurs sont séparés par la formation de Raibl qui forme le niveau de base de la "Dolomia Principale". Cette formation est constituée de marnes et d'argiles alternant avec des grès fins, des calcaires marneux, des dolomies et des niveaux de gypse. Le plancher de la "Dolomia dello Sciliar" est constitué de roches pélitiques déposées en milieu continental ou de lagon restreint, dont un exemple est la formation à Bellerophon. Cette formation date du Permien supérieur et constitue la base des dépôts sédimentaires de plate-forme dans cette partie de la marge continentale africaine. Du point de vue pétrographique, elle se compose de gypses, calcaires bitumineux et dolomies cariées. Cette formation a été échantillonnée au point ID6, non pas pour l'inclure dans le réseau d'observation - elle n'est pas formée de roches carbonatées proprement dites - mais plutôt pour pouvoir mettre en évidence les éventuelles influences de ce niveau sur les eaux de l'aquifère de la "Dolomia dello Sciliar", qui se trouve au-dessus.

Les deux aquifères principaux, ainsi que l'aquiclude Raibl et l'aquifère évaporitique du Werfénien sont résumés dans le tableau 5.7. Dans ce tableau sont reportés les 6 sources et les 4 échantillons de roches sélectionnés dans cette région.

<i>Nom des formations lithostratigraph.</i>	<i>milieu de dépôt</i>	<i>type de roche</i>	<i>âge</i>	<i>Puissance formation (m)</i>	<i>échantillons d'eaux souterraines</i>	<i>échantillons de roches</i>
Dolomia Principale-Jura	PE	D	Norien-Rhétien	600-700	ID1, ID2, ID4, ID5	RID4
Raibl		C/CM	Carnien	10-20	imperméable	RID8
Sciliar	PE	D	Ladinien-Carnien	200-300	ID3	RID5
Werfénien	PI	D/CM	Perm. sup.	200	ID6	RID6

Tableau 5.7. *Résumé des formations lithostratigraphiques des Dolomites dans la région étudiée, regroupées par complexes hydrogéologiques avec indication des échantillons des eaux souterraines et des roches. Pour les codes des milieux de dépôts et des types de roches voir § 2.1.1.*

Composition chimique des eaux et des roches

Les eaux des points ID1, ID2, ID4, ID5 et ID3 sont bicarbonatées calciques magnésiennes et sont de type Ca-Mg-HCO₃ selon la classification de Jäckli. La "Sorgente Solforosa" ID6 est une eau sulfatée de type Ca-Mg-SO₄-HCO₃ qui n'a pas été considérée dans la typologie des aquifères carbonatés. La comparaison des compositions chimiques des eaux de cette source (aquifère évaporitique du Werfénien) avec celles de la source ID3 ("Dolomia dello Sciliar") qui se trouve au-dessus montre qu'il n'existe aucune similitude. On peut donc exclure une influence des roches évaporitiques sur la source ID3.

Une caractéristique commune à toutes les eaux de cette région est leur faible minéralisation totale. Cette caractéristique est vraisemblablement à relier à la présence de dolomite dans l'aquifère (minéral moins réactif que la calcite).

Un deuxième facteur responsable de la faible minéralisation totale de ces eaux est l'absence (ou la pénurie) de sols dans les bassins versants, développés à une altitude comprise entre 2000 à 3000 m. En effet, l'absence de sol et de végétation implique une faible pression partielle de CO₂ dans les eaux d'infiltration, qui sera égale à celle de l'atmosphère. Dans de telles conditions, par comparaison avec une eau infiltrée dans un sol et chargée de CO₂ produit par les plantes, la dissolution de la roche est défavorisée d'emblée. Cet aspect a déjà été mis en évidence pour les eaux souterraines des Dolomites par APPELO et al. (1984).

Le type d'alimentation des aquifères de cette région en altitude a déjà été mentionné dans le paragraphe qui traite de l'isotope carbone 13 (§ 4.6.). Cet isotope permet en plus de distinguer la provenance de l'eau dans le tunnel Castei, ainsi que le montre le dessin schématique suivant (fig. 5.2.). En effet, sur la base des conclusions du paragraphe 4.6., la valeur, légèrement appauvrie en isotope lourd ($\delta^{13}\text{C} = -8.36$) des eaux du tunnel Castei, comparé à celle de la source Renzin, montre un apport d'eaux infiltrées à basse altitude, très probablement dans le

replat situé sur la verticale du tunnel. La valeur pas trop négative indique qu'il existe aussi un apport par les eaux infiltrées plus haut que 2500 m (fig. 4.96.).

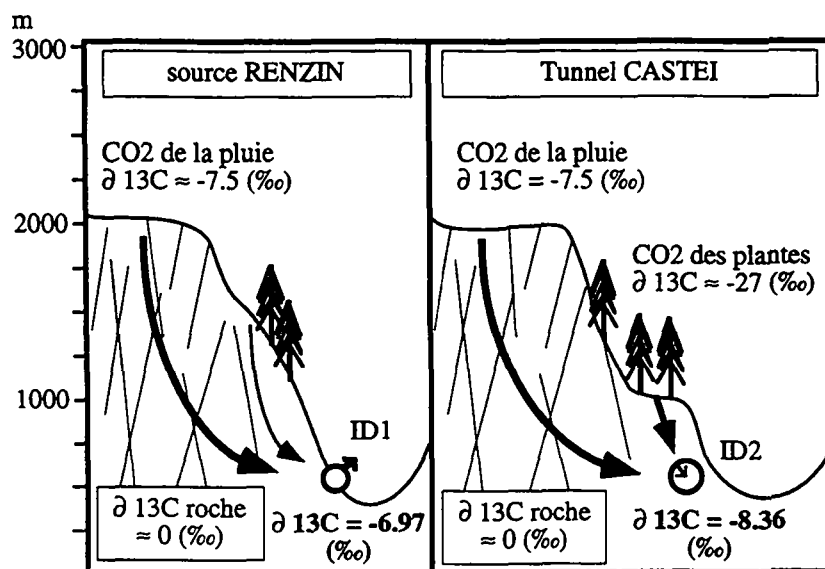


Figure 5.2. Coupes schématiques montrant les alimentations de la source Renzin (ID1) et du tunnel Castei (ID2), supposées sur la base des teneurs en carbone 13 des eaux souterraines.

En ce qui concerne les éléments en traces dans les eaux, il existe une corrélation entre U, Mo et Mg. Cette corrélation est surtout marquée dans le tunnel Castei. Ces trois éléments sont également contenus dans la roche (voir lixiviat RID4, Dolomia Principale).

Dans les quatre points, la corrélation dérive probablement d'une mise en solution de sulfures (dont la molybdénite) et de pechblende qui est souvent associée (ROSE et al., 1979) (voir aussi chap. 4). Ces minéraux sont probablement aussi mis en solution grâce à une bonne interaction de l'eau avec la roche, facilitée dans le cas des dolomies ladinienes et rhétiennes par la présence d'une porosité accentuée (CASTIGLIONI, 1931).

Aquifères	éléments typiques des eaux souterraines
Dolomia Principale et Sciliar	I, Ca/Mg, U, Mo, Al 13C

Tableau 5.8. Eléments qui marquent les eaux souterraines de la région des Dolomites.

5.8. MONTE GENEROSO (RÉGION N° 8)

*Contexte géographique*¹²

Cette région se trouve dans les Alpes calcaires méridionales, à cheval entre le canton suisse du Tessin et la province italienne de Como. Les points d'échantillonnage des eaux sont situés dans le massif du Monte Generoso, qui s'élève à 1701 m d'altitude. Géographiquement, le massif est délimité au nord et à l'ouest par le lac de Lugano, à l'est par le lac de Como, au nord-est par la zone Porlezza-Menaggio et au sud-ouest par la plaine comprise entre Capolago et Chiasso.

Quatre sources ont été sélectionnées. Elles se trouvent sur le flanc occidental du massif, en territoire suisse. Les prélèvements d'eaux ont été effectués le 30 juillet 1993.

Climatologie

La moyenne annuelle des précipitations sur une période de 40 ans est de 1816 mm, valeur mesurée dans les stations de Lugano, Monte Bre, Mezzana et Generoso (A.S.M.A., 1974/1986). Pendant un cycle d'une année, les moyennes mensuelles des précipitations montrent un maximum en mai (214 mm) et un deuxième maximum en octobre (203 mm). Le minimum absolu est en hiver, au mois de janvier (57 mm), et un deuxième minimum relatif tombe entre juillet (station du Monte Generoso) et septembre (dans les autres stations). La température moyenne annuelle des quatre stations Lugano, Monte Bre, Mezzana et Fescoggia est de 10.7 °C, avec une amplitude thermique entre l'hiver et l'été variant entre 17 et 20 °C.

Géologie et hydrogéologie

L'aquifère karstique qui alimente les sources est composé de roches du Lias inférieur, qui appartiennent à la formation des "Calcarei selciferi Lombardi". La synthèse des informations géologiques et hydrogéologiques des points d'échantillonnage du réseau d'observation est donnée dans le tableau 5.9. Quant à la description générale des aspects hydrogéologiques du massif du Monte Generoso, elle est tirée d'un rapport du Service Géologique Cantonal du Tessin (CANTONE TICINO, 1990).

Le complexe karstique de ce massif est constitué d'une série de calcilutites à silex puissante de 3000 à 4000 m, datée du Carixien-Hettangien. Du point de vue pétrographique, on rencontre dans cette série des niveaux de calcarénites, composés d'éléments tantôt lithoclastiques, tantôt bioclastiques. Vers la base de la série sont signalés des niveaux de dolomies. Dans les calcaires du Monte Generoso, les minéraux insolubles sont représentés surtout par le silex et peuvent constituer une partie importante de la roche, soit 10 à 48 % du poids (CAVALLI & BIANCHI-DEMICHELI, 1982).

Du point de vue structural, le massif du Monte Generoso a été affecté par des déformations cassantes et ductiles. La tectonique cassante se manifeste par un système de failles d'âge alpin, parallèle à la faille de Lugano qui longe le flanc occidental du massif (BERNOULLI, 1964).

¹² Cartes géologiques et topographiques et codes des sources de la région n° 8 :

- Carte nationale de la Suisse 1:25000, 1373 Mendrisio (sources T1)
- Carte nationale de la Suisse 1:25000, 1353 Lugano (sources T2, T3, T4)

L'organisation du réseau de drainage des eaux superficielles et les directions prédominantes de l'écoulement des eaux souterraines sont vraisemblablement influencées par l'orientation de cette fracturation (CANTONE TICINO, 1990). La déformation plastique est responsable d'une structure à l'échelle régionale qui déforme le massif en forme d'anticlinal à l'axe orienté E-W.

Les phénomènes karstiques sont très développés dans le Monte Generoso, soit en surface (lapiez, dolines, puits) soit en profondeur (réseau karstique, grottes, gouffres). Un facteur limitant de la karstification dans ce massif est le silex qui réduit la solubilité de la roche. En plus de la dissolution du calcaire, la karstification du massif est produite par l'érosion mécanique de sables et graviers transportés en suspension par les eaux. La circulation des eaux dans le système karstique est très rapide. Selon une étude isotopique du tritium conduite par Schotterer (CANTONE TICINO, 1990), les eaux souterraines du Monte Generoso ont un âge compris entre 1 et 5 ans. Une expérience de multi-traçage effectuée dans ce massif en période de faible alimentation de l'aquifère a montré des vitesses d'écoulement hétérogènes, variant entre 3 et 95 m/h (CANTONE TICINO, 1990).

Le tableau suivant (tabl. 5.9.) résume les points d'échantillonnage des eaux et des roches de cette région ainsi que leur contexte géologique :

<i>Nom des formations lithostratigraph.</i>	<i>milieu de dépôt</i>	<i>type de roche</i>	<i>âge</i>	<i>échantillons eaux souterraines</i>	<i>échantillon de roche</i>
Calcare Selcifero Lombardo	B	C	Lias	T1, T2, T3, T4	RT1

Tableau 5.9. *Résumé du contexte géologique de la région du Monte Generoso (n° 8), avec indication des échantillons des eaux souterraines et de roches correspondants. Pour les codes des milieux de dépôt et des types de roches voir § 2.1.1.*

Composition chimique des eaux et des roches

Les eaux des points T1, T3 et T4 sont de type bicarbonaté calcique faiblement magnésien (type de Jäckli Ca-(Mg)-HCO₃), T2 est une eau simplement bicarbonatée calcique (type de Jäckli Ca-HCO₃). Les concentrations des éléments en traces dans ces eaux sont faibles, sans anomalies élevées. Les quatre échantillons montrent des teneurs comparables aux valeurs médianes de l'ensemble des eaux du réseau d'observation. C'est pourquoi ils sont considérés comme des cas typiques d'eaux des aquifères en roches carbonatées.

En ce qui concerne les différences géochimiques entre ces quatre échantillons, il est possible de distinguer deux groupes sur la base des analyses effectuées. Le premier est formé par les sources Paolaccio (T1) et Ca del Fere (T2), le deuxième par les sources Bossi (T3) et Buco della Sovaglia (T4) :

- les sources Paolaccio (T1) et Ca del Fere (T2) montrent des minéralisations totales légèrement plus élevées que les deux autres; plus en détail, les éléments Na, Cl, B, Ca, HCO₃, K, SO₄, et Ba montrent des teneurs plus élevées.

- les sources Bossi (T3) et Buco della Sovaglia (T4) se distinguent par des teneurs légèrement plus élevées en Fe et Cr.

En plus, l'échantillon T1 (Paolaccio) montre des teneurs plus élevées que les trois autres points d'échantillonnage pour les éléments Mo, Ni et Si.

Dans l'échantillon de lixiviat des calcaires du Monte Generoso (RT1) ont été détectées des teneurs plus élevées que les valeurs médianes des 50 lixiviats des roches pour les éléments suivants :

Ba, SO₄, Rb, Mo, Pb, Ni, V, Ti, Al, Fe, Si, F.

Les valeurs plus élevées en Fe et Cr dans les sources Bossi et Buco della Sovaglia peuvent dériver d'une contamination locale par les équipements de captage présents dans les deux sources. Les deux autres sources ne sont pas captées.

La minéralisation plus élevée dans les sources Paolaccio et Ca del Fereé peut par contre avoir deux origines :

- 1 les valeurs plus élevées en Cl et B peuvent indiquer des apports anthropiques (rappelons que la teneur moyenne en chlorures dans les pluies à la station de Olivone est de 1.3 mg/l);
- 2 la minéralisation élevée en HCO₃, SO₄ et Ba dans les deux sources et les teneurs plus élevées en Mo, Ni et Si dans le Paolaccio sont d'origine naturelle (dans le lixiviat de la roche aquifère RT1 ont été détectées des teneurs supérieures à la médiane pour ces ions).

En ce qui concerne la distinction des deux groupes de sources (T1+T2 et T3+T4), les différences hydrochimiques mises en évidence indiquent vraisemblablement des variations pétrographiques dans les bassins versants des sources et/ou deux types de systèmes d'écoulements (à perméabilité différente) dans le même aquifère du Monte Generoso. La vérification de ces hypothèses nécessiterait toutefois une étude plus détaillée du fonctionnement des quatre sources en question.

5.9. SLOVÉNIE ET CARSO TRIESTINO (RÉGION N° 9)

Douze points de prélèvement d'eaux souterraines, répartis entre la Slovénie et l'Italie, appartiennent à cette région. Ils sont localisés dans cinq zones différentes de Slovénie (zones A à E). La zone A est située dans les Alpes juliennes, entre la ville de Bovec et la ville de Kranjskagora. La zone B est dans la région de Banjsit če, au nord du pays, près de la ville de Slovenjgradec. La zone C se trouve au sud, sur le plateau dalmate, et la zone D au sud-est, à la limite de la frontière avec l'Italie, près de Kostanjevijo. Enfin, la zone E se situe à proximité de Tolmin, à l'est du pays. Les points situés sur le territoire italien sont localisés aux environs de Trieste, dans la zone karstique appelée "Carso triestino". Les points de cette zone sont codés avec les lettres IK.

Le tableau 5.10. ci-dessous résume les points d'échantillonnage des eaux et des roches de cette région ainsi que leur contexte géologique.

Composition chimique des eaux et des roches

Dans ce tableau sont reportés les composants chimiques présentant des concentrations plus élevées que la médiane définie dans le chapitre 4.

La minéralisation totale des échantillons est la plus élevée pour les zones B, C, D et K, en raison de leur bassin versant de type plateau. Ici la présence de sols et de végétation apporte une augmentation de CO₂ dans les eaux qui s'infiltrent, les rendant plus agressives. Les zones A et E qui ont des bassins versants de montagne montrent une minéralisation totale inférieure.

La zone A (Alpes juliennes) a été échantillonnée après des précipitations orageuses. La faible minéralisation des eaux relevée dans ce cas pourrait être la conséquence d'une dilution des eaux météoriques. Pour cette raison les eaux de ces aquifères n'ont pas été incluses dans la typologie présentée dans le chapitre 7.

Les concentrations en iode dans les eaux souterraines de toutes les zones sont élevées (teneurs comprises entre 50 et 80 µg/l). Les valeurs les plus fortes se trouvent dans les sources SE1, IK2 et IK4. Nous avons précédemment mis en évidence une possible relation entre la teneur en iode des eaux et le kérogène dans la roche (voir § 4.4.2.) Les roches aquifères de ces deux zones sont des calcaires de plate-forme interne où existent des niveaux de calcaires bitumineux (Formazione di Monte Grisa, CUCCHI et al., 1987). L'abondante matière organique présente dans ces terrains pourrait être la source de l'iode des eaux souterraines.

Le vanadium permet de distinguer l'aquifère du Crétacé (zones C, D et K). Les teneurs dans les eaux souterraines varient entre 0.5 et 1.5 µg de V/l. Les lixiviats des roches de cet aquifère ont également mis en évidence cette anomalie élevée (échantillons des lixiviats : RSC, RIK1, RIK3, RIK2). Quant à l'origine du V, rappelons qu'une anomalie élevée en cet élément a été détectée aussi dans l'aquifère du Malm du Jura suisse. Dans ce cas des analyses supplémentaires de la roche, effectuées dans le cadre du projet CADCALC (communication personnelle du Prof. Pfeifer, Université de Lausanne) ont permis de mettre en évidence une concentration en V dans les niveaux marneux des calcaires du Portlandien (voir § 4.4.7.).

<i>Zones et codes des points d'échantillonnage d'eau</i>	<i>milieu de dépôt</i>	<i>type de roche</i>	<i>âge</i>	<i>composants chimiques en concentration élevées</i>
A (SA1, SA2, SA3)	P	C-D	Ladinien	
B (SB1, SB2)	P	D	Ladinien	Mg, U, Mo, (SO ₄), K, Mn, Zn, (Ba), Rb
E (SE1)	PI	C	Jura.-Créta.	
C (SC1)	P-PI	C	Crétacé	Na, K, B, Ti, V, Fe, Mn, Ni, Pb, Sc, Sr
D (SD1)	P-PI	C	Crétacé	Na, K, B, Ti, V, Fe, Mn, Ni, Pb, Cl, Br
K (IK1, IK2, IK3, IK4)	PI	C	Crétacé	Na, K, B, Ti, V, Fe, Mn, Ni, Pb

Tableau 5.10. Résumé du contexte géologique de la région n° 9, avec indication des échantillons des eaux souterraines et des caractéristiques chimiques des eaux. Pour les codes des milieux de dépôt et des types de roches voir § 2.1.1.

5.10. GRÈCE DU NORD-OUEST (RÉGION N° 10)

La région appartient au département de l'Épire, en Grèce du nord-ouest. Quatre sources ont été choisies dans le bassin versant de la rivière du Louros (Melingi : GL1; Viros : GL2; Kerasovo : GL3; Agios Georgios : GL4), un puits dans la plaine de Ioannina (Kria : GI1) et trois sources dans le massif du Pinde, à proximité du village de Theodoriana (Aspri Gura : GP1; Vrisokalamo : GP2; Kranies : GP3).

Les précipitations moyennes dans le bassin du Louros sont de 1950 mm par an. Leur abondance s'explique par le fait que les nuages porteurs de pluie viennent de l'ouest et se déchargent en passant sur les reliefs montagneux du bassin de Louros. La répartition des précipitations durant l'année est saisonnière : 44.4% des pluies se produisent en hiver, 30.8% en automne, 20.4% au printemps et seulement 4.6% pendant la période estivale. Les températures moyennes sont de 12° C pour l'amont du bassin et de 17.6 °C pour la partie aval (MARINOS et al., 1990).

Les trois régions géographiques considérées font partie du domaine tectonique des Hellénides de l'Ouest. Les unités alpines, appartenant au Mésozoïque et au Paléogène, ont été étudiées en détail par les géologues français de l'Institut français du Pétrole (I.F.P., 1967). La vallée du Louros et les environs de Ioannina font partie de la zone ionienne, les sources près de Theodoriana appartiennent à la zone du Pinde.

La zone Ionienne présente une sédimentation de calcaires néritiques jusqu'au Lias moyen, puis pélagiques jusqu'à l'Eocène supérieur. Les aquifères concernés dans cette zone sont les calcaires de Sinais (Lias inférieur et moyen), de Vigla (Malm - Sénonien), le calcaire bréchiq (Sénonien) et les calcaires sublithographiques de l'Eocène (I.F.P., 1967).

La Zone du Pinde présente une sédimentation de sillon pélagique, carbonatée et siliceuse, du Trias au Crétacé supérieur. Elle constitue une vaste couverture tectonique charriée sur la Zone Ionienne et sur d'autres unités tectoniques.

Composition chimique des eaux et des roches

Les eaux du Pinde (GP1, GP2, GP3) sont bicarbonatées calciques, faiblement magnésiennes. Ces trois échantillons se distinguent des autres par une minéralisation totale faible, qui s'explique par des sols peu abondants sur leurs bassins versants (compris entre 1100 et 1400 m). Les analyses isotopiques du ¹³C font ressortir cette différence de bassin versant existant entre le Louros et le Pinde. Au Pinde, les valeurs sont comprises entre -8 et -9‰, tandis qu'au Louros elles varient entre -10 et -12‰ (voir § 4.6.).

Les eaux des sources de vallée du Louros (GL1, GL2, GL3, GL4) et du puits de Ioannina (GI1) sont plus minéralisées en sulfates et en sodium. Les sulfates proviennent des roches évaporitiques du Trias signalées sous les séries carbonatées (I.F.P., 1967). Cette hypothèse est aussi confirmée par l'association du Sr avec les sulfates dans les sources GL3 et GL4. Le sodium est accompagné par des teneurs en chlorures peu élevées. Dans le graphique reporté dans le paragraphe 4.3.4. qui montre la relation Na/Cl, un enrichissement de Na est mis en évidence dans ces sources. Comme il s'agit de circulations profondes et de réservoirs vastes (MARINOS et al., 1990), il est possible de supposer que les teneurs élevées en Na proviennent

de phénomènes d'échange avec le Ca dans les argiles. Ce phénomène semble être typique d'eaux anciennes des aquifères carbonatés.

Le tableau suivant (tabl. 5.11.) contient le report des codes des échantillons d'eau accompagnés des composants qui ont une teneur supérieure aux concentrations médianes définies dans le chapitre 4.

<i>points d'eau</i>	<i>milieu de dépôt</i>	<i>éléments en concentrations élevées</i>
GP1	B	(Mg), K, Na, Ni, Sc
GP2	B	(Mg), K, Na, Ni, Sc, Rb
GP3	B	(Mg), K, Na, Ni, Sc
GI1	B	(Mg), K, Na, Ni, Sc, (SO ₄), Cl, Br, Si, Ba, Cr, V, Pb
GL1	B	(Mg), K, Na, Ni, Sc
GL2	B	(Mg), K, Na, Ni, Sc, (SO ₄), (Cl), Si, Ba, Cr, V, Pb
GL3	B	Mg, K, Na, Ni, Sc, SO ₄ , Sr, (Cl), Br, Si, Ba, Cr, V, Pb
GL4	P	Mg, K, Na, Ni, Sc, SO ₄ , Sr, Cl, Br, Ba, Cr, V, Pb

Tableau 5.11. *Eléments présentant des concentrations supérieures à la médiane dans les eaux souterraines. Milieu de dépôt des roches aquifères : B = bassin; P = plate-forme. () = contraste pas très marqué.*

5.11. APENNIN UMBRO-MARCHIGIANO, MONTE CATRIA-MONTE ACUTO (RÉGION N° 11)

*Contexte géographique*¹³

Cette région se trouve en Italie, dans l'Apennin central, entre les Marches et l'Ombrie. Les bassins versants des aquifères étudiés sont situés dans la dorsale entre le Monte Catria et le Monte Acuto, sur les territoires des communes de Cagli, Cantiano, Frontone, Serra Sant'Abbondio, Scheggia et Pascelupo. Ils figurent sur les cartes géologiques n° 290 Cagli et n° 291 Pergola à l'échelle de 1:50 000 du Service Géologique d'Italie. Pour la feuille n° 291

¹³ Cartes géologiques et topographiques et codes des points d'eau de la région n° 11 :

- SGI (Servizio Geologico d'Italia), 1972. Carta Geologica d'Italia alla scala 1:50.000, foglio 290 Cagli e note illustrative, Servizio Geologico d'Italia, Roma (points IA4, IA5, IA6, IA7, IA11, IA12 et IA15).
- SGI (Servizio Geologico d'Italia), 1975. Carta Geologica d'Italia alla scala 1:50.000, foglio 291 Pergola e note illustrative, Servizio Geologico d'Italia, Roma (points IA1, IA2, IA3, IA8 et IA9).
- SGI (Servizio Geologico d'Italia), 1975. Carta Geologica d'Italia alla scala 1:50.000, foglio 301 Fabriano e note illustrative, Servizio Geologico d'Italia, Roma (point IA10).
- IGMI (Istituto Geografico Militare Italiano), Cartes topographiques à l'échelle 1:25.000:
 - Foglio 116-I S.O.-Frontone;
 - Foglio 116-II N.O.-Serra S. Abbondio;
 - Foglio 116-II S.O.-Costacciaro;
 - Foglio 116-III N.E.-Cantiano;
 - Foglio 116-IV S.E.-Cagli.

“Pergola”, la carte hydrogéologique existe aussi à la même échelle (CENTAMORE et al., 1976).

Du point de vue géomorphologique, des reliefs accentués forment une dorsale alignée presque NW-SE et dominée par le mont Catria (1701 m). Les rivières Burano au nord et Sentino au sud coupent la dorsale et délimitent géographiquement la zone étudiée.

Douze points d'échantillonnage d'eaux souterraines (9 sources et 3 puits) et cinq échantillons de roches ont été choisis. Les prélèvements ont été répétés trois fois dans le puits IA6 et deux fois dans le puits IA7.

Climatologie

La moyenne des précipitations annuelles de la période 1921-1950 est d'environ 1500 mm; le mois le plus sec est juillet (environ 50 mm de pluie) et les plus pluvieux sont novembre et décembre, caractérisés par des précipitations moyennes mensuelles qui varient, selon les stations, entre 150 et 240 mm. Dans le tableau 5.12. sont reportées les moyennes annuelles des précipitations et des températures.

<i>stations météorologiques</i>	<i>altitude (m)</i>	<i>précipitations moyennes annuelles (mm)</i>	<i>température moyenne annuelle (°C)</i>
Cagli	240	1234	
Fonte Avellana	660	1747	12
Scheggia	570	1170	11.4
Montelago	215	1470	

Tableau 5.12. Précipitations et températures moyennes annuelles de la période 1921-1950.

Géologie et hydrogéologie

Du point de vue stratigraphique, les termes typiques de la succession sédimentaire “umbro-marchigiana” du Lias au Miocène (SGI, 1972) affleurent dans cette région.

La structure tectonique régionale est le résultat de deux phases qui se sont succédées à partir du Tortonien jusqu'à l'actuel. La première phase a été caractérisée par un régime de compression à vergence orientale qui s'est produit du Tortonien au Pliocène inférieur (CALAMITA et al., 1990). Dans cette phase ont eu lieu des raccourcissements des couvertures sédimentaires, accompagnés par la formation de plis, de failles inverses et de chevauchements. La deuxième phase, qui a débuté pendant le Pliocène supérieur et qui dure encore aujourd'hui, est caractérisée par un régime de distension qui a généré des failles directes, souvent surimposées à d'anciens éléments structuraux de compression. Le contexte tectonique actuel de la dorsale est caractérisé par un pli anticlinal d'axe direct N135, qui présente de faibles ondulations, et qui est composé des termes de la succession “umbro-marchigiana” (CENTAMORE et al., 1976).

Parmi les unités de cette succession ont été retenues cinq formations lithostratigraphiques contenant les trois principaux aquifères (CENTAMORE et al., 1976; ARRÀ et al., 1994); ces formations sont rassemblées par aquifères dans le tableau 5.13.

La "**Scaglia Bianca**" est constituée de calcaires blanchâtres en petits bancs de 15 à 35 cm d'épaisseur, avec des petits niveaux ou des nodules de silex. La "**Scaglia Rosata**" est plus pélitique, formée de niveaux calcaires, calcaro-marneux et marno-calcaires avec des intercalations détritiques. Ces deux unités lithostratigraphiques affleurent largement sur les deux flancs de l'anticlinal et forment un complexe hydrogéologique. Ce complexe est caractérisé par une perméabilité moyenne liée à la fissuration et à la dissolution de la roche, surtout développée dans les lithofaciès calcaires. Les lithofaciès plus marneux sont relativement moins perméables et parfois quasiment imperméables, et forment à l'échelle locale des aquicludes. Ce complexe ne contient pas de réserves hydriques souterraines importantes, mais il alimente un grand nombre de sources à débit moyen (100-600 l/min). Les "Marne a Fucoidi" (Aptien-Cénomaniens) forment le plancher de cet aquifère et le séparent de celui de la "Maiolica" qui se trouve au-dessous.

"**La Maiolica**" est constituée de calcaires micritiques blanchâtres avec des lits ou des nodules de silex; elle présente parfois des intercalations de marnes argileuses noires, des niveaux dolomitiques ou des calcaires noduleux. Du point de vue hydrogéologique la Maiolica montre une perméabilité élevée par fissuration et par chenaux karstiques, et contient des karsts superficiels. Elle est délimitée à la base par la formation des "Calcari diasprigni umbromarchigiani" et la "Formazione del Bugarone" et dans certains cas par le "Calcere Massiccio". Dans les cas où la Maiolica se trouve directement sur le "Calcere Massiccio", les deux unités forment un seul complexe hydrogéologique.

Enfin, les formations de la "**Corniola**" et le "**Calcere Massiccio**" forment le troisième aquifère. Celui-ci est constitué d'une succession de calcaires récifaux en bancs massifs métriques qui forment une série d'environ 700 à 800 mètres d'épaisseur. Ces calcaires de plateforme externe forment le coeur de l'anticlinal orienté N135 mentionné plus haut. Dans une dépression de l'axe de cet anticlinal se trouvent les puits IA6, IA7 et IA15, qui percent un énorme réservoir d'eau sous pression de 22 atm (AQUATER, 1992). La perméabilité de l'ensemble du complexe est élevée et les phénomènes karstiques sont bien développés. Une mesure ponctuelle de la transmissivité dans le "Calcere Massiccio", mesurée avec un essai sur le puits IA6 par l'entreprise AQUATER, a donné une valeur de $1.6 \cdot 10^{-2} \text{ m}^2/\text{s}$ (AQUATER, 1992). Le type de karst qui caractérise le "Calcere Massiccio" est un karst de montagne, profond et en partie couvert par les unités lithostratigraphiques plus récentes décrites ci-dessus.

Les formations lithostratigraphiques mentionnées, regroupées par complexes hydrogéologiques selon la subdivision proposée par CENTAMORE et al. (1976), sont rassemblées dans le tableau 5.13. La figure 5.3. est une coupe schématique, orientée parallèlement à l'axe du pli anticlinal (N135), qui montre les relations hydrogéologiques entre le "Calcere Massiccio", la "Corniola" et la "Maiolica".

Les points d'échantillonnage des eaux et des roches de la région, avec leur contexte géologique, sont résumés dans le tableau de la page suivante (tabl. 5.13.).

<i>Nom des formations lithostratigraph.</i>	<i>milieu de dépôt</i>	<i>type de roche</i>	<i>âge</i>	<i>Puissance formation (m)</i>	<i>échantillons eaux souterraines</i>	<i>échantillons de roches</i>
Scaglia Bianca Scaglia Rosata	B	CM	Créta. sup- Paleocène	200-400	IA3, IA4, IA5, IA8	RIA1
Maiolica	B	C-CM	Malm- Créta. inf.	60-400	IA1, IA2, IA9	RIA6
Corniola et "Calcare Massiccio"	PE	C	Trias sup- Malm	700-800	IA6-1-2-3, IA7-1-2, IA11, IA10, IA15	RIA5, RIA3, RIA78

Tableau 5.13. *Résumé des formations lithostratigraphiques de la série "umbro-marchigiana" regroupés par complexes hydrogéologiques avec les échantillons des eaux souterraines et des roches correspondants. Pour les codes des milieux de dépôt et des types de roches voir § 2.1.1.*

Composition chimique des eaux et des roches

L'examen des compositions chimiques des eaux des trois complexes hydrogéologiques révèle des différences nettes entre la série des calcaires de récif du "Calcare Massiccio" et les unités lithostratigraphiques de bassin de mer ouverte représentées par la "Scaglia Bianca" et "Rosata" ainsi que par la "Maiolica". Les différences essentielles sont les suivantes :

- les éléments Ba, Si, Al, I et Cl sont plus concentrés dans les eaux des aquifères de la "Scaglia Bianca et Rosata" et de la "Maiolica";
- le Mg, les SO_4^{2-} , le Sr et l'U ont des concentrations nettement plus élevée dans les eaux du "Calcare Massiccio" que dans celles des deux autres complexes lithostratigraphiques;
- le Li et l'As sont également plus concentrés dans les eaux du "Calcare Massiccio", mais avec des écarts moins nets.

<i>Nom des formations lithostratigraphiques.</i>	<i>éléments en concentrations élevées</i>
Scaglia Bianca Scaglia Rosata Maiolica	Ba, Si, Cl, (V), (Al) et (I)
Corniola et "Calcare Massiccio"	Mg, SO_4^{2-} , Sr, U, Li, Ni, Fe

Tableau 5.14. *Eléments qui montrent des contrastes en concentration dans les eaux des deux regroupements d'unités lithostratigraphiques. () contraste pas très marqué.*

Parmi tous ces éléments qui font la distinction, le baryum en particulier s'est montré un excellent marqueur des aquifères peu profonds de la Scaglia et de la Maiolica, qui se distinguent par des concentrations moyennes très élevées en Ba (> de 100 µg/l). Les eaux du "Calcare Massiccio" montrent des teneurs 6 à 10 fois inférieures (moyenne 15 µg/l). La même anomalie

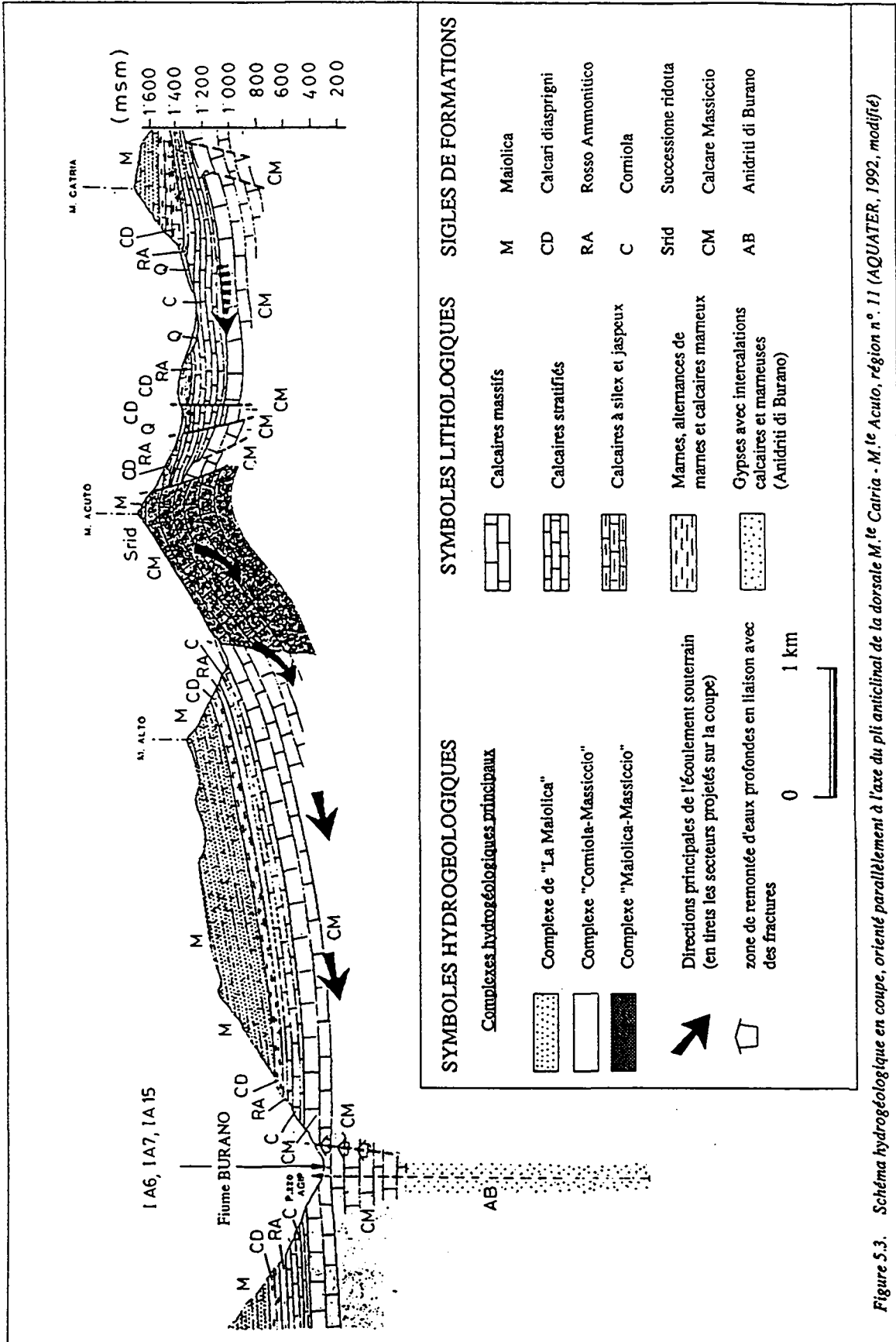


Figure 5.3. Schéma hydrogéologique en coupe, orienté parallèlement à l'axe du pli anticlinal de la dorsale M. le Catria - M. le Acuto, région n° 11 (AQUATER, 1992, modifié)

en baryum est observée dans nos essais de lixiviation, où l'échantillon de la "Maiolica" présente une haute teneur en baryum (496 µg/l), celui de la Scaglia une valeur moyenne (11.2 µg/l) et ceux du "Calcare Massiccio" ainsi que de la "Corniola" des valeurs nettement plus basses (respectivement 4 et 3 µg/l), comparables à la médiane des 50 autres analyses (annexe 5).

Pour revenir, enfin, sur la précipitation de la baryte traitée dans le chapitre 4, voici l'analyse de la veine (code RIA78) où a été observée une composition chimique qui indique vraisemblablement la présence de baryte dans cet échantillon. Lors du creusement du puits IA6 dans le "Calcare Massiccio", en 1989, parmi les cuttings de perforation, des précipités provenant de veines situées à 273 mètres de profondeur ont été échantillonnés. Un échantillon de ces précipités a été gentiment mis à notre disposition par la compagnie AQUATER S.p.A., responsable de l'ouvrage. L'analyse chimique du lixiviat de cet échantillon (RIA78) montre des valeurs basses pour tous les éléments sauf pour Ba, SO_4^{2-} et halogénures (F, I, Cl, Br), ce qui montre que de la baryte est présente dans la veine. Rappelons que la composition chimique des eaux de l'aquifère d'où provient l'échantillon est caractérisée par des teneurs élevées en sulfates (120-140 mg/l) et basses en baryum, puisqu'elles sont comprises entre 10 et 20 µg/l.

D'autres aspects intéressants restent toutefois à élucider en ce qui concerne le cas spécifique de l'aquifère dans le "Calcare Massiccio" : il faut notamment établir quelle est la source du baryum et des sulfates détectés dans les remplissages de la veine de cet aquifère. A ce propos il faut considérer le fait que ces deux ions n'ont pas été trouvés dans l'échantillon de roche de "Calcare Massiccio" (code RIA3). Une deuxième question se pose, à savoir pour quelle raison ces remplissages qui contiennent de la baryte semblent précipiter seulement dans certains niveaux de l'aquifère (ARRÀ et al., 1994).

Variations dans le temps des compositions chimiques des eaux du "Calcare Massiccio".

Les prélèvements dans les puits qui percent le réservoir du "Calcare Massiccio" ont été répétés deux fois pour le puits IA7, soit le 4 octobre 1993 et le 16 janvier 1994, et trois fois pour le puits IA6, soit deux fois le 4 octobre 1993, pendant et après la vidange de la colonne d'eau dans le puits et une fois le 16 janvier 1994. L'analyse de ces échantillons montre les caractéristiques suivantes :

- La teneur en baryum ne varie pas sensiblement (entre 10 et 20 µg/l).
- Les concentrations en fer et le Mn montrent des variations importantes. Ces variations sont vraisemblablement liées aux conditions changeantes des états d'oxydoréduction dans les eaux de cet aquifère.

Dans l'échantillon n° 3 prélevé le 16 janvier 1994 dans le puits IA6 (code IA6-3), le fer montre une anomalie de 4000 µg/l; les deux autres prélèvements effectués sur le même puits livrent des teneurs en fer de 52 et de 7 µg/l. Cette anomalie élevée de 4000 µg/l en fer implique forcément l'existence d'un milieu réducteur dans l'aquifère au moment du prélèvement. La question principale qui se pose est de savoir si le fer est d'origine géogénique ou s'il provient de la dissolution de la tuyauterie du puits. Il faut très probablement évoquer les deux raisons, même si la valeur élevée en fer n'est pas accompagnée par des teneurs élevées en éléments typiquement liés à des problèmes de contamination par les équipements (PARRIAUX & BENSIMON, 1990). En plus le manganèse, élément d'origine clairement géogénique,

augmente aussi avec le fer dans tous les prélèvements. Pour ces deux raisons, et compte tenu aussi des teneurs élevées en fer et manganèse qui caractérisent les roches carbonatées, une origine géogénique de l'anomalie de 4000 µg/l en fer ne doit pas être exclue.

5.12. MARSICA ORIENTALE ET MONTI ALBURNI (RÉGIONS N° 12 ET 13)

Les deux régions se trouvent en Italie, la Marsica orientale dans les Abruzzes, (Apennin central) et les Monts Alburni dans la Campania (Apennin méridional). Dans la Marsica orientale sept sources, qui drainent deux aquifères différents, ont été échantillonnées. Six sources se trouvent dans le Massif de la Montagna Grande. La septième source (Rocchetta al Voltorno, AA5) est alimentée par un autre aquifère carbonaté, dont l'extension n'est pas connue avec précision. Dans les Monts Alburni, nous avons échantillonné la source Petrosa (IN1).

Marsica orientale : la Montagna Grande

La Montagna Grande se trouve en Italie, dans l'Apennin central, dans le secteur oriental de la Marsica, à l'ouest de Sulmona. La région est incluse dans la feuille "Sora" de la carte géologique d'Italie à l'échelle de 1:100 000 (SGI, 1967).

La série stratigraphique de la Montagna Grande présente à la base une succession de calcaires dolomitiques du Lias au faciès de plate-forme interne. Elle continue avec des calcaires à faciès de marge en continuité stratigraphique à partir du Dogger jusqu'au Crétacé supérieur (Formazione della Terratta, COLACICCHI, 1967).

Du point de vue tectonique, la Montagna Grande est monoclinale, dirigée NNW et immergée vers l'ENE. L'inclinaison des couches varie entre 10° et 30° dans la partie occidentale, 60° et 70° dans la partie orientale.

Les rapports entre cette structure et celles qui la bordent dans ce secteur de l'Apennin (Genzana-Greco à l'est et Marsica occidentale à l'ouest) sont partout tectoniques. Ils sont marqués par d'importantes lignes régionales à cinématique différente (compression, distension, transpression, chevauchements). L'aquifère est hydrauliquement bien délimité par ces accidents tectoniques (CELICO, 1983; GOVERNA et al., 1989). La circulation des eaux souterraines dans le massif est également contrôlée par la tectonique. Dans la partie occidentale de la Montagna Grande, deux systèmes de failles directes presque verticales sont à signaler, responsables de l'enfouissement de la partie occidentale. L'orientation de ces deux systèmes est orthogonale, le principal étant parallèle à la chaîne de l'Apennin.

Les sources alimentées par la structure de la Montagna Grande sont ponctuelles et linéaires. Elles ont un débit moyen total de 5 m³ sec⁻¹, ce qui leur confère une importance stratégique dans la gestion de la réserve hydrique (BONI et al., 1986).

Ces eaux sont bicarbonatées calciques, à l'exception de la base de l'aquifère (dans la source Cauto, AA3) où elles sont faiblement magnésiennes. Les éléments en trace dans ces eaux montrent généralement une concentration très faible par rapport au reste des échantillons. Les eaux de ce massif ont été choisies comme exemple de composition chimique dans un aquifère composé de calcaires purs de plate-forme externe (voir § 7.1.1.).

Seule la source Capo d'acqua Tasso (AA1) se distingue des autres par une minéralisation supérieure en sulfates, Fe, Zn, Cu, Mn, Ti, et I. Cette source est située dans des dépôts de versant. L'anomalie chimique provient de l'influence de ces dépôts, qui recouvrent l'aquifère carbonaté. L'alimentation de cette source provient de l'aquifère carbonaté, mais la minéralisation particulière se produit avant l'émergence, pendant la traversée des dépôts de versant. La composition pétrographique de ces sédiments est la même que celle du massif, puisque il s'agit de dépôts locaux. La différence en composition chimique est surtout due à la plus grande surface de contact eau-roche qui caractérise l'écoulement dans les sédiments quaternaires.

Monti Alburni

Dans les Monts Alburni nous avons échantillonné la source Petrosa (IN1), qui est alimentée par la zone noyée du karst des Alburni (BELLUCCI et al., 1991). Ce massif est constitué de calcaires dolomitiques et de calcaires purs d'âge mésozoïque, de milieu de plate-forme externe et interne. Du point de vue tectonique le massif est un monoclinal faiblement incliné vers l'ouest. Des failles normales et des décrochements d'âge quaternaire l'ont délimité latéralement, ce qui lui confère une morphologie particulière. En effet le massif est un plateau ondulé à 1500 m d'altitude, bordé par des parois verticales (d'origine tectonique).

La composition chimique de l'eau de Petrosa est de type Ca-Mg-HCO₃. La présence de Mg et le rapport Ca/Mg égal à 3 montrent l'influence de la dissolution de la dolomite. L'uranium est aussi présent en quantité plus élevée que la médiane (0.8 µg/l). L'association de valeurs élevées en Mg et U témoigne de la présence de dolomies dans l'aquifère (voir 7.1.2.).

6. COMPARAISON AVEC LES AUTRES TYPES D'AQUIFÈRES DU PROJET AQUITYP

6.1. COMPARAISON GÉNÉRALE AVEC TOUS LES TYPES D'AQUIFÈRES

La composition chimique des eaux des autres types d'aquifères définis dans le projet AQUITYP est présentée sous forme compilée dans un tableau annexe (11). Ce tableau fournit les valeurs des dixième, cinquantième et quatre-vingt-dixième percentiles pour les paramètres physico-chimiques et pour les concentrations des éléments en traces dans les eaux souterraines. Cette compilation a fait également l'objet d'une publication (LOOSER et al., 1995). Les valeurs brutes sont disponibles dans les thèses de doctorat achevées et en cours dans le cadre du projet, travaux consacrés aux régions suivantes : massifs cristallins des Aiguilles Rouges et du Mont-Blanc (DUBOIS, 1992), évaporites triasiques du bassin lémanique du Rhône (MANDIA, 1991), flysch de la nappe du Niesen (BASABE, 1992) et bassin molassique au nord des Alpes entre Chambéry et Linz (HESSKE, 1995). Le seul type d'aquifère non représenté est celui des terrains meubles quaternaires.

Les échantillons représentant les types d'aquifères sus-mentionnés ont été sélectionnés selon les critères dictés par les objectifs du projet AQUITYP, selon les mêmes considérations géologiques, hydrogéologiques et environnementales que celles adoptées dans ce travail. Une vingtaine d'analyses ont été écartées pour respecter des critères d'homogénéité. Ce sont des eaux thermales (température > 20°C) ou des eaux d'origine profonde prélevées dans la molasse dans des forages plus profonds que 50 m.

D'une manière générale, une première confrontation des compositions chimiques des eaux des différents types d'aquifères montre que les eaux des aquifères carbonatés sont les moins minéralisées en éléments trace. Pourtant, les carbonates sont des minéraux dont la cinétique de dissolution est assez rapide et les ions majeurs calcium et bicarbonates se trouvent plus concentrés dans ce milieu que dans celui des massifs cristallins par exemple. Cette pauvreté en éléments trace (ordre de grandeur 1 ppb pour les métaux) est due à plusieurs facteurs :

- 1 pauvreté de ces métaux dans les minéraux carbonatés. La calcite est un minéral très pur, seuls le Mg et le Sr peuvent s'y substituer en quantités importantes (voir § 2.1.1.). Les métaux se trouvent principalement dans les argiles, les sulfates, les sulfures, les oxydes de fer et de manganèse, les minéraux lourds détritiques.
- 2 les caractéristiques physiques des aquifères carbonatés sont défavorables à l'interaction entre l'eau et la roche. La surface de contact eau - roche est faible (par rapport à un milieu poreux par exemple) et le temps de contact est également faible à cause d'un écoulement parfois rapide.
- 3 le milieu chimique est basique et les métaux, qui ont en général la caractéristique d'être chargés positivement, sont peu mobiles. Le nickel en est un exemple parmi d'autres : les analyses des eaux souterraines et des lixiviats ont montré à la fois l'origine géogène de cet élément et sa faible mobilité dans les eaux souterraines des aquifères carbonatés.

La deuxième donnée intéressante qui ressort de cette comparaison est la valeur médiane des concentrations en iode des eaux des différents aquifères. En effet, l'iode est le seul élément trace qui montre des concentrations plus élevées dans les eaux des aquifères carbonatés que dans les

autres types d'aquifères. Dans les carbonates, la valeur médiane de concentration en iode est 3 à 30 fois plus élevée.

Dans le chapitre 4 a été définie la relation qui existe entre la concentration en iode et le pour-cent de saturation en oxygène des eaux souterraines. Nous avons pu mettre en évidence que les eaux moins oxygénées sont les plus riches en iode, ceci qui nous a permis de formuler l'hypothèse que l'iode des eaux souterraines provient de l'oxydation du kérogène présent dans les calcaires (voir § 4.4.2.).

Cet aspect mérite d'autres vérifications, notamment pour élucider les aspects biochimiques qui déterminent la présence de l'iode dans les eaux. Plus précisément, il serait utile d'étudier plus en détail :

- quels types de kérogène (asphaltes, résines, hydrocarbures, etc.) sont le plus enrichis en iode et sous quelle forme l'iode se trouve associé à ces composés organiques;
- sous quelle forme l'iode est transporté dans les eaux. L'iode en solution se trouve sous la forme anionique (comme tous les halogénures) ou sous la forme $(\text{IO}_3)_1^-$ en conditions très oxydantes (BROOKINS, 1988). WEDEPOHL (1978) cite toutefois des études qui ont mis en évidence un transport de l'iode dans les eaux de surface, lié à des particules organiques.

6.2. COMPARAISON SPÉCIFIQUE AVEC LES AQUIFÈRES ÉVAPORITIQUES

Ce paragraphe contient l'analyse du comportement de certains métaux alcalins dans les eaux bicarbonatées calciques et dans les eaux sulfatées. Il s'agit du baryum, du strontium et du lithium.

Comme cela a déjà été mis en évidence dans les chapitres 4 et 5, notre réseau d'observation comprend quatre aquifères qui fournissent des eaux contenant plus que 50 mg/l de sulfates. Ces dernières proviennent des aquifères de Grandchamp (GR) et des Avants (A) dans les Préalpes romandes, de celui du Calcare Massiccio dans les Apennins (IA) et de la vallée du Louros en Grèce pour les échantillons GL3 et GL4 (sources Kerasovo et Agios Georgios).

Du fait de leur composition chimique, ces eaux forment un groupe à part. Le baryum montre un comportement variable en fonction de la quantité de sulfates présente dans la solution : la précipitation de barytine en limite la mobilité dans les eaux sulfatées (§ 6.2.1.). Le strontium et le lithium montrent une corrélation proportionnelle avec les sulfates (§ 6.2.2).

Nous savons par des observations géologiques que l'origine des sulfates dans la plupart de ces eaux est due à la présence de niveaux évaporitiques dans l'aquifère. Nous supposons aussi que le strontium et le lithium proviennent des roches évaporitiques. Il est donc intéressant de pouvoir vérifier cette hypothèse en comparant le comportement de ces ions dans les eaux des aquifères carbonatés (concentration < 200 mg/l SO_4^{2-}) avec celui qu'ils ont dans les eaux franchement sulfatées des aquifères évaporitiques (entre 100 et 1620 mg/l de SO_4^{2-}).

Cette comparaison est possible grâce à la disponibilité des données brutes et des connaissances acquises par le travail de thèse de MANDIA (1991), effectué dans le cadre du même projet de recherche. Ce travail est consacré à la typologie des eaux des aquifères évaporitiques du bassin

lémanique. Les analyses de baryum, strontium et lithium ont été effectuées par ICP-MS dans le laboratoire chimique du GEOLEP. L'intégration des analyses des eaux sulfatées de MANDIA avec celles de ce travail permettent de représenter correctement la gamme de variabilité des teneurs en sulfates (entre 2 et 1620 mg/l) dans les eaux souterraines sans anomalie géothermique avec une série de 204 analyses.

6.2.1. La précipitation de barytine dans les eaux souterraines : effet barrière de mobilité du baryum

La constante de stabilité de la barytine (K_b) est très petite, plus petite que celle du gypse et de la calcite. Pour cette raison ce minéral est connu pour avoir une forte tendance à se dissoudre dans les eaux souterraines. Dans le même temps, la petite constante de stabilité de la barytine favorise une précipitation dans des solutions relativement peu chargées, situation typique pour les eaux souterraines. Dans ce cas la réaction suivante aura lieu:



Cette précipitation, décrite dans la littérature comme étant possible dans des eaux naturelles (RODIER, 1978), a été observée dans les eaux souterraines de notre réseau. En effet, la quantité de baryum en solution semble être contrôlée par la concentration des sulfates, qui entraînent la précipitation de la barytine. Plus les sulfates en solution sont abondants, moins il y a de baryum. Autrement dit, la mobilité du Ba^{2+} dans les eaux souterraines est limitée par la barrière de précipitation de la barytine.

Ce phénomène est montré dans le graphique de la figure 6.1., qui compare les teneurs en Ba^{2+} (en $\mu\text{éq/l}$) avec les teneurs en SO_4^{2-} (en még/l) dans les eaux souterraines de notre réseau d'observation et dans les eaux des aquifères évaporitiques du bassin lémanique (MANDIA, 1991). Sur le graphique a été tracée la droite qui correspond à l'état d'équilibre de la barytine, qui sera discuté à la fin de ce paragraphe.

Ce graphique peut être divisé en deux parties selon une ligne verticale qui correspond à environ 1 ou 2 még/l de sulfates (soit environ 50-100 mg/l) :

- Dans la partie de gauche se trouvent les eaux typiques des aquifères carbonatés, qui sont des eaux peu chargées en sulfates et qui montrent une grande variabilité des teneurs en baryum (ici le Ba varie entre 0.2 et 220 $\mu\text{g/l}$). Les variations des deux ions sont faiblement corrélées, avec une tendance directement proportionnelle, comme le met en évidence la flèche en pointillés.
- A droite se trouvent les eaux sulfatées, généralement typiques des aquifères en roches évaporitiques. Dans ces eaux les concentrations en baryum varient très peu (entre 1.4 et 40 $\mu\text{g/l}$). Le rapport entre les deux ions montre une décroissance des teneurs en baryum accompagnée de l'augmentation des sulfates. Cette proportionnalité inverse caractérise toute la zone grisée qui correspond à l'état de sursaturation de la barytine.

Cette inversion de la proportionnalité entre Ba et SO_4^{2-} qui s'observe d'une partie à l'autre du graphique est le résultat de la précipitation de la barytine. En effet, quand le seuil de 2 még/l en SO_4^{2-} est dépassé, l'équilibre chimique entre le sulfate de baryum solide et les deux ions en

solution est pratiquement atteint dans tous les points du graphique. Dans ces conditions un surplus de SO_4^{2-} permet de déplacer cet équilibre et de précipiter le sulfate de baryum, selon la réaction décrite par l'équation 6.1. La précipitation de barytine produit donc une diminution de la concentration en baryum dans les eaux, ce qui se traduit par une proportionnalité inverse dans la partie droite du graphique.

Un deuxième aspect intéressant à discuter est la valeur réelle des concentrations en baryum et sulfates nécessaire pour la précipitation de la barytine dans les eaux souterraines. Toujours dans la figure 6.1., nous avons dessiné la droite de l'équilibre théorique. Cette droite est définie par la constante de solubilité de la barytine $K_b = 10^{-9,97}$, donnée par NORDSTROM et al. (1990).

Cette droite théorique tracée sur le graphique du haut de la figure 6.1. permet de remarquer que les eaux chargées en sulfates sont systématiquement sursaturées vis-à-vis de la barytine. Cet effet de sursaturation peut s'expliquer par la diminution de l'activité des ions entraînés par l'augmentation de la force ionique totale (I) de la solution. Plus la force ionique totale est élevée, plus l'activité des ions sera petite (voir § 3.3.2.). Cette influence de la force ionique génère un déplacement de l'équilibre chimique vers une plus grande solubilité du minéral. C'est vraisemblablement pour cette raison que la majorité des points du graphique peuvent se trouver plus haut que la droite d'équilibre, dans des états de sursaturation (fig. 6.1.).

Afin de quantifier la différence entre le cas théorique et les observations réelles, nous avons appliqué au cas de la barytine un modèle chimique déjà proposé par APPELO & POSTMA (1993) pour expliquer une augmentation d'un facteur 2 de la solubilité de la fluorine dans des eaux très minéralisées. Ce modèle permet de calculer l'effet de la variation de la force ionique d'une solution sur les concentrations à l'équilibre des ions Ba et SO_4^{2-} . Pour ce faire, deux cas extrêmes du point de vue de leur force ionique ont été choisis parmi les analyses représentées dans le graphique. Ces deux cas sont les suivants :

- FP1, une eau très peu minéralisée, avec une force ionique $I = 0,003$;
- M1, une eau dont la minéralisation totale est la plus élevée (2562 mg/l) et une $I = 0,05$.

Dans les deux cas ont été calculés les coefficients d'activités (γ_i) des ions, selon l'équation 3.2 (voir § 3.3.2.) et un facteur de multiplication pour K_b :

$$K_b = [\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] = 10^{-9,97}$$

$$\gamma_{\text{Ba}^{2+}} \cdot m_{\text{Ba}^{2+}} \cdot \gamma_{\text{SO}_4^{2-}} \cdot m_{\text{SO}_4^{2-}} = 10^{-9,97}$$

$$m_{\text{Ba}^{2+}} \cdot m_{\text{SO}_4^{2-}} = \frac{1}{\gamma_{\text{Ba}^{2+}} \cdot \gamma_{\text{SO}_4^{2-}}} \cdot 10^{-9,97}$$

Le rapport $\frac{1}{\gamma_{\text{Ba}^{2+}} \cdot \gamma_{\text{SO}_4^{2-}}}$ donne le facteur de multiplication. Dans les deux cas ce rapport équivaut à :

- 1.6 pour FP1 ($\gamma_{\text{Ba}^{2+}} = 0,787$ et $\gamma_{\text{SO}_4^{2-}} = 0,789$)
- 4.6 pour M1 ($\gamma_{\text{Ba}^{2+}} = 0,461$ et $\gamma_{\text{SO}_4^{2-}} = 0,467$)

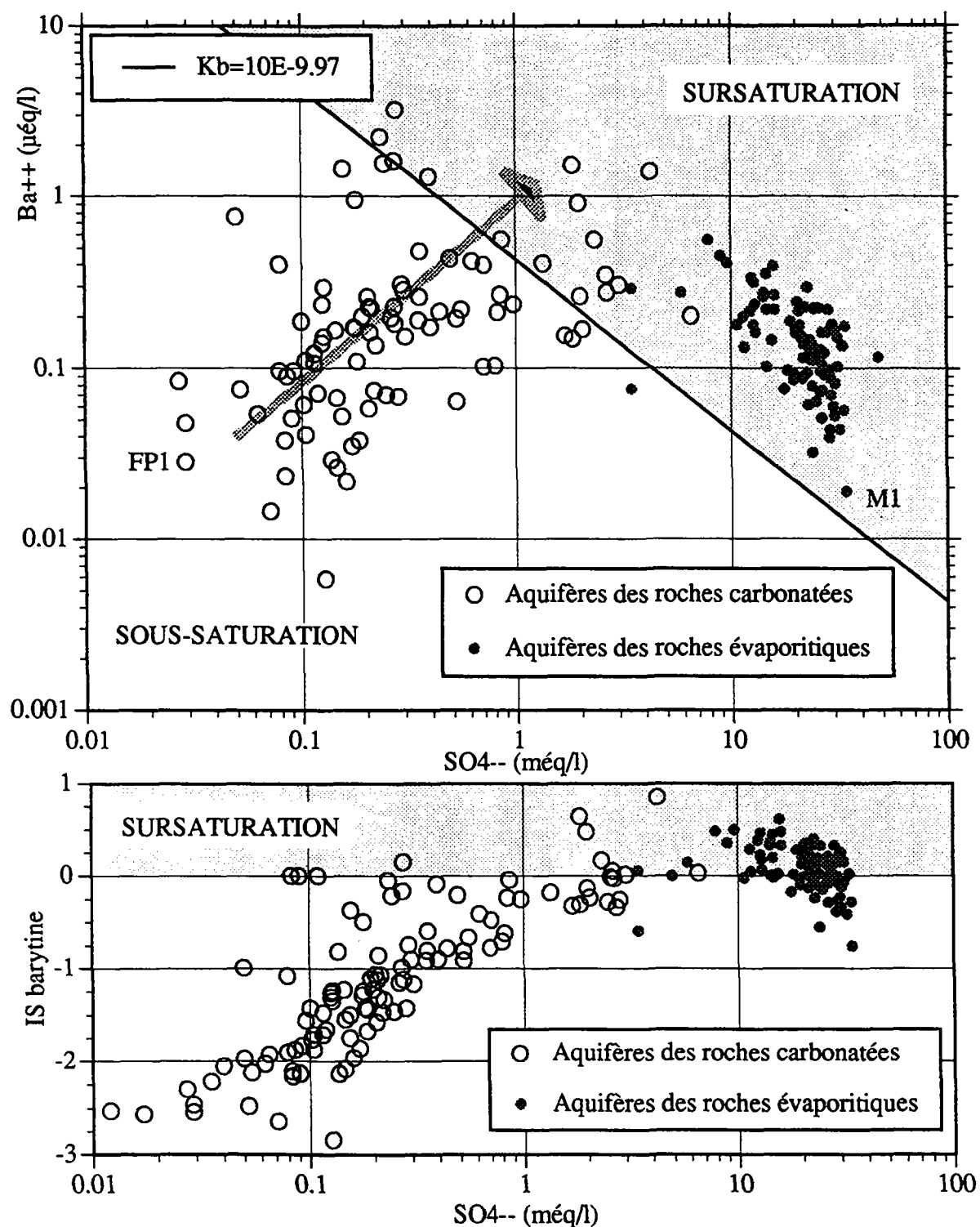


Figure 6.1. Relation sulfates-baryum (graphique du haut) et état de saturation de la barytine (graphique du bas) dans les eaux souterraines des aquifères carbonatés et des roches évaporitiques du bassin lémanique du Rhône. K_b = constante de dissolution de la barytine. Les données des aquifères évaporitiques sont tirés de MANDIA (1991).

En conclusion, on peut affirmer que dans les eaux étudiées ici, la constante de solubilité $K_b = 10^{-9.97}$ multipliée par un facteur variable entre 1 et 5 permet d'expliquer le déplacement des points dans la zone des états de sursaturation théorique, qui est mise en évidence par la trame grisée dans la figure 6.1.

Cette tendance apparaît encore plus clairement dans le deuxième graphique de la figure 6.1., qui montre la relation entre la concentration en sulfates en solution dans les eaux et l'indice de saturation de la barytine (calculé par Wateq4f, BALL & NORDSTROM, 1991). Dans ce graphique, les eaux des aquifères carbonatés marquent une nette tendance à se rapprocher d'un état d'équilibre de la barytine ($IS \approx 0$) avec l'augmentation des sulfates en solution. Pour les eaux avec plus que 1 méq/l de SO_4^{2-} la précipitation de barytine devient possible.

Pour conclure en ce qui concerne la précipitation de la barytine, nous renvoyons le lecteur au paragraphe 5.11., où est évoqué un cas réel de précipitation de ce minéral observé dans une veine échantillonnée dans l'aquifère du "Calcare Massiccio" (Apennins). L'analyse chimique du lixiviat de la veine (code RIA78) montre des valeurs basses dans tous les éléments sauf le Ba^{2+} , le SO_4^{2-} et les halogénures fluor, iode, chlore et brome.

Conclusions

La mobilité du baryum dans les eaux souterraines des aquifères carbonatés est très élevée, à condition que les concentrations en sulfates dans les eaux soient inférieures à quelques dizaines de mg par litre. Pour des valeurs supérieures à 100 mg/l de sulfates, la mobilité de l'élément est limitée par la barrière de précipitation de la barytine. De plus, la valeur de la constante de solubilité de la barytine (K) dans les eaux des aquifères carbonatés et évaporitiques est augmentée d'un facteur compris entre 1 et 5, variable en fonction de la force ionique totale de la solution.

6.2.2. Le comportement du strontium et du lithium

Les graphiques 6.2. et 6.3. montrent les relations entre les sulfates et respectivement le strontium et le lithium dans les 204 échantillons d'eaux souterraines. Les données des aquifères évaporitiques sont tirées de la thèse de MANDIA (1991).

L'intérêt de ces graphiques est de pouvoir comparer les compositions chimiques des eaux observées dans des aquifères dont on connaît déjà la composition pétrographique. Les concentrations typiques des ions Sr et Li dans les deux milieux géologiques peuvent être ainsi définies.

Le strontium

Dans le chapitre 4, la corrélation peu marquée qui existe entre Sr^{2+} et SO_4^{2-} en milieu carbonaté a déjà été relevée. Cette corrélation apparaît plus clairement dans la partie du graphique 6.2. qui montre les eaux provenant des aquifères évaporitiques. Cette relation linéaire existe dans les eaux sulfatées. Elle témoigne de la dissolution de célestine ($SrSO_4$).

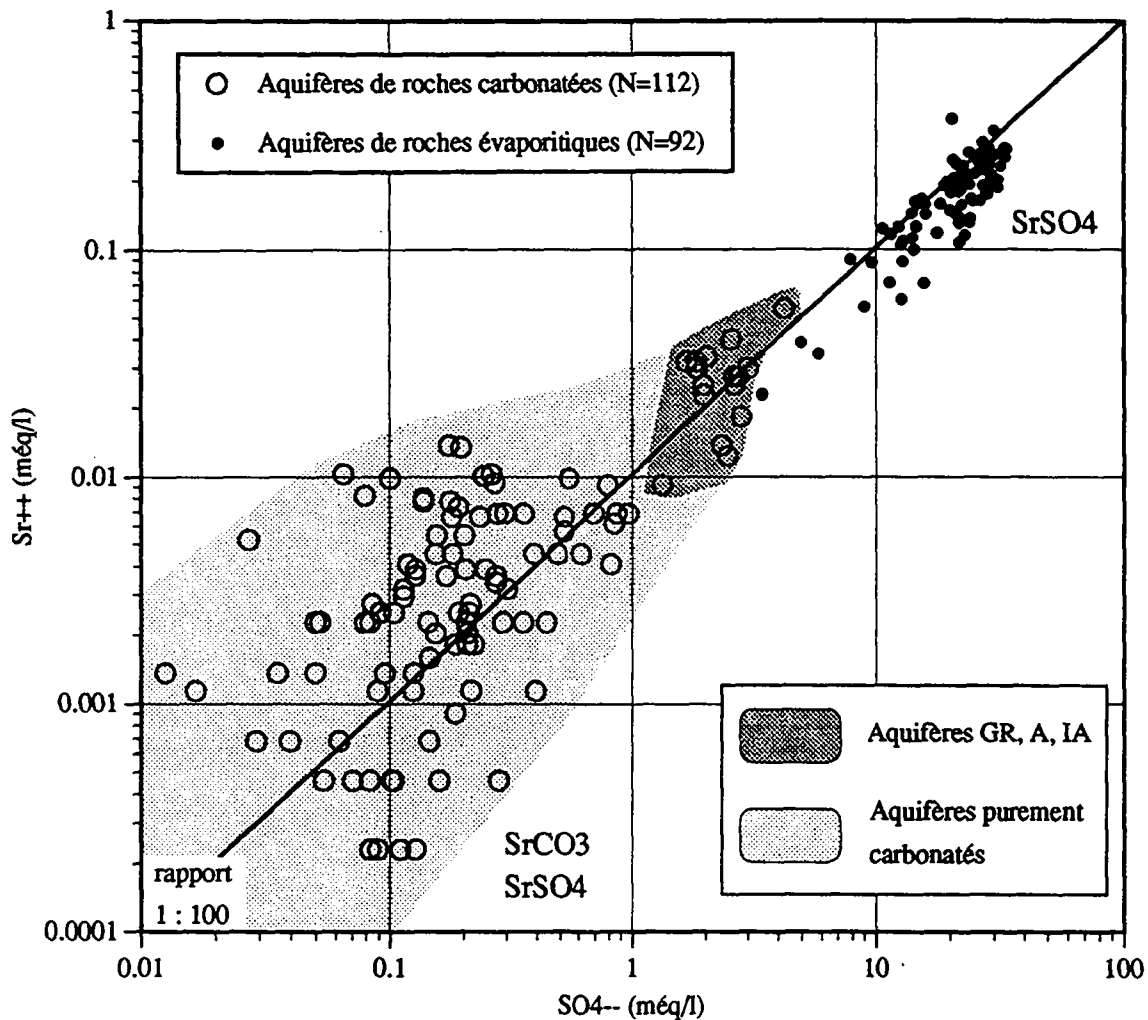


Figure 6.2. Relation Sr^{2+}/SO_4 dans les eaux souterraines des aquifères de roches carbonatées et évaporitiques. Les valeurs pour les roches évaporitiques sont tirées de MANDIA (1991).

L'apport de SO_4 dans la solution par la dissolution du gypse ou de l'anhydrite semble être environ 100 fois plus élevé que l'apport de SO_4 produit par la dissolution de célestine, comme le montre le graphique (rapport en milliéquivalents).

La trame en grisé plus clair définit le champ de variabilité des deux ions dans les aquifères carbonatés de la chaîne alpine. Les concentrations en strontium de ces eaux sont toujours inférieures à 0.02 még/l (0.9 mg/l). La dispersion du nuage de points dans cette zone indique que la source des deux ions n'est pas seulement la célestine. Si nous prenons la droite du rapport 1:100 comme référence de la dissolution de ce sulfate, nous remarquons un enrichissement de Sr. Cet apport supplémentaire de Sr provient de carbonates de strontium et/ou calcium (strontianite, calcite impure, aragonite).

La deuxième zone grisée (plus foncée) est celle des eaux à sulfates provenant des aquifères de Grandchamp (GR) et des Avants (A) dans les Préalpes romandes, ainsi que de l'aquifère du Calcare Massiccio dans les Apennins. Dans cette zone se trouvent aussi les échantillon GL3 et GL4 (sources Kerasovo et Agios Georgios) provenant de la vallée du Louros en Grèce. Ces

eaux sont comprises dans notre réseau d'observations, mais leur minéralisation en Sr et SO₄ est à attribuer à la présence de roches évaporitiques.

Des observations géologiques montrent que tous ces aquifères sont plus ou moins en contact avec des terrains évaporitiques. Celui des Avants se trouve dans un contexte tectonique complexe, où les terrains triasiques des cornieules affleurent à proximité. Dans le cas de l'aquifère du Calcare Massiccio, la source des sulfates peut être située dans les Anidriti di Burano qui se trouvent à la base de la série carbonatée (CENTAMORE et al., 1976). Dans la Vallée du Louros affleurent aussi des terrains évaporitiques (Jurassique inférieur - Trias) qui sont à la base des séries de Vigla et Sinais, lesquelles forment les aquifères des points GL3 et GL4 (I.F.P., 1967).

Le cas le plus complexe est sûrement celui du synclinal de la source de Grandchamp. En effet selon notre interprétation, la présence des sulfates dans cette source provient des roches évaporitiques. Toutefois les interprétations tectoniques actuelles de cette partie des Préalpes médianes (BADOUX, 1965) n'admettent pas la présence de roches évaporitiques en contact avec l'aquifère du Malm. Le problème est actuellement à l'étude, et sa solution exige d'autres informations géologiques et géochimiques sur cet aquifère.

Le lithium

Le lithium montre aussi une corrélation proportionnelle avec les sulfates en solution. En effet, dans les eaux de notre réseau d'observation, les trois aquifères Grandchamp, Les Avants et Calcare Massiccio se distinguent nettement (fig. 6.3.).

Les concentrations inférieures à 0.144 µéq/l de Li sont seulement indicatives à cause de la limite de détection de la méthode HR-ICP-MS (partie plus foncée, en bas du graphique).

Autant pour le lithium que pour le strontium, il est possible de quantifier les concentrations typiques des deux milieux géologiques. Dans les eaux des aquifères carbonatés non influencés, la concentration en Li est toujours inférieure à environ 0.8 µéq/l (environ 6 µg/l). Des teneurs plus élevées indiquent la présence de terrains évaporitiques dans l'aquifère.

Les teneurs élevées que l'on trouve dans les eaux des aquifères évaporitiques proviennent vraisemblablement surtout des cornieules (MANDIA, 1991). Pour les teneurs inférieures à 0.8 µéq/l (plus précisément entre 0.1 et 0.8 µéq/l), l'origine de cet élément est à rechercher ailleurs. Nos tests de lixiviation ont montré que la teneur la plus élevée se trouve dans les marnes de l'Aalénien du Jura français (6.5 µg/l). Cette indication montre que le lithium est lié aux minéraux argileux, qui sont toujours présents en petite quantité dans la partie pélitique des carbonates. La présence du Li dans les argiles des sédiments marins est par ailleurs également signalée dans la littérature (WEDEPOHL, 1978). Les eaux riches en sulfates (Grandchamp, les Avants et Calcare Massiccio) montrent des teneurs comparables à celles contenant moins de sulfates.

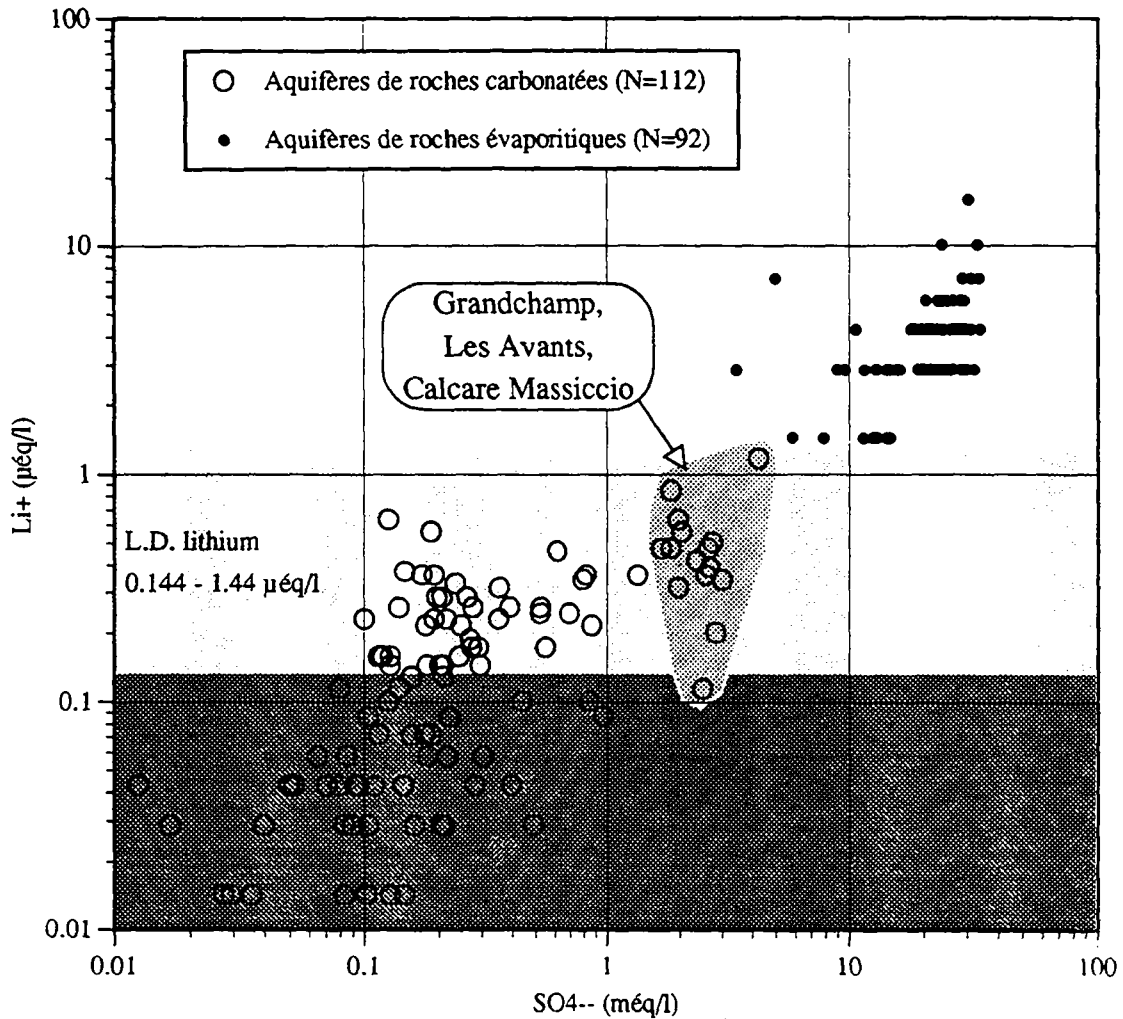


Figure 6.3. Relation Li^-/SO_4 dans les eaux souterraines des aquifères de roches carbonatées et évaporitiques. Les valeurs des aquifères évaporitiques sont tirées de MANDIA (1991). Pour le lithium la limite de détection (L.D.) est comprise entre 0.14 et 1.44 még/l.

Conclusion

En conclusion, les concentrations typiques du strontium, du lithium et des sulfates dans les aquifères carbonatés sont marquées dans le tableau 6.1. Des concentrations supérieures, accompagnées par une corrélation Sr/SO_4^{2-} et Li/SO_4^{2-} , indiquent la présence de roches évaporitiques dans l'aquifère.

Sr^{2+}	< 0.9 mg/l
Li^+	< 6 µg/l
SO_4^{2-}	< 50 mg/l

Tableau 6.1. Concentrations typiques du strontium, du lithium et des sulfates dans les aquifères carbonatés

7. SYNTHÈSE ; TYPOLOGIE DES EAUX SOUTERRAINES DES AQUIFÈRES CARBONATÉS

Parmi les 99 points d'échantillonnage des eaux de notre réseau d'observation ont été sélectionnés ceux qui étaient représentatifs des critères de classification définis dans le chapitre 2. Le tableau des critères (2.4.) déjà proposé dans ce chapitre est répété pour rappel ci-dessous.

pétrographie	milieu de dépôt	Type de bassin versant	type de source	domaine paléogéographique	âge
C	PI	Plateau	1	Europe	Eoc.-Paléoc.
CM	PE	Montagne	2	Afrique	Mésozoïque
D	PP		3.1		Dévonien
	B		3.2		

Tableau 2.5. Critères de classification des aquifères en roches carbonatées

Les points d'eau représentatifs (points de référence) sélectionnés sont en effet à considérer comme des cas réels qui représentent au mieux un seul critère ou deux critères de classification du tableau 2.4.

La méthode utilisée pour la recherche des marquages chimiques a été de comparer la concentration des éléments en solution dans les eaux des points de référence avec la médiane de l'ensemble de la base de données (soit 112 analyses). Pour effectuer cette recherche nous avons exclu du traitement les points qui présentent des problèmes de contamination externe à l'aquifère carbonaté (contamination anthropique ou géogène provenant d'une autre pétrographie).

En conclusion, le recours à cette méthode a permis de mettre en évidence le marquage chimique d'eaux provenant de régions différentes et d'aquifères de la même classe.

7.1. PÉTROGRAPHIE ET MILIEU DE DÉPÔT

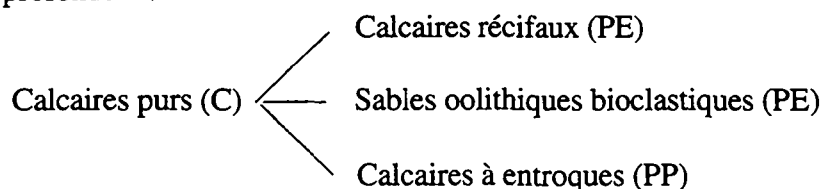
Comme nous l'avons déjà mentionné dans le chapitre 2, les critères de classification se superposent souvent. Par exemple, un milieu de dépôt de plate-forme externe PE ne correspond qu'aux classes C ou D. Dans notre réseau d'aquifères ces deux exemples existent : C-PE (par ex. Formazione della Terratta) et D-PE. (par ex. Dolomia Principale). Dans ces cas le critère géologique prédominant qui détermine la typologie des eaux est la pétrographie de la roche aquifère.

Les calcaires de bassin B sont toujours des calcaires impurs avec des composantes pélitiques plus ou moins importantes. Cette classe correspond donc à la classe pétrographique CM. Remarquons toutefois que la réciproque n'est pas toujours vraie : la classe CM peut se trouver sur une plate-forme (par exemple les roches du Kimmeridgien dans le Jura vaudois) et former la combinaison P-CM.

Les groupes de critères traités sont les suivants : C-PE, D-PE, CM-B.

7.1.1. Calcaires purs de plate-forme externe : C-PE

En général, les calcaires purs se trouvent dans deux milieux de dépôts : la plate forme externe et la plate-forme profonde¹⁴ :



Les exemples sélectionnés dans notre réseau d'aquifères sont des calcaires purs de plate-forme externe. Pour décrire cette combinaison ont été choisis l'aquifère de l'Urgonien de la chaîne Subalpine française (Massifs des Bauges et du Parmelan, région n° 3) qui est composé de sables oolithiques et bioclastiques, et les calcaires récifaux de la Formation de la Terratta dans la Montagna Grande (Apennins, région n° 12).

aquifères de référence	points de prélèvement d'eaux	nom et numéro de la région	composante à concentration anormale
Urgonien	FB3, FP1	Bauges et Parmelan, n° 3	I,
Formation de la Terratta	AA2, AA3, AA6, AA7	Apennins, n° 12	Cl,

Tableau 7.1. Points de prélèvement et marqueurs chimiques de la classe C-PE.

Un marquage très net des eaux de ces aquifères est donné par les concentrations très basses, inférieures à la médiane, pour les éléments majeurs, mineurs et trace (fig. 7.1.).

La plupart des éléments trace que l'on trouve dans les eaux des aquifères carbonatés (tous sous-types confondus) ne provient vraisemblablement pas de la dissolution de la calcite (composant essentiel des carbonates purs) mais dérive plutôt de l'interaction de l'eau avec des minéraux pélitiques, des sulfures, des sulfates, etc. Ces minéraux sont présents en quantité négligeable dans les carbonates récifaux et sont plus abondantes dans d'autres milieux, par exemple dans les calcaires de bassin.

La pauvreté de ces eaux en éléments trace s'explique également par le contexte hydrologique des aquifères dans les massifs de carbonates récifaux. Ce critère joue sûrement un rôle important dans les processus d'interaction des eaux avec la matrice rocheuse. En effet, les calcaires récifaux sont généralement massifs, de lithologie très compacte. La porosité primaire de la roche est inférieure à celle d'autres types de carbonates (voir par ex. les Dolomies, tableau 2.4.,

¹⁴ Equivalent du "middle shelf" des géologues américains (SCHOLLE et al., 1983).

BOEGLI, 1980). La circulation des eaux dans ces aquifères se fait essentiellement dans de larges fissures se caractérisant par une surface de contact entre l'eau et la roche limitée, ce qui défavorise l'interaction eau-roche.

La coexistence de tous ces facteurs réduit considérablement le volume du réservoir d'eau à écoulement lent (dans la porosité primaire et dans les petites fissures des blocs), qui favorise une étroite interaction eau-roche. Les eaux échantillonnées aux exutoires proviennent principalement d'un écoulement discontinu, pas forcément karstique, mais aussi d'un écoulement fissural, caractérisé par une faible interaction eau-roche.

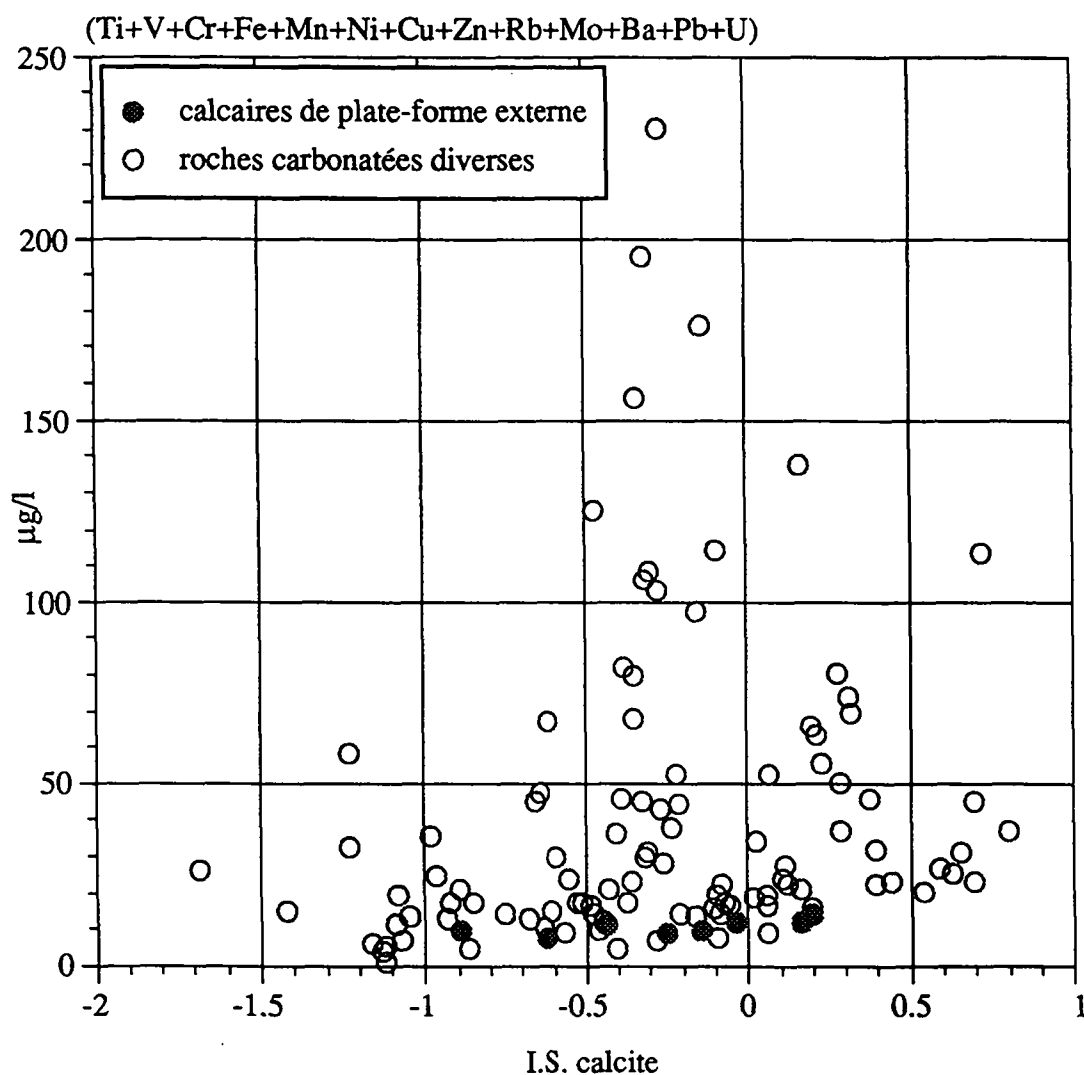


Figure 7.1. Relation entre la somme des métaux en solution et l'indice de saturation (IS) de la calcite dans les eaux souterraines. Les eaux des aquifères de référence de la classe C-PE (cercles noirs pleins) sont comparées à la série complète.

L'examen du graphique 7.1., qui compare la Σ métaux avec ISc, conduit à une considération d'ordre général, valable pour l'ensemble des eaux des aquifères carbonatés : les deux

paramètres représentés apparaissant en général indépendants, la seule tendance qui se dégage est la suivante : pour des états proches de la saturation avec la calcite (ISc environ 0) nous trouvons la plus grande variabilité des concentrations totales des métaux. Ensuite, pour des eaux sursaturées vis-à-vis de la calcite (IS > 0), la variabilité de la somme des métaux diminue. La précipitation de calcite "enlève" vraisemblablement les métaux de la solution. Les métaux peuvent précipiter avec la calcite (par précipitation de surface, FARLEY et al., 1985) ou sous forme de carbonates (par exemple NiCO₃, CuCO₃, PbCO₃, NORDSTROM et al., 1990).

Enfin, les anomalies en chlore et iode dans les eaux de la classe C-PE donnent lieu aux interprétations suivantes : la présence du Cl dans les Apennins est à relier aux apports marins plutôt qu'à une origine géogène (voir § 4.3.4.). Les valeurs élevées en iode (40-50 µg/l) dans les eaux de l'Urgonien sont d'origine incertaine, vraisemblablement liée à la partie organique contenue dans la roche (voir § 4.4.2.). Dans les eaux de la formation de la Terratta, les concentrations en iode sont inférieures à la médiane (teneurs comprises entre 15 et 25 µg/l). Cette incohérence entre les deux aquifères ne permet pas de lier cet élément aux aquifères dans les calcaires purs récifaux.

7.1.2. Calcaires dolomitiques de plate-forme externe : D-PE

Ce regroupement comprend six échantillons d'eau provenant de deux régions différentes et de trois aquifères différents : ce sont la Dolomia Principale et les dolomies du Sciliar dans les Dolomites et les dolomies de Suadolnit ĉe en Slovénie.

aquifères de référence	points de prélèvement d'eaux	nom et numéro de la région	composante à concentration anormale
Dolomia Principale	ID1, ID2, ID4, ID5	Dolomites, n° 7	Ca/Mg, U, Mo, I, Al
Sciliar	ID3	Dolomites, n° 7	Ca/Mg, U, Mo, I, Al
dolomies de Suadolnit ĉe	SB1, SB2	Slovénie, n° 9	Ca/Mg, U, Mo, I, Al, Ba, Mn, Zn, K, (Rb), (SO ₄)

Tableau 7.2. Points de prélèvement et marqueurs chimiques de la classe D-PE.

Les eaux de cette classe se distinguent des autres par un rapport Ca/Mg en méq/l proche de l'unité (compris entre 1 et 3) et par une bonne corrélation entre les deux éléments U et Mo (coefficient de 0.95). Les concentrations les plus élevées en U et Mo pour la série complète de 112 analyses se trouvent dans les eaux des aquifères dolomitiques. Toutefois les valeurs absolues des concentrations sont variables d'un échantillon à l'autre. Par ailleurs la valeur absolue de la concentration en Mg ne caractérise pas à elle seule l'aquifère dolomitique. Seule l'association des trois éléments (Mg, U, Mo) constitue le marqueur géogène de ce milieu géologique.

Dans les 3 lixiviats des roches de ces aquifères, les éléments Mo et U sont aussi présents, en concentrations variables d'un échantillon à l'autre. Cette indication laisse supposer que des minéralisations d'uranium et de molybdène (par exemple pechblende, molybdénite) sont

présentes dans la roche mais avec une répartition hétérogène. Les trois graphiques à barres du chapitre 4 montrent les relations entre Mg, U et Mo (fig. 4.11., 4.79., 4.80.).

Les éléments I et Al ont aussi des concentrations supérieures à la médiane dans les trois aquifères, mais ne constituent toutefois pas un marqueur. L'origine de l'iode ne peut pas être liée uniquement au facteur pétrographique D, puisque cet élément est aussi présent en forte quantité dans les aquifères de calcaires purs (voir l'Urgonien dans le massif des Bauges). L'aluminium présente aussi des anomalies élevées dans d'autres classes d'aquifères (par exemple le karst dalmatien situé à la limite de la Slovénie et de l'Italie, points IK). De plus, le comportement de l'aluminium est complexe car il est lié à la turbidité de l'eau. Une partie de cet élément se trouve probablement sous forme colloïdale.

7.1.3. Calcaires impurs à composante pélitique de bassin : CM-B

Dans cette classe sont comprises les séries de bassin composées de calcaires marneux (par exemple la Scaglia Rosata) et de calcaires purs avec intercalations de niveaux marneux (par exemple le Calcaire de Vigla dans la zone Ionienne en Grèce). Dans les deux cas l'interaction de la partie non carbonatée met en solution dans les eaux des associations d'éléments qui n'étaient pas présents dans les aquifères C.

Cette classe est représentée par 8 sources provenant de quatre aquifères situés dans deux régions différentes.

aquifères de référence	points de prélèvement d'eaux	région et son numéro	composante à concentration anormale
Calcaires de Vigla	GL1	Grèce, n° 10	Na, K, Cl, Al, Mn, Ni, Zn, Br, I, Pb
la Maiolica	IA1, IA2, IA9	Apennin, n° 11	TSD, Na, Ca, (Sr), HCO ₃ , Si, Cl, Li, B, Mn, Br, Ba
Scaglia Bianca et Rosata	IA3, IA4, IA5, IA8	Apennin, n° 11	Na, Sr, Si, Cl, B, Br, Ba

Tableau 7.3. Points de prélèvement et marqueurs chimiques de la classe CM-B.

Les eaux de cette classe d'aquifères sont en général riches en éléments dissous. La confrontation des compositions chimiques des eaux des quatre aquifères montre des valeurs toujours élevées en Si, Na, Cl et Br. Le B est présent en teneurs supérieures à la médiane seulement dans les deux aquifères des Apennins.

La présence de silicium en solution témoigne d'une dissolution des composants non carbonatés de la roche. Le Na provient essentiellement de la pluie (voir fig. 4.21. dans le chapitre 4). Une petite partie provient aussi de la composante pélitique de la roche.

L'association des éléments Na, Cl, Br indique une origine marine de ces éléments transportés par les vents sous forme d'aérosols et introduits dans l'aquifère par la pluie. Les trois aquifères sont proches de la mer et leur origine marine a déjà été mise en évidence en ce qui concerne la Grèce (fig. 4.21.).

En conclusion cette classe se distingue de celle des calcaires purs par la présence d'une plus grande variété d'éléments en solution. Son marquage est donné par des concentrations en Si supérieures à 8 mg de H₄SiO₄/l.

7.2. TYPE DE BASSIN VERSANT

Les aquifères dont le bassin versant est situé en région de plateau se distinguent nettement des aquifères dont le bassin versant se situe en région de montagne (voir la définition dans le chapitre 2). Pour mettre en évidence cette différence nous avons choisi les aquifères suivants :

Montagne : Diablerets (région n° 4, source D1), Dolomites (région n° 7, sources ID1, 2, 3, 4 et 5) Parmelan (région n° 3, source FP1).

Plateau : Jura tabulaire français (région n° 1, toutes les sources), grotte de Milandre (région n° 2, points d'eau J7-1, -2, -3), Plateau dalmate (région n° 9, points d'eau SD1, SC2, IK1, 2, 3, 4), Suadolnitĉe (région n° 9, sources SB1, 2).

Selon le type de bassin versant, les facteurs altitude et présence de sol sont très différents. Or ces deux facteurs agissent sur l'acquisition de la composition chimique des eaux dans l'aquifère. Les eaux se distinguent dans ce cas par les caractéristiques isotopiques (carbone 13) et chimiques suivantes :

1. les eaux souterraines des aquifères qui ont un bassin versant en plateau sont appauvries en isotope lourd ($\delta^{13}\text{C}$ inférieur à -7 ‰ vs PDB). Dans les systèmes de montagne les teneurs en ^{13}C varient entre -7 et 0 ‰. En général la teneur en ^{13}C est influencée par la végétation et par les sols qui couvrent les bassins versants (voir § 4.97 $\delta^{13}\text{C}$).
2. la minéralisation totale (TSD) est moins élevée dans les bassins versants de montagne que dans les bassins de plateau. Elle est en général plus élevée dans des systèmes alimentés à basse altitude à cause de la plus grande pression partielle de CO₂ (pCO₂) des eaux qui s'infiltrent. Dans ce cas la pCO₂ est influencée par la présence des sols où se développent l'activité biologique et la respiration des plantes. La figure 7.2. ci-dessous montre la variation du TSD avec l'indice de saturation de la calcite (ISc). Dans ce graphique la corrélation du TSD avec ISc est essentiellement déterminée par la dissolution de la calcite. De plus les deux paramètres montrent les valeurs les plus faibles à basse altitude (partie de gauche du graphique) et le TSD atteint les valeurs les plus fortes dans des états proches de l'équilibre de l'eau avec la calcite (ISc environ entre 0 et 0.5). Cette situation s'explique principalement par les variations de la pCO₂ avec l'altitude dans l'eau qui s'infiltré. Toutefois, pour expliquer la faible minéralisation constatée dans les eaux des sources des bassins versants de haute altitude, il faut également tenir compte du fait qu'au moment de l'échantillonnage (qui a eu lieu en été), ces sources recevaient probablement une alimentation par la fonte des neiges, et par conséquent n'étaient pas forcément à l'étiage.

Dans ces conditions la minéralisation totale n'était pas à son maximum annuel, comme c'était le cas pour les sources dont le bassin versant est situé à basse altitude.

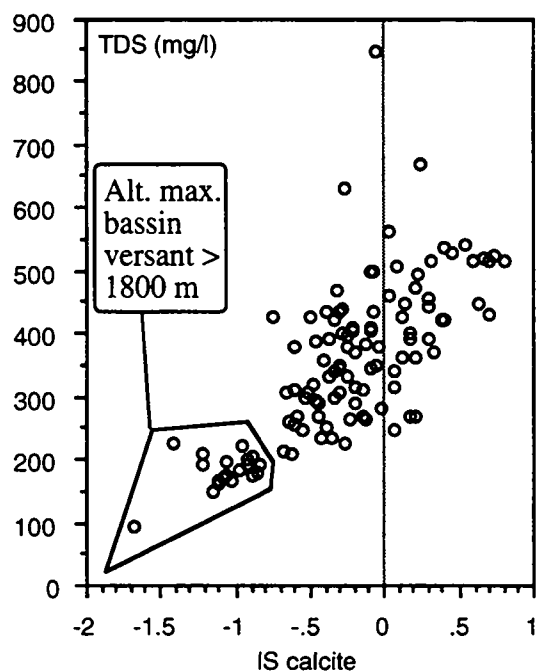


Figure 7.2. Relation entre l'indice de saturation (IS) de la calcite et la minéralisation totale (TSD) dans les eaux souterraines.

3. l'indice de saturation de la calcite (ISc) montre que les eaux souterraines sont proches de l'équilibre ou sursaturées vis-à-vis de la calcite dans les karsts à bassin versant de plateau et sous-saturées dans les karsts de montagne. En effet, ce paramètre montre une corrélation inverse avec l'altitude maximale des bassins versants des points de prélèvement (fig. 7.3.). Ce phénomène est donc dû à une moindre agressivité des eaux qui s'infiltrent en altitude où l'absence de sols impose une pCO_2 égale à celle de l'atmosphère (APPELO & POSTMA, 1993). Il favorise vraisemblablement une dissolution (et donc un développement de la karstification) dans les aquifères de montagne et provoque une précipitation de calcite (et donc une diminution de la perméabilité) dans les aquifères de plateau.

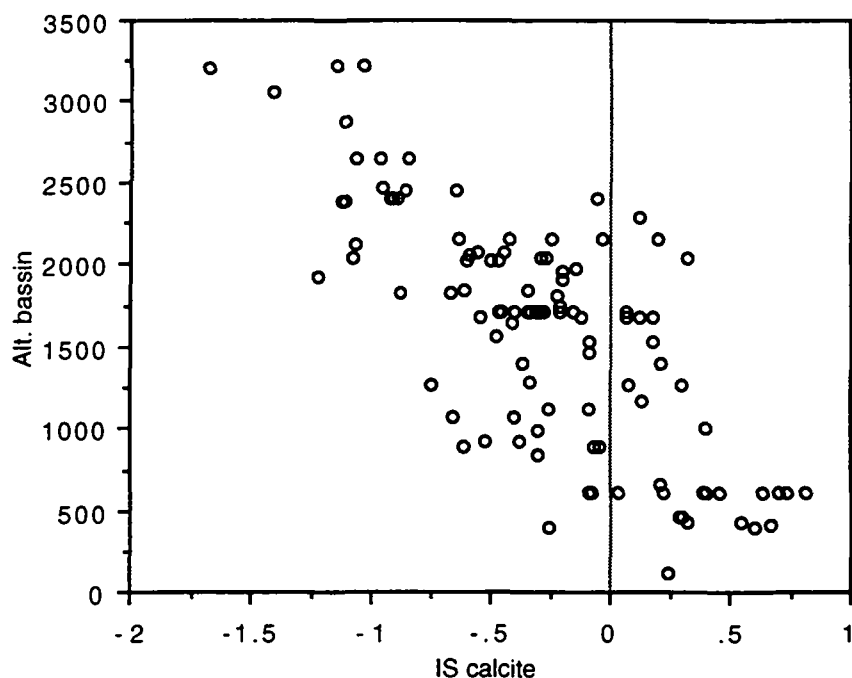


Figure 7.3. Relation entre l'indice de saturation (IS) de la calcite dans les eaux souterraines et l'altitude maximale des bassins versants.

7.3. TYPE DE SOURCES

Nous n'avons pas pu mettre en évidence un marquage chimique des eaux lié aux différents types de sources¹⁵. La composition chimique de l'eau à l'émergence est en effet contrôlée par les autres caractéristiques principales de l'aquifère, tels que la pétrographie, le milieu de dépôt, le bassin versant et le type d'écoulement. C'est donc par ces critères que nous avons défini la typologie des eaux. Nous avons par contre bien souvent constaté l'influence du type d'écoulement sur la composition isotopique des eaux dans les systèmes karstiques. C'est pourquoi cet aspect est abordé de manière plus détaillée dans le paragraphe suivant.

7.3.1. Double porosité du karst : écoulement lent, écoulement rapide

Les analyses du carbone 13 dans les eaux du système karstique de Tanneben (Autriche) ont permis de mettre en évidence des différences isotopiques entre les eaux de surface, les eaux à écoulement lent de la zone non saturée et les eaux à écoulement rapide des conduits karstiques. Les aspects géologiques, hydrogéologiques et hydrochimiques de ce karst sont décrits par BEHRENS et al. (1992).

¹⁵ Selon la classification donnée dans le chapitre 2, nous distinguons les sources intra-massif (1), de contact (2), de débordement (3.1) et artésienne (3.2) (voir figure 2.4).

L'eau a été prélevée en 4 points différents (voir § 5.6. et fig. 7.4.) :

1. dans le ruisseau Lurbach (AT1), en surface, qui représente la recharge ponctuelle du système.
2. dans la source de Laurin (AT4), située à l'intérieur du réseau karstique, et liée à la vidange des petites fissures des blocs de la zone non saturée;
3. dans un drain du réseau karstique de la zone non saturée (Schmelzbach, AT3);
4. à l'exutoire du système karstique (source de Hammerbach, AT2) pour avoir un échantillon d'eau de la zone noyée.

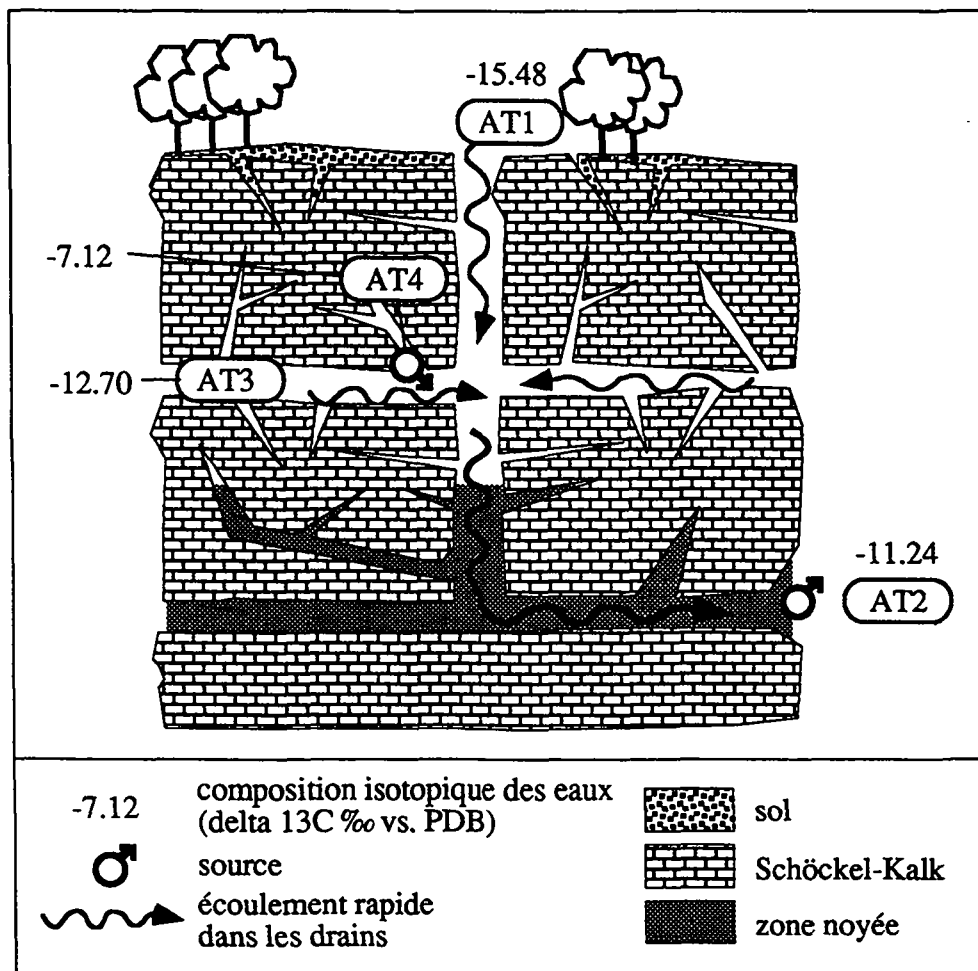


Figure 7.4. Coupe schématique du système karstique de Tanneben et teneurs en ^{13}C des eaux. Le schéma est rédigé sur la base des connaissances hydrogéologiques tirées de BEHRENS et al, 1992.

La teneur de ^{13}C la plus positive ($\delta^{13}\text{C} = -7.12 \text{ ‰}$) se trouve dans la source Laurin. La plus négative (-15.48 ‰) dans les eaux de surface du Lurbach. Les eaux des points AT2 et AT3 se trouvent entre les deux valeurs précédentes.

Les teneurs isotopiques indiquent des alimentations différentes des trois points (voir § 4.6. pour la théorie). L'alimentation de la zone noyée (source AT2) est un mélange des eaux à circuit rapide provenant de la surface ($\delta^{13}\text{C} = -15.48 \text{ ‰}$) et des eaux provenant de l'écoulement lent dans les petites fissures de la zone non saturée ($\delta^{13}\text{C} = -7.12 \text{ ‰}$).

L'eau de la zone noyée (point AT2) montre des teneurs en ^{13}C plus positives que la valeur mesurée dans le drain de la ZNS (point AT3). Cela s'explique par le fait que l'échantillonnage a été effectué en période de basses eaux. Dans un tel moment, la zone noyée est en grande partie alimentée par la vidange des fissures et la porosité primaire de la roche. Comme nous l'avons vu pour le point AT4, ces eaux ont une signature riche en isotope lourd. Par contre, le drain de Schmelzbach (point AT3) est alimenté par les blocs, mais aussi en partie par les pertes de Eisgrube et Katzenloch (et cela pendant toute l'année, y compris la saison des basses eaux).

En conclusion, cet exemple illustre l'application de l'étude de l'isotope carbone 13 à la compréhension du type d'alimentation d'un système karstique. Les résultats obtenus par la méthode isotopique décrite plus haut sont en accord avec les connaissances déjà acquises par les chercheurs du centre de recherche Joanneum de Graz sur le karst de Tanneben (BEHRENS, 1992).

Dans le futur, il faudra vérifier la validité de cette méthode dans d'autres conditions hydrodynamiques de l'aquifère et dans d'autres types de karsts. Il serait intéressant de vérifier l'applicabilité de cette méthode aux karsts de haute montagne, où l'influence de la végétation sur la teneur en ^{13}C des eaux d'infiltration est moins marquée.

7.4. AGE ET DOMAINE PALÉOGÉOGRAPHIQUE

Les critères d'âge et du domaine paléogéographique ne font pas ressortir une distinction de typologie géochimique des eaux dans notre réseau d'observation. En effet la typologie des aquifères carbonatés est plus évidente en utilisant les critères de classification à l'échelle du massif, tels que la pétrographie, le milieu de dépôt ou le type de système d'écoulement.

En effet, les deux critères âge et domaine paléogéographique sont à l'origine de variations chimiques des sédiments très étendues dans l'espace (domaine paléogéographique) et dans le temps (âge). Celles-ci sont liées aux changements paléoclimatiques, au régime tectonique, à l'activité volcanique du globe, etc. La composition chimique des carbonates dans la chaîne alpine est donc réglée par un ensemble de facteurs qui agissent à différentes échelles et il ne nous a pas été possible, par exemple, de mettre en évidence des anomalies liées à un étage stratigraphique.

En conclusion l'essentiel de la variabilité des concentrations dans les eaux est dû aux autres critères (pétrographie ou type de karst notamment). S'y superpose une variabilité très vaste (par exemple domaine africain et européen) qui, pour être mise en évidence, nécessiterait davantage de points de prélèvement et une étude géochimique des roches plus systématique.

7.5. INFLUENCES D'AUTRES PÉTROGRAPHIES

Le chimisme des eaux souterraines des massifs calcaires du domaine alpin est souvent influencé par d'autres pétrographies que le calcaire. Nous avons peu étudié l'influence des roches évaporitiques, souvent situées à la base des séries mésozoïques (surtout dans le Trias), du silex, contenu dans les calcaires siliceux ou les grès, ainsi que des dépôts quaternaires (d'origine locale).

7.5.1. Roches évaporitiques

Les influences chimiques les plus marquées sur les eaux souterraines des aquifères carbonatés sont certainement exercées par les roches évaporitiques. Les trois aquifères qui montrent une influence des roches évaporitiques sont ceux de Grandchamp et des Avants dans les Préalpes romandes et celui du Calcare Massiccio et Corniola dans les Apennins.

aquifères de référence	points de prélèvement d'eaux	région et son numéro	composante à concentration anormale
Les Avants	A1 (série de 3 échantillons)	Alpes suisses, n° 4	SO ₄ , Mg, Sr, Si, Ba, Li, B, Cu
Grandchamp	GR1 (série de 3 échantillons)	Alpes suisses, n° 4	SO ₄ , Mg, Sr, Si, Li, B
Calcare Massiccio et Corniola	IA6, 7, 10, 11, 12, 15	Apennin, n° 11	SO ₄ , Mg, Sr, Li, Ni, Fe, U

Tableau 7.4. *Points de prélèvement et marqueurs chimiques des influences des roches évaporitiques sur la composition chimique des eaux souterraines.*

Dans les trois cas il existe une corrélation très marquée des valeurs élevées en SO₄, Mg, Sr, Li et B. L'association des sulfates avec le strontium dans les aquifères évaporitiques a déjà été mise en évidence par MANDIA (1991). Le même auteur décrit des teneurs élevées en Mg dans les eaux séléniteuses et une corrélation entre Li et B.

Dans le chapitre 6, nous avons déjà mis en évidence l'influence de la mise en solution des roches évaporitiques sur la concentration du strontium dans les eaux souterraines. Les teneurs en strontium typiques des aquifères carbonatés sont toujours inférieures à 0.6 mg/l. Les concentrations plus élevées doivent être liées à une dissolution de minéraux évaporitiques.

Il est aussi possible d'attribuer l'origine du lithium aux roches évaporitiques, pour des concentrations dans les eaux supérieures à 5 µg/l. La limite de détection de la méthode HR-ICP-MS (limite entre 1 et 10 µg/l), qui rend problématique l'analyse de cet élément, ne permet pas de donner des valeurs exactes. Il apparaît toutefois clairement que le lithium montre une tendance à être plus concentré dans les eaux des aquifères évaporitiques (10-100 µg/l) et que les concentrations typiques des aquifères carbonatés sont inférieures à 2 ou 3 µg/l (voir § 4.4.3.).

7.5.2. Calcaires à silex et grès

Deux exemples de ce type sont les aquifères du Calcare Selcifero lombardo dans le Monte Generoso et l'exutoire Beatushöhlen alimenté par le Schrattenkalk et les grès du Hohgant dans l'Helvétique. Dans le Monte Generoso l'aquifère est karstique (CANTONE TICINO, 1990) et les minéraux non carbonatés sont constitués essentiellement de silex (CAVALLI & BIANCHI-DEMICHELI, 1982). L'aquifère du Beatushöhlen se développe vraisemblablement dans le Schrattenkalk (calcaires purs de plate-forme, Urgonien) et le plancher de base est constitué par les couches de Drusberg (marnes du Crétacé inférieur) (BITTERLI, 1988). La circulation souterraine dans cet aquifère est influencée par la faille de Hohgant-Sundlauenen qui met en contact le Schrattenkalk et les grès du Hohgant.

Dans les deux cas, les eaux montrent des compositions chimiques comparables à la médiane des aquifères en calcaires purs (C). Le silicium dissous montre des teneurs faiblement élevées, variant entre 5 et 15 mg/l de H₄SiO₄. Du point de vue géochimique, aucune différence ne ressort clairement. La silice contenue dans la roche n'a vraisemblablement pas eu le temps de se dissoudre, d'une part à cause de sa faible réactivité dans l'eau, d'autre part à cause du contexte hydrogéologique. En effet, les deux aquifères choisis sont franchement karstiques, et les sources échantillonnées sont alimentées par des drains à gros diamètre (Beatushöhlen, sorgente Bossi, Buco della Sovaglia, Paolaccio, Ca' del Fere). Dans ces conditions l'interaction eau-roche n'est pas favorisée.

7.5.3. Sédiments quaternaires

Notre réseau de points d'eau inclut 5 sources alimentées par un karst et situées dans des terrains quaternaires, afin de vérifier s'il existe un marquage des eaux par les dépôts récents.

Les sources de ce type sont la Fontaine de la Rave (FB1), le Plan d'eau du Châtelard (FB2), la source de la Romaine (FS5), la source Oppia (IK4) et la source Capo d'acqua Tasso (AA1). Les dépôts quaternaires des points FS5, IK4 et AA1 sont d'origine locale. Les deux sources FB1 et FB2 sont situées dans le fluvio-glaciaire de la plaine d'Ecole - La Compôte, dont l'origine est discutée. Une partie des sédiments est sûrement interne au massif des Bauges, toutefois la présence de matériaux glaciaires provenant de l'intérieur des Alpes n'est pas à exclure (NICLOUD, 1973).

Les eaux de ces 5 sources se marquent par des teneurs plus élevées que la médiane en Cr, Fe et Mn. Les teneurs en K, Rb et Ti sont également un peu plus élevées, mais le marquage est moins net. Cette association d'éléments montre une influence des argiles et des minéraux silicatés (feldspaths, micas) présents dans les terrains quaternaires. Le Fe et le Mn sont parmi les éléments les plus abondants dans les carbonates (1100 ppm de Mn, 3800 ppm de Fe en moyenne, TUREKIAN & WEDEPOHL, 1961) et témoignent d'une altération de la roche. La présence de ces éléments en quantité élevées est surtout liée au type d'écoulement qui se produit dans les dépôts meubles, milieu poreux qui constitue une surface de contact eau-roche importante, favorise une vitesse d'écoulement faible et partant la mise en solution de la matrice.

Ces cinq sources représentent donc un groupe à part, qui montre une forte influence des dépôts quaternaires. Une telle influence ne se retrouve pas dans les autres sources du réseau, même

dans les cas où des sédiments quaternaires couvrent en partie le bassin versant. En effet les teneurs en Cr, Fe et Mn des eaux souterraines n'ont pas permis de distinguer des aquifères plus influencés par les dépôts récents que d'autres. Il faut rappeler que dans le choix de départ, les aquifères avec un bassin versant à couverture morainique ou fluvio-glaciaire importante ont été écartés.

L'influence de ces sédiments reste toutefois un aspect qui mériterait des études spécifiques, sur des sites appropriés. Les paramètres suivants doivent être considérés :

- la répartition des terrains quaternaires dans le bassin versant (cartographie);
- la pétrographie des sédiments (provenance du sédiment, quantité et type d'argiles);
- les variations de perméabilité dans les terrains quaternaires (par ex. moraine frontale en haute montagne ou cône de déjection de fond de vallée).

7.6. RÉSUMÉ DES MARQUAGES CHIMIQUES

Certaines substances chimiques et l'isotope carbone 13 permettent de caractériser des groupes d'aquifères constitués sur la base de critères géologiques (pétrographie et milieu de dépôt), géographiques (type de bassin versant) et hydrogéologiques (type d'alimentation).

<i>pétrographie et milieu de dépôt</i>	<i>influence d'autres pétrographies</i>	<i>marquage</i>
C-PE		teneurs très basses en éléments traces
D-PE		Mg, U, Mo
CM-B		Si, présence d'une plus grande variété d'éléments en solution par rapport à la classe C
	roches évaporitiques	SO ₄ , Mg, Sr, B,(Zn), ((Li))
	Quaternaire	Cr, Fe, Mn, (K), (Rb), (Ti)

Tableau 7.5. Associations d'éléments qui marquent la composition chimique des eaux des aquifères classifiés selon les critères géologiques. () : marquage moins net que les autres; (()) : concentration peu supérieure à la limite de détection, marquage indicatif.

En général les caractéristiques qui influencent le plus la composition chimique des eaux des aquifères carbonatés sont la pétrographie, notamment la présence de niveaux marneux, la porosité primaire de la roche et le type de bassin versant.

Les différences de climat ne jouent pas un rôle important dans cette variabilité spatiale à laquelle a été consacrée la présente recherche.

Il existe des éléments qui se sont révélés des marqueurs géogènes de certains aquifères, mais que ne figurent pas dans les tableaux 7.5. et 7.6. Ces éléments ne sont vraisemblablement pas typiques de l'un des critères de classification cités, mais semblent être plutôt liés à d'autres facteurs géologiques. Ce sont l'iode, le baryum et le vanadium.

Type de bassin versant	Type d'écoulement	aquifères de référence	marqueurs
Montagne		Diablerets D1, Dolomites, Parmelan	ISc < 0 $\delta^{13}C < -7 \text{ ‰}$
Plateau		Jura française, grotte de Milandre, Plateau dalmate, Suadolnit ěe	ISc autour de 0, TSD élevée, $\delta^{13}C < -10 \text{ ‰}$
	écoulement lent	Tanneben B.V. à moyenne altitude, abondance de sols	$\delta^{13}C = -7.5 \text{ ‰}$
	écoulement rapide	Tanneben B.V. à moyenne altitude, abondance de sols	$-11 < \delta^{13}C < -13 \text{ ‰}$

Tableau 7.6. Marquages chimiques et isotopique du contexte hydrologique des aquifères.

L'iode est le seul élément trace qui montre une concentration médiane plus élevée dans les eaux des aquifères carbonatés que dans les autres types d'aquifères du réseau AQUITYP. Il constitue donc un traceur de ce type d'aquifère. La mesure du pour-cent de saturation en oxygène dans les eaux souterraines montre que les eaux moins oxygénées sont les plus riches en iode. Ceci nous a permis de formuler l'hypothèse que l'iode provient de l'oxydation du kérogène présent dans les roches carbonatées (voir § 4.4.2.).

Le baryum s'est révélé un marqueur des eaux des aquifères de la Maiolica et de la Scaglia dans l'Apennin (région n° 11). Dans ces cas les lixiviats ont également prouvé une forte présence de baryum dans la roche. Dans l'aquifère du Malm des Préalpes romandes (source de Grandchamp), la teneur en Ba est anormale et permet de le distinguer des eaux de l'aquifère du Lias (source des Avants) sur cette base.

L'origine de cet élément dans les sédiments marins de mer ouverte semble être en relation avec l'activité géothermale dans les bassins de sédimentation (voir § 4.4.1.). Dans les applications futures il faudra considérer cet élément comme un des plus intéressants dans les aquifères composés de carbonates de bassin.

Rappelons également que l'étude de l'influence des sulfates sur la mobilité du baryum dans les eaux souterraines a montré que cet élément est très mobile en milieu carbonaté, et que le facteur limitant sa mobilité est la précipitation de barytine. Ce comportement est montré clairement dans la figure 6.1. En effet, la barytine se trouve souvent comme précipité secondaire dans les diaclases des zones tectonisées (HESSKE, 1995 et § 4.4.1. dans cette thèse).

Le vanadium s'est révélé être un marqueur géogène de l'aquifère du Malm dans le Jura vaudois et de celui du Crétacé dans la région de Trieste. Les teneurs en vanadium des eaux du Jura sont comprises entre 0.4 et 0.8 µg/l et en Italie entre 1.2 et 1.4 µg/l (voir § 4.4.7). L'origine du vanadium dans ces deux cas est différente. Dans le Jura vaudois, il est vraisemblablement lié aux niveaux marneux des calcaires du Portlandien inférieur, alors que dans la région de Trieste, il est plutôt lié à des sédiments carbonatés déposés en milieu réducteur de plate-forme interne (Calcari bituminosi du Paléocène).

CONCLUSION

Les travaux de recherches menés dans le cadre de cette étude sur les aquifères de la chaîne alpine ont atteint les objectifs qui avaient été fixés.

La mise en place d'un vaste réseau d'observation de ce type d'aquifères a fourni une base de données de 112 analyses des concentrations pour 33 composants chimiques des eaux souterraines en période de basses eaux.

La même méthode d'analyse à très bas seuil a été utilisée sur les eaux souterraines provenant d'une grande région géographique, comprenant de nombreux réservoirs karstiques européens.

L'analyse chimique de ces eaux a permis d'élargir les connaissances sur l'hétérogénéité des compositions chimiques des eaux souterraines en aquifères carbonatés. Les données produites constituent actuellement une base de comparaison des teneurs chimiques naturelles des eaux dans ce type d'aquifères.

L'interprétation des analyses chimiques des éléments en traces présents a mis en évidence des marqueurs de caractéristiques géologiques et hydrogéologiques des aquifères carbonatés (par ex. le I, le V, le Ba, l'U et le Mo).

Les tests de mise en solution de roches en laboratoire ont contribué à préciser l'origine des composants majeurs et en traces observés dans les eaux souterraines.

Les analyses isotopiques du carbone 13 des eaux souterraines ont fourni des indications sur l'influence de la végétation dans les bassins versants, et sur le type de circulation dans les aquifères carbonatés.

Cette recherche a également contribué à élargir la zone géographique d'investigation du projet AQUITYP. De plus, l'intégration des résultats produits dans ce travail à la banque de données du projet, a permis de mettre en évidence des marquages chimiques des aquifères mixtes, composés des types d'aquifères de roches karstifiables carbonatées et de roches karstifiables évaporitiques.

Cette recherche a également soulevé des problèmes qui méritent d'être étudiés ultérieurement dans le cadre de projets spécifiques, comme par exemple l'utilisation des Lanthanides dans l'étude de typologie hydrochimique des eaux souterraines ou le transport sous forme colloïdale des métaux lourds dans les eaux souterraines.

BIBLIOGRAPHIE

- A.S.M.A. (Annalen der Schweieischen meteorologischen Anstalt), 1974/1986. Schweizerische meteorologische Anstalt Zürich / Annuaire météorologique de la Suisse, Zurich.
- APPELO, C.A.J. & POSTMA, D., 1993. *Geochemistry, Groundwater and Pollution*. A.A. Balkema, Rotterdam, 536 pp.
- APPELO, C.A.J., BEEKMAN, H.E., OOSTERBAAN, W.A., 1984. Hydrochemistry of springs from dolomite reef in southern Alps of northern Italy. *IAHS Pub.* 150, p. 125-138.
- AQUATER S.p.A., 1992. *Risorse idriche nella dorsale Monte Catria - Monte Nerone, rapport interne inédit*.
- ARRÀ, A., CREMA, G.C., DEMATTEIS, A., PAMBIANCHI, G., PUCCIARELLI, R., 1994. *Idrogeologia della dorsale Mt. Catria-Mt. Acuto. Rencontre Internationale des Jeunes Chercheurs en Géologie de l'Ingénieur*, Lausanne, 1, p. 5-10.
- ATTEIA, O., 1992. *Rôle du sol dans le transfert des éléments traces en solution - application à l'étude de quelques écosystèmes d'altitude. Thèse No 1031, EPFL, Lausanne*.
- AUBERT, D., BADOUX, H., LAVANCHY, Y., 1979. *La carte structurale et les sources du Jura vaudois. Bull. Soc. vaudoise Sci. Nat., n° 356, Vol. 74, Fasc. 4, p. 333-343*.
- BAAS BECKING, L.G.M., KAPLAN, I.R., MOORE, D., 1960. *Limits of the Natural Environment In Terms of pH and Oxidation-Reduction Potentials. Journ. of Geology, 68, 3, p. 243-284*.
- BADOUX, H., 1965. *Atlas géologique de la Suisse, feuille 1264 Montreux. Commission géologique Suisse*.
- BADOUX, H. & GABUS, J.-H., 1991. *Atlas géologique de la Suisse, feuille 1285 Les Diablerets (2eme édition), Notice explicative*.
- BAKALOWICZ, M., 1974. *Géochimie des eaux d'aquifères karstiques, 1. Relation entre minéralisation et conductivité. Ann. Spéléol. 29, 2, p. 167-173*.
- BAKALOWICZ, M., 1979. *Contribution de la géochimie des eaux à la connaissance de l'aquifère karstique et de la karstification. Thèse de doctorat d'Etat, Univ. P. et M. Curie, Paris, 269 pp*.
- BAKALOWICZ, M., 1980. *Un précieux informateur hydrogéologique: le système chimique CO₂-H₂O-Carbonate. Dans Cristallisation déformation dissolution des carbonates, 17-18 novembre 1980, Bordeaux, GESC, p. 11-24*.
- BALDERER, W., 1990. *Hydrogeologische Charakterisierung der Grundwasservorkommen innerhalb der Molasse der Nordostschweiz aufgrund von hydrochemischen und Isotopenuntersuchungen. Steir. Beitr. z. Hydrogeologie, 41, p. 35-104*.
- BALL, J.W. & NORDSTROM, D.K., 1991. *User's Manual for WATEQ4F, with Revised Thermodynamic Data Base and Test Cases for Calculating Speciation of Major, Trace, and Redox Elements in Natural Waters. U.S. Geological Survey, Open-File Report 91-183, Menlo Park, California*.

BIBLIOGRAPHIE

- BASABE, P., 1992. Typologie des eaux souterraines du Flysch de la nappe tectonique du Niesen (Préalpes suisses). Thèse No 1073, EPFL, Lausanne
- BATHURST, R.G.C., 1975. Carbonate Sediments and their Diagenesis. *Developments in Sedimentology* 12, 2nd edition, Elsevier, 658 pp.
- BECKER, V.J., BENNETT, J.H., MANUEL, O.K., 1972. Iodine and uranium in sedimentary rocks. *Chem. Geol.* 9, 133.
- BEHRENS, H., BENISCHKE, R., BRICELJ, M., HARUM, T., KÄSS, W., KOSI, G., LEDITSKY, H.P., LEIBUNDGUT, C., MALOSZEWSKI, P., MAURIN, V., RAJNER, V., RANK, D., REICHERT, B., STADLER, H., STICHLER, W., TRIMBORN, P., ZOJER, H., ZUPAN, M., 1992. Investigation with Natural and Artificial Tracers in the Karst Aquifer of the Lurbach System (Peggau-Tanneben-Semriach, Austria). *Steir. Beitr. z. Hydrogeologie*, 43, p. 9-158.
- BELLUCCI, F., GIULIVO, I., PELELLA, L., SANTO, A., 1991. Carsismo ed idrogeologia del settore centrale dei Monti Alburni (Campania). *Geologia Tecnica*, 3, p. 5-12.
- BENSIMON, M., LOOSER, M.O., PARRIAUX, A., REED, N., 1993. Characterisation of groundwater and polluted water by ultra trace element analysis, using High resolution plasma source mass spectrometry (HR-ICP-MS). 173ème assemblée annuelle de l'Ac. Suisse des Sciences Nat. , *Eclogae geol. Helv.* 87/2, p. 325-334.
- BENSIMON, M., GABUS, J.H., PARRIAUX, A., 1991. Characterization of natural waters using trace elements analysis obtained in a plasma source mass spectrometer. *J. Trace Microprobe Techn.* 9(2&3), p. 81-93.
- BENSIMON, M. & PARRIAUX, A., 1990. Application of inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) to the determination of trace elements in water resources. *Memoires of the XXIIInd Congress of IAH*, EPFL, Lausanne, 1990, Part 1, p. 314-319.
- BERNOULLI, D., 1964. Zur Geologie des Monte Generoso. *Mat. pour la Carte Géol. de la Suisse*, NF118, 134 pp.
- BIANCHETTI, G., 1993. Hydrogéologie et géothermie des venues d'eau du tunnel du Rawyl (Valais, Suisse). *Bull. CHYN*, 12, numero spécial: circulations profondes et ressources géothermiques du Valais, Suisse, p. 87-109.
- BIANCHI-DEMICHELI, F., 1991. Il carsismo dell'alta valle della Breggia (Bacino del Monte Generoso: Italia e Svizzera). *Actes du 9eme Congrès National de la SSS*, p. 149-154.
- BITTERLI, T., 1988. Das Karstsystem Sieben Hengste-Hohgant-Schrattenfluh. *Stalactite*, 1-2/88, p. 10-22.
- BITTERLI, T., FUNCKEN, L., JEANNIN, P.-Y., 1991. Le Bärenschaft : un vieux rêve de 950 mètres de profondeur. *Stalactite*, 2/91, p. 71-92.
- BLANC, P. 1990. Sources de Grandchamp, "Sources de Repremier et du Confin du Renard". Etude hydrogéologique pour la délimitation des zones de protection, Bureau P.Blanc. Archives du SEVM.
- BLANC, P. 1990. Sources des Avants, "Petite et Grande Source des Avants et Source de la Carrière". Etude hydrogéologique pour la délimitation des zones de protection, Bureau P.Blanc. Archives du SEVM.

- BODEK, I., LYMAN, W., REEHL, W.F., ROSENBLATT, D.H., 1988. Environmental Inorganic Chemistry - Properties, Processes, and Estimation Methods. Pergamon Press, NY.
- BÖGLI, A., 1980. Karst hydrology and physical speleology. Transl. June C. Schmid, Springer Verlag, Berlin; 284 pp.
- BONI, C., BONO, P., CAPELLI, G., 1986. Schema idrogeologico dell'Italia centrale. Mem. Soc. Geol. It., 35, p. 991-1012.
- BOSELLINI, A., 1989. La storia geologica delle Dolomiti. Edizioni Dolomiti, Lema di Maniago (PN).
- BOSTROM, K., 1969. The Origin of Aluminium-poor Ferromanganoan Sediments in Areas of High Heat Flow on the East Pacific Rise. Marine Geology, 1, p. 427-447.
- BOURG, A.C.M., 1988. Metals in Aquatic and Terrestrial Systems : Sorption, Speciation, and Mobilisation. In Chemistry and Biology of Solid Waste. W. Salomons and U. Förstner Editors., Springer-Verlag, p. 3-32.
- BROOKINS, D.G., 1988. Eh-pH Diagrams for Geochemistry. Springer-Verlag Berlin, 176 pp.
- BURGER, A., 1983. Prospection et captage des eaux souterraines des roches carbonatées du Jura. Gaz-Eaux-Eaux usées, 9, p. 533-583.
- CALAMITA, F., CELLO, G., INVERNIZZI, C., PALTRINIERI, W., 1990. Stile strutturale e cronologia della deformazione lungo la traversa M. S. Vicino-Polverigi (Appennino Marchigiano esterno). Studi geologici camerti, volume speciale, p. 69-86.
- CANTONE TICINO, 1990. Monte Generoso. Studio multidisciplinare: geologia tettonica e geofisica, carsismo, idrologia, idrogeologia, chimismo isotopi e multiracciamiento; Quad. di geol. e geof. appl. 3, Cantone Ticino, Dip. Econ. Pubbl., Ist. Geol. Cant., Bellinzona, 89 pp.
- CAPRON, B., 1983. Dissolution d'un lit de cristaux de calcite naturelle soumis a une charge. Thèse de doctorat Inst. Nat. Sc. Appl. Toulouse, 159 pp.
- CASTANY, G., 1982. Principes et méthodes de l'hydrogéologie. Dunod Uni., Paris, 243 pp.
- CASTANY, G. & MARGAT, J., 1977. Dictionnaire française d'hydrogéologie. B.R.G.M., Orléans, 249 pp.
- CASTIGLIONI, B., 1931. Il gruppo della Civetta (Alpi Dolomitiche). Mem. Ist. Geol. Univ. Padova, 9, Padova, 87 pp.
- CAUER, H., 1930. Über das Vorkommen von Jod in Gesteinen, Erden und Wässern und seine Beziehung zum Kropf. J. Landwirtschaft 77, 251.
- CAVALLI, I. & BIANCHI-DEMICHELI, F., 1982. Il carsismo del selcifero lombardo del M.te Generoso. Stalactite 32, 2, p. 93-102.
- CEC, 1980. Radioactive effluents from nuclear power stations and nuclear fuel reprocessing plants in the European Community. Discharge Data 1974-1978, Radiological aspects, Commission of the European Communities, DOC V/41161/80-EN.
- CELICO, P., 1983. Idrogeologia dei massicci carbonatici, delle piane quaternarie e delle aree vulcaniche dell'Italia centro-meridionale (Marche e Lazio meridionali, Abruzzo, Molise e Campania). Quaderni della Cassa per il Mezzogiorno, 4/2, 225 pp.

BIBLIOGRAPHIE

- CELICO, P., 1986. Prospezioni idrogeologiche. Vol 1, Liguori Ed., Napoli, 735 pp.
- CENTAMORE, E., IDROTECNECO, VALLETTA, M., 1976. Carta Geologica d'Italia alla scala 1:50.000, carta idrogeologica F° 291 Pergola e note illustrative. Servizio Geologico d'Italia, Roma.
- CERLING, T.E. & QUADE, J., 1993. Stable carbon and oxygen isotopes in soil carbonates. In Ed. P.K. Swart, K.C. Lohmann, J.A. McKenzie and S.M. Savin: Climate change in Continental Isotopic Records. American Geophysical Union Geophysical Monograph 78, p. 217-231.
- CHILEAN, 1956. Iodine and Plant Life. Chilean Iodine Education Bureau, London, U.K.
- CHAUVE, P., DUBREUCQ, F., FRANCHON, J.-C., GAUTHIER, A., METTETAL, J.-P., PEGUENET, J., 1987. Inventaire des circulations souterraines reconnues par traçage en Franche-Comté. Ministère de L'Environnement, Ann. Sci. Uni. Besançon, Géologie, Mem. n° 2.
- CHURCH, T.M., 1979. Marine barite; in G. Burns, ed., Marine minerals. Mineralog. Soc. America Short Course Notes, v.6, p. 175-209.
- COLACICCHI, R., 1967. Geologia della Marsica orientale. Geologica Romana, 4, Roma, p. 189-316.
- COLLINS, A.G., BENNET, J.H., MANUEL, O.K., 1971. Iodine and algae in sedimentary rocks associated with iodine-rich brines. Bull. Geol. Soc. Am. 82, 2607.
- CORBIN, J.-C., 1994. Evolution géochimique du jurassique du Sud-Est de la France: influence des variations du niveau marin et de la tectonique. Thèse de doctorat de l'Université Paris 6, 179 pp.
- CUCCHI, F., RADRIZZANI, C.P., PUGLIESE, N., 1987. The carbonate stratigraphic sequence of the karst of Trieste (Italy). Mem. Soc. Geol. It., 40, p. 35-44.
- CUSTER, W., 1928. Etude géologique du Pied du Jura vaudois. Matériaux pour la Carte géologique de la Suisse, Comm. géol. Soc. helv. Sci. Nat., nouvelle série, 59e livraison.
- DALLA PIAZZA, R., 1994. Transfert des éléments traces en solution au cours de l'altération: Exemple du Cr dans un sol brun acide (Lutry, Suisse). Société Suisse de Pédologie (SSP/BGS), document 6, Aktuelle Bodenforschung in der Schweiz, Symposium der BGS anlässlich der Jahresversammlung der schweiz. Ak. Naturwiss. Aarau.
- DAUCHY, X., 1994. Usage de l'ICP-MS Haute Résolution dans l'étude de sites contaminés par des décharges. Rapport de stage de formation, EPFL-GEOLEP, 77 pp.
- DAVIS J.C., 1986. Statistics and Data Analysis in Geology. 2nd ed., John Wiley & Sons, New York, 646 pp.
- DE COULON HERZOG, S., PARRIAUX, A., BENSIMON, M., TARRADELAS, J., VEDY, J.C., 1993. Interaction entre les routes et l'environnement souterrain. Colloque int. Environnement et Géotechnique, Ecole Nat. des Ponts et Chaussées et Université Polytechnique de New York, Paris, p. 163-171.
- DEER, W.A., HOWIE, R.A., ZUSSMAN, J., 1985. An Introduction to the Rock-Forming Minerals. 15th ed., Longman, 528 pp.
- DEINES, P., 1980. The Isotopic Composition of the Reduced Organic Carbon. Handbook of Environmental Isotope Geochemistry, Vol. 1 : The terrestrial environment, A; P. Fritz and J. C. Fontes Ed., Elsevier, Amsterdam, p. 329-406.

- DEMATTEIS, A., HESSKE, S., 1993. Elementi in traccia come traccianti geogenici, due esempi: acquiferi in rocce carbonatiche e in sedimenti molassici, risultati preliminari. 3° Conv. Naz. dei Giovani Ricercatori di geol. Appl., Potenza, p. 51-53.
- DEMATTEIS, A., SALVATI, R., TERSIGNI, S., 1995. Contributo alla caratterizzazione idrogeologica ed idrogeochimica dell'acquifero della Montagna Grande (Abruzzo, Italia), IMYRAG, 2eme edition, Peveragno, en presse.
- DEMATTEIS, G., 1964. Primo elenco catastale delle grotte del Piemonte e della Valle d'Aosta. Rassegna Speleol. It., n° 4, Como, 19 pp.
- DEVER, L., 1985. Approche chimique et isotopique des interactions fluides - matrice en zone non saturée carbonatée- Thèse de docteur ès - Sciences. Université de Paris-Sud, Orsay, 195 pp.
- DOMENICO, P.A. & SCHWARTZ, F.W., 1990. Physical and Chemical Hydrogeology. John Wiley & Sons, Inc., New York, 824 pp.
- DRAY M., PARRIAUX A., DUBOIS J.D., 1990: Image synchrone de la composition isotopique de la couverture neigeuse des Alpes de Suisse occidentale. Hydrology in mountainous regions. I-Hydrological measurements; Water Cycle. IAHS pub. 193, p. 447-454.
- DREISS, S.J., 1984. Effects of lithology on solution development in carbonate aquifers. J. Hydrol. 70, p. 295-308.
- DUBOIS, J.D., 1992. Typologie des aquifères du Cristallin: exemple des massifs des Aiguilles Rouges et du Mont-Blanc (France, Italie, Suisse). Thèse No 950, EPFL, Lausanne.
- DUCHAUFOUR, P., 1983. Pédologie 1: Pédogenèse et classification. 2ème édition, Masson, Paris, 491 pp.
- DUMONT, J.L., 1980. Sur la solubilité du calcaire d'un sol. Dans Cristallisation déformation dissolution des carbonates, 17-18 novembre 1980, Bordeaux, GESG, p 173-180.
- DURAND, B. Editor, 1980. Kerogen, Insoluble Organic Matter from Sedimentary Rocks. Ed. Technip, Paris, 519 pp.
- EISENLOHR, L., 1995. Variabilité des réponses naturelles des aquifères karstiques. De l'identification de la réponse globale vers la connaissance de la structure de l'aquifère. These de doctorat, Université de Neuchâtel, Suisse, en presse.
- ELF-AQUITAINE, 1977. Essai de caractérisation sédimentologique des dépôts carbonatés. Eléments d'interprétation. v. 2, Centres de Recherches de Boussens et Pau, 231 pp.
- ELF-AQUITAINE, 1981. La géologie des charbons, des schistes bitumineux et des kérogènes. Bull. des centres de recherches exploration-production Elf-Aquitaine Vol. 5, 2, p 269-721.
- FALCONNIER, A., 1931. Etude géologique de la région du Col du Marchiaruz. Thèse de la Faculté de Sciences de l'Université de Genève, n° 897.
- FAO-UNESCO, 1970. Carte de la Végétation de la région méditerranéenne, échelle 1 : 5 000 000, notice explicative, 90 pp.
- FAO-UNESCO, 1978. Carte mondiale des sols, feuille V-1 Europe, échelle 1 : 5 000 000.

BIBLIOGRAPHIE

- FARLEY, K.J., DZOMBAK, D.A., MOREL, F.M.M., 1985, A Surface Precipitation Model for the Sorption of Cations on Metal Oxides. *Juorn. of Colloid Interf. Science*, vol 106/1, p. 226-242.
- FAURE, G., 1977. *Principles of Isotope Geology*. John Wiley & Sons, New York, 464 pp.
- FERGUSON, J.E., 1990. *The Heavy Elements, Chemistry, Environmental Impact and Health Effects*. Pergamon Press, 614 pp.
- FETTER, C.W., 1993. *Contaminant Hydrogeology*. Macmillan Publ. Comp., NY.
- FLEISCHER, M., 1974. *Iodine, Geochemistry and the Environment, Vol. 1. The relationship of Selected Trace Elements to Health and Disease*, NAS, Washington, USA, 26 pp.
- FLEYEL, M. & BAKALOWICZ, M., 1980. Étude géochimique et isotopique du carbone minéral dans un aquifère karstique. Dans *Cristallisation déformation dissolution des carbonates*, 17-18 novembre 1980, Bordeaux, GESG, p. 231-246.
- FORD, D. & WILLIAMS, P., 1989. *Karst Geomorphology and Hydrology*. Unwin Hyman, London, 601 pp.
- FREEZE, R.A. & CHERRY, J.A., 1979. *Groundwater*. Prentice-Hall Inc. Englewood Cliffs New Jersey, 604 pp.
- FRIEDMAN, I., O'NEIL, J.R., 1977. *Compilation of Stable Isotope Fractionation Factors of Geochemical Interest*. Data of Geochem. VI ed, Geol. Surv. Prof. Paper 440-KK.
- FRITZ, P. & FONTES, J.Ch., 1980. *Handbook of environmental isotope geochemistry. vol 1, The Terrestrial Environment*, A, Elsevier, 545 pp.
- GARRELS, R.M. & MACKENZIE, F.T., 1971. *Evolution of Sedimentary Rocks*. W.W. Norton and Co., New York, 397 pp.
- GARRELS, R.M. & CHRIST, C.L., 1967. *Equilibre des minéraux et de leurs solutions aqueuses*. Gauthier-Villars, Paris.
- GOVERNA, M.E., LOMBARDI, S., MASCIOTTO, L., RIBA, M., ZUPPI, G.M., 1989. Karst and geothermal water circulation in the central Apennines (Italy). IAEA Advisory Group meeting, Vienna 17-21 nov. 1986, 329.2/9, p. 173-202.
- GRAF, D.L., 1960. *Geochemistry of Carbonate Sediments and Sedimentary Carbonate Rocks, Part III. Minor Element Distribution*. Illinois State Geol. Surv. Circ. No 301, 1-71.
- GRAF, D.L., 1962. *Minor Element Distribution in Sedimentary Carbonate Rocks*. *Geoch. et Cosmoch. Acta*, v. 26, p. 849-856.
- HARUM, T., ZOJER, H., LEDITZKY, H.P., BENISCHKE, R., STICHLER, W., TRIMBORN, P., RANK, D., RAJNER, V., 1992. Long-Term Investigations with Natural Tracers. In H. BEHRENS et al., 1992: *Investigation with Natural and Artificial Tracers in the Karst Aquifer of the Lurbach System (Peggau-Tanneben-Semriach, Austria)*. *Steir. Beitr. z. Hydrogeologie*, 43, p. 50-63.
- HEM, J.D., 1985. *Study and Interpretation of the Chemical Characteristics of Natural Water*. 3th ed., U.S. Geological Survey W.S. paper 2254, 264 pp.

- HESSKE S., 1994. Typisierung von Molassequellwässern zwischen Chambéry (F) und Linz (A): Konzept, Vorgehen und erste allgemeine Datenauswertung. 1er Congrès de l'IMYRAG, EPFL Lausanne, p. 115-120.
- HESSKE S., 1995. Typologie des eaux souterraines des roches de la molasse entre Chambéry et Linz (France, Suisse, Allemagne, Autriche). Thèse EPFL No 1417, Lausanne.
- HUMBERT, L., POITEVIN, E., YAPAUDJIAN, L., 1980. Effet de l'enfouissement et d'une tectonique en compression sur la diagenèse et les propriétés réservoir des calcaires de plateforme: Dogger du Causse Martel (Nord Quercy-France). Dans *Cristallisation déformation dissolution des carbonates*, 17-18 novembre 1980, Bordeaux, GESC, p. 231-246.
- I.F.P., 1967. Etude géologique de l'Épire (Grèce Nord-Occidentale). Etude réalisé par l'Institut de Géologie et Recherches du Sous-sol - Athènes, et l'Institut français du Pétrole - Mission Grèce., Royaume de Grèce, Ministère de l'Industrie, 306 pp.
- ITIKINA, E.S. & LYGALOVA, V.W., 1962. Geochemistry of iodine and bromine in the carboniferous horizon and in the Domanik and Bavly formations of some petroliferous areas of Bashkiri, in the *Geochemistry of Oil and Oil Deposits*. Ed. by Gulyayeva, Acad. Sci. U.S.S.R.; Israel Program of Scientific Translation, Jerusalem, 1964.
- JÄCKLI, H., 1970. Kriterien zur Klassifikation von Grounwasservorkommen. *Eclogae geol. Helv.*, 63/2, p. 389-434.
- JAMES, N.P. & CHOQUETTE, P.W., 1987. *Paleokarst*. Springer-Verlag N.Y., 416 pp.
- KATZ, A., SASS, E., STARINSKY, A., HOLLAND, H.D., 1972. Strontium Behavior in the Aragonite-Calcite Transformation : An experimental Study at 40-98° C. *Geoch. Cosmoch. Acta*, 36, p. 481-496.
- KAY, M., 1951. North American geosynclines. *Geol. Soc. America Mem.* 48, 143 pp.
- KILLOPS, S.D. & KILLOPS V.J., 1993. *An Introduction to Organic Geochemistry*. John Wiley & Sons, Inc., NY, 265 pp.
- KIRALY, L., 1975. Rapport sur l'état actuel des connaissances dans le domaine des caractères physiques des roches karstiques. *Hydrogeology of Karstic Terrains*, Int. Union of Geol. Sciences, B-3, IAH, Paris, p. 53-67.
- KIRALY, L. & MULLER, I., 1979. Hétérogénéité de la perméabilité et de l'alimentation dans le karst: effet sur la variation du chimisme des sources karstiques. *Bull. Centre Hydrogéol.*, Neuchâtel, p. 273-285.
- KOLODIJNAIA, A.A., 1964. Influence of the Chemical Composition of Atmospheric Precipitations on Sea - Littorals upon Karst Formation. *Ass. Int. Hydrogéol.*, Reunion d'Athènes 1962, *Memoires* tome 5, p. 249-255.
- KOURMOULIS, N.E., 1978. Inventory of karstic springs of Greece. Institute of Geology and Mineral Exploration, Hydrological and hydrogeological investigation, no.28, Athens.
- LARSEN, G. & CHILINGAR, G.V., 1979. Diagenesis in Sediments and Sedimentary Rocks. *Developments in Sedimentology* 25A, Elsevier, 579 pp.
- LASTENNET, R., 1994. Rôle de la zone non saturée dans les fonctionnement des aquifères karstiques. Thèse de doctorat es Science, Université d'Avignon et des Pays de Vaucluse, 239 pp.

- LEONARDI, P., 1968a. Le Dolomiti. Geologia dei monti tra Isarco e Piave. C.N.R. Ed., 2 vol., Manfrini, Rovereto, 1019 pp.
- LEONARDI, P., 1968b. Tettonica e tetto-genesi delle Dolomiti. P. Lombardi e Coll., Le Dolomiti, cap. XXXIII, Ist. Geol. Univ. Ferrara, p. 407-508.
- LIU, Y. & GUNTEN, H.R., 1988. Migration Chemistry and Behaviour of Iodine Relevant to Geological Disposal of Radioactive Wastes. A Literature Review with a Compilation of Sorption Data. Paul Scherrer Institut, Bericht Nr. 16, 183 pp.
- LOMBARDI, P., 1968. Tettonica e tetto-genesi delle Dolomiti.
- LOOSER, M.O., 1991. Traçages dans les bassins d'alimentation des sources de Roche et de Grandchamp (canton de Vaud). Actes du 9^e Congés national de la Soc.Suisse de Spéléologie.
- LOOSER, M.O., DAUCHY, X., BENSIMON, M., PARRIAUX, A., 1994. Surveillance du confinement de décharges à l'aide des traces et micro-traces minérales dans les eaux souterraines. Géologie et confinement des déchets toxiques, 7^{ème} congrès de l'Association Internationale de Géologie de l'Ingénieur, Lisbonne, p. 2979-2986.
- LOOSER, M.O. & DEMATTEIS, A., 1995. Aquifères des Préalpes romandes: la source des Avants (Lias) et les sources de Grandchamp (Malm/Dogger). IMYRAG, 2e édition, Peveragno, en presse.
- LOOSER, M.O., De COULON, S., MARECHAL, J.-C., DEMATTEIS, A., HESSKE, S., 1995. Apport des traces minérales dans la typologie des eaux souterraines : le projet AQUITYP. 2^o I.M.Y.R.A.G., Peveragno, Italie, en presse.
- LORENS, R.B., 1981. Sr, Cd, Mn, and Co distribution coefficient in calcite as a function of calcite precipitation rate. Geoch. et Cosmoch. Acta, Vol 45, p. 553-561.
- LOZET, J. & MATHIEU, C., 1986. Dictionnaire de Science du sol. 2^{ème} édition, Technique et Documentation, Lavoisier, Paris, 384 pp.
- M.L.P. (Ministero dei Lavori Pubblici), 1921-1950. Annali Idrologici, Ufficio Idrografico del Po, Parma, I.
- MACKENZIE, F.T. & BRICKER, O.P., 1971. Cementation of Sediments by Carbonate Minerals. Dans Carbonate Cements, ed. by O.P. Bricker, Johns Hopkins Press, Baltimore, p. 239-246.
- MALARODA, R., 1970. Note illustrative della Carta geologica del Massiccio dell'Argentera alla scala 1 : 50000. Mem. Soc. Geol. It., vol. IX, p. 557-663.
- MANDIA, Y., 1991. Typologie des aquifères évaporitiques du Trias dans le bassin Lémanique du Rhône (Alpes Occidentales). Thèses No 948, EPFL, Lausanne.
- MANGIN, A., 1975. Contribution à l'étude hydrodynamique des aquifères karstiques. Thèse de doctorat es Science, Univ. de Dijon, Dans Ann. Spéléol., C.N.R.S., Paris, t.29, 3, p. 283-332, t. 29, 4, p. 495-601, t. 30, 1, p. 21-124.
- MARINOS, P.G., STOURNARAS, G.C., KAROTSIERIS, Z.A., 1990. Ensembles karstiques et dispersion des écoulements souterrains en Grèce du NW. Le cas des bassins des rivieres Louros et Arakthos. Memoires of the XXIInd Congress of IAH, EPFL, Lausanne, Part 1, p. 872-882.

- MARLIN, C., 1991. Etude du transfert des solutions et des interactions eaux - roches en zone non saturée sous climat periglaciaire : presqu'île de Brogger (79° N) - Svalbard. Thèse de docteur ès Sciences, Université Paris - Sud, Orsay, 258 pp.
- MARTIN, J.H. & KNAUER, G.A., 1983. Vertex: manganese transport with CaCO₃. *Deep Sea Res.*, vol 30, p. 411-425.
- MASSON, D., 1992. L'unité karstique de Naye, inventaire des cavités. *Bulletin des Culs terreux* n° 152 et suivants. Bibliothèque de la Soc.Suisse de Spéléologie, la Chaux de Fonds.
- MASSON, M., 1985. Le karst du Parmelan : relations fracturation-karstification. *Karstologia*, 5, p. 1-8.
- MERIAN, E. Editor, 1991. *Metals and their Compounds in the Environment*, VCH Publishers, Inc., New York, 1438 pp.
- MISEREZ, J.J., 1970. Corrélacion Na/K dans les eaux karstiques du Jura. Applications aux diagrammes d'équilibre des systèmes Na₂O-resp.K₂O-CO₂-H₂O et Na₂O-resp.K₂O-Al₂O₃-SiO₂-H₂O. *Z. deutsch. geol. Ges., Sonderh. Hydrogeol. Hydrogeochem.*, Hannover, p. 161-181.
- MISEREZ, J.J., 1973. Géochimie des eaux du karst jurassien (contribution physico-chimique à l'étude des altérations). Thèse de doctorat, Uni Neuchâtel, 313 pp.
- MOORE, W.S. & RAMAMOORTHY, J., 1984. *Heavy metals in natural waters: applied monitoring and impact assessment*. Springer-Verlag, New York, 268 pp..
- MORSE, J.W. & MACKENZIE, F.T., 1990. *Geochemistry of Sedimentary Carbonates*. Elsevier Amsterdam, 707 pp..
- MOSAR, J. & BOREL, G. 1992. Paleostress from the Préalpes Médiannes (Switzerland). *Annales Tectonicae*. Vol VI n.2 p. 115-133.
- MOSAR, J., 1988. Structures, déformation et métamorphisme dans les Préalpes romandes (Suisse). Thèse faculté des Sciences Uni. Neuchâtel.
- NICOD, J., 1972. *Pays et paysages du calcaire*. Presses Universitaires de France, Paris, 244 pp.
- NICOUD, G., 1973. Hydrogéologie de la Haute Vallée du Cheran, Massif des Bauges (Savoie). Thèse de 3eme Cycle, Univ. Scient. et Medicale de Grenoble, 181 pp.
- NORDSTROM, D.K., PLUMMER, L.N., LANGMUIR, D., BUSENBERG, EURYBIADES, MAY H.M., JONES, B.F., PARKHURST, D.L., 1990. Revised chemical equilibrium data for major water-mineral reactions and their limitations, dans Melchior D.C. and Basset R.L. eds., *Chemical modeling of aqueous systems II: American Chemical Society Symposium Series*, p. 398-413.
- NORDSTROM, D.K. & MUNOZ, J.L., 1994. *Geochemical Thermodynamics*. Second edition, Blackwell Scientific Publications, 493 pp.
- PARRIAUX, A. & BENSIMON, M., 1990. Some rules for the design and the management of observations networks for groundwater resources. *Memoires of the XXIIInd Congress of IAH, EPFL, Lausanne, Part 1*, p. 719-727.

BIBLIOGRAPHIE

- PARRIAUX, A., DUBOIS, J.D., MANDIA, Y., BASABE, P. & BENSIMON, M., 1990a. The AQUITYP project: towards an aquifer typology in the alpine orogen. *Memoires of the XXIIInd Congress of IAH, EPFL, Lausanne, Part 1*, p. 254-262.
- PARRIAUX, A., MANDIA, Y., DUBOIS, J.D., 1990b. The concept of protection zones in karstic mountains. *Memoires of the XXIIInd Congress of IAH, EPFL, Lausanne, Part 1*, p. 1136-1143.
- PEDRO, G. & DELMAS, A.-B., 1970. Les principes géochimiques de la distribution des éléments-trace dans les sols. *Ann. Agron.* 21, p. 483-518.
- PFEIFER, H.-R., HANSEN, J., HUNZIKER, J., REY, D., SCHAFER, M., SERNEELS, V. 1995. Arsenic in Swiss soils and waters and their relation to rock composition and mining activities. 3rd International Conference on the Biogeochemistry of Trace Elements, Paris, May 1995, en prép.
- PFEIFER, H.R., OBERHÄNSLI, H., EPPRECHT, W., 1988. Geochemical Evidence for a Synsedimentary Hydrothermal Origin of Jurassic Iron-Manganese Deposit at Gonzen (Sargans, Helvetic Alps, Switzerland). *Marine Geol.* 84, p. 275-272.
- PLUMMER, L.N., BUSBY, J.F., LEE, R.W., HANSHAW, B.B., 1990. Geochemical Modeling of the Madison Aquifer in Parts of Montana, Wyoming, and South Dakota. *Water Resour. Research*, vol 26 n°9, p. 1981-2014.
- PLUMMER, L.N., PARKHURST, D.L., THORSTENSON, D.C., 1983. Development of Reaction Models for Ground-Water Systems. *Geoch. et Cosmoch. Acta* 47, p. 665-686.
- PLUMMER, L.N., PARKHURST, D.L., WIGLEY, T.M.L., 1979. Critical Review of Kinetics of Calcite Dissolution and Precipitation. Dans: *Chemical Modelling in Aqueous Systems*, E. A. Jenne Ed., 176th Symposium of the ACS, Septembre 11-13, 1978; p. 537-573.
- PROV. PESARO URBINO, 1990. Studio delle risorse idriche sotterranee presenti nel territorio provinciale in relazione al loro stato di compromissione, relazione finale, parte prima. Ass.to al Territorio, Uff. Pianif.
- RAYGAN, 1989. Evolution paleogeographique de la marge jurassienne de la Tethys entre Chartreuse et Morcles (Alpes occidentales franco-suissees et Jura méridional) du Tithonique au Valanginien: tectonique synsedimentaire et eustatisme; Herve Detraz Genève. Publications du Département de Géologie et de Paléontologie de l'Université de Genève; no. 7.
- READ, J.F., 1985. Carbonate platforms facies models. *A.A.P.G. bull*, vol 69, p. 1-21.
- ROCK, N.M.S., 1988. Numerical Geology. A source Guide, Glossary and selective Bibliography to Geological Uses of Computers and Statistics. Springer-Verlag, 427 pp.
- RODIER, J. 1978. L'analyse de l'eau. Eaux naturelles, eaux résiduelles, eau de mer. Dunod technique, Paris, 1136 pp.
- ROSE, A.W., HAWKES, H.E., WEBB, J.S., 1979. Geochemistry in Mineral Exploration. 2nd ed., Academic Press London, 657 pp.
- ROSSI, D., 1967. Dolomitizzazione delle formazioni Anisiche e Ladino-Carniche delle Dolomiti. *Mem. Museo Tridentino Scienze Naturali*, Vol. 16, III, Trento.
- SALOMONS, W. & FÖRSTNER, U., 1984. Metals in the Hydrocycle. Springer-Verlag Berlin, 349 pp.

- SALOMONS, W. & MOOK, W.G., 1986. Isotope Geochemistry of Carbonates in the Weathering Zone. Handbook of Environmental Isotope Geochemistry, Vol. 2 : The terrestrial environment, B; P. Fritz and J. C. Fontes Ed., Elsevier, Amsterdam, p. 239-269.
- SCHLAGER, W., 1992. Sedimentology and Sequence Stratigraphy of Reef and Carbonate Platforms. Short course A.A.P.G., special publication, p. 1-71.
- SCHMASSMANN, H., 1990. Hydrochemische Synthese Nordschweiz: Tertiär- und Malm-Aquifere. NAGRA Technischer Bericht 88-07, 244 pp.
- SCHOELLER, H., 1962. Les Eaux Souterraines. Masson & C.ie, Paris, 642 pp.
- SCHOLLE, P. A., BEBOUT, D.G., MOORE, C.H., 1983. Carbonate Depositional Environments. Am. Ass. Petrol. Geol., Tulsa, OK., 708 pp.
- SELLWOOD, B.W., 1986. Shallow-marine Carbonate Environments. p. 283-342 in: Sedimentary Environments and Facies, 2nd ed, Ed. by H. G. Reading., Blackwell Scient. Publ., Oxford, 615 pp.
- SEPTFONTAINE, M., 1977. La grotte des Huguenots (Ain, France) : Géologie et spéléogénèse. Stalactite, 27/1, p. 19-24.
- SEVM, 1956 - 1994. Analyses hydrologiques, chimiques et bactériologiques des sources des Avants et de Grandchamp. Archives du Service des Eaux de Vevey-Montreux (SEVM).
- SGI (Servizio Geologico d'Italia), 1967. Carta Geologica d'Italia alla scala 1:100.000, foglio 152 "Sora" e note illustrative, Servizio Geologico d'Italia, Roma.
- SGI (Servizio Geologico d'Italia), 1972. Carta geologica d'Italia alla scala 1:50.000, foglio 290 "Cagli" e note illustrative, Servizio Geologico d'Italia, Roma.
- SIEGEL, F.R., 1967. Properties and Uses of the Carbonates; dans Carbonate Rocks, Fisical and Chemical Aspects, Developments in Sedimentology 9B. Ed. par G.V. Chilingar, H.J. Bissel et R.W. Fairbridge; p. 342-393.
- SIENKO, M.J. & PLANE, R.A., 1968. Chimica, principi e proprietà. Trad. ital. P. Koch e M. Mattucci, Piccin Padova, 748 pp.
- SIGG, L., STUMM, W., BEHRA, P., 1992. Chimie des milieux aquatiques. Masson, Paris, 391 pp.
- STIPP, S.L., HOCELLA, M.F.Jr., PARKS, G.A., LECKIE, J.O., 1992. Cd²⁺ uptake by calcite, solid-state diffusion and the formation of solid-solution: Interface processes observed with near-surface sensitive techniques (XPS, LEED, AES). Geochim. et Cosmochim. Acta, 56, p. 1941-1954.
- STRAKHOV, N.M., 1960. Principles of theory of Lithogenesis, 1. Types of Lithogenesis and their Distribution on the Earth's Surface. Akad. Nauk. S.S.S.R., Moscow, 212 pp.
- STUMM, W., & MORGAN, J.J., 1981. Aquatic Chemistry. 2nd Ed., John Wiley and Sons, New York, 796 pp.
- STUMM, W., 1992. Chemistry of the Solid-Water Interface. John Wiley and Sons, Inc., New York, 428 pp.
- SVETINA, M., SMODIS, B., PIRC, S., 1993. Following the Water Cycle in the Salec Valley by the INAA Method. Acta Chimica Slovenica, 40/3, p. 243-253.

BIBLIOGRAPHIE

- THIERRIN, J., 1990. Contribution à l'étude des eaux souterraines de la région de Fribourg (Suisse occidentale). Thèse de doctorat de l'Université de Neuchâtel.
- TUREKIAN, K.K. & WEDEPOHL, K.H., 1961. Distribution of the Elements in Some Major Units of the Earth's Crust. *Geol. Soc. Am. Bull.*, v. 72, p. 175-192.
- U.S. GEOLOGICAL SURVEY, 1987: National water summary 1986. Hydrologic events, selected water-quality trends and groundwater resources. U.S: Geol. Survey Water Paper 2325.
- VACHIER, P. & DEVER, L., 1984. Isotope approach for water movement in the chalk unsaturated zone. In "Recent investigations in the zone of aeration". P. Udfluff, B. Merkel. K.H. Prosl (editors), Technical University of Munich, Darmstadt, p. 37-47.
- VEIZER, J., 1983. Trace Elements and Isotopes in Sedimentary Carbonates. *Reviews in Mineralogy*, Vol 11: Carbonates: Mineralogy and Geochemistry, Reeder R.J. Editor, Min. Soc. of America; p. 265-299.
- WEDEPOHL, K.H. Executive Editor, 1978. *Handbook of Geochemistry*. Springer-Verlag Berlin, vol II-1:5
- WEIDMANN, M. 1993. Atlas géologique de la Suisse, feuille 1244 Châtel-St-Denis. Commission géologique Suisse.
- WLOTZKA, F., 1961. Untersuchungen zur Geochemie des Stickstoffs. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 24, 106.
- WOLF, K.H., CHILINGAR, G.V., BEALES, F.W., 1967. Elemental Composition of Carbonate Skeletons, Minerals, and Sediments; dans *Developments in Sedimentology 9B, Carbonate Rocks, Physical and Chemical Aspects*. Ed. par G.V. Chilingar, H.J. Bissel et R.W. Fairbridge; p. 23-149.
- ZOBRIST, J. & STUMM, W., 1979. Wie sauber ist das Schweizer Regenwasser ? Separatabdruck aus der Neuen Zürcher Zeitung, Beilage Forschung und Technik, N. 146.
- ZWAHLEN, F., BURGER, A., THIERRIN, J., LAVANCHY, Y., OESCHGER, H., SCHOTTERER, U., 1990. ISHYDRO : projet de recherche sur l'application des traceurs hydrochimiques et isotopiques naturels à l'étude des écoulements souterrains. -Proceedings of the XXII congress of the I.A.H., Water Resources in mountainous regions, Lausanne, 1990.

ANNEXE 1

LISTE DES POINTS D'ECHANTILLONNAGE DES EAUX SOUTERRAINES

nb de points	NOM	Code	Région n°	Altitude du point d'eau (m)	Alt. max. bassin (m)	Type de point	Type de source	nb anal.	Coordonnées		Etat
									X	Y	
1	Champdamoy	FS2	1	224	410	Sc		1	889.82	2297.38	F
2	Filain	FS3	1	264	400	Sc		1	889.68	2287.03	F
3	Baignes	FS4	1	220	420	Sc		1	879.17	2293.84	F
4	La Romaine	FS5	1	256	420	Sc		1	878.00	2281.55	F
5	Seille Nord	FJ1	1	390	610	S		1	856.22	2201.58	F
6	Etouplais	FJ3	1	390	610	S		1	855.53	2199.54	F
7	Aldegrin	FJ4	1	347	610	S		1	853.85	2193.95	F
8	Dard 1	FJ5s	1	420	610	S		1	852.35	2193.07	F
9	Dard 2	FJ5p	1	420	610	R		1	852.35	2193.07	F
10	La Doye	FJ6	1	380	600	S		1	838.80	2216.78	F
11	Galantine	FJ7	1	490	650	S		1	859.25	2207.58	F
12	Lionne	LIO	2	1040	1679	S		2	166.72	514.53	CH
13	Malagne	MAL	2	720	1650	S		1	160.61	518.05	CH
14	Milandre	J7-1	2	370	600	S		1	567.95	259.70	CH
15	Bure	J7-2	2		600	R		1			CH
16	Maira	J7-3	2	480	600	R		1	567.08	257.05	CH
17	Mercier	J8	2	580	1161	Sc		1	524.95	175.93	CH
18	Dullive	J3	2	432	1679	S	3.2	1	510.74	144.19	CH
19	Montant	J2	2	585	1679	Sc	3.2-3.1	1	506.33	144.24	CH
20	Brassus	J6	2	1070	1679	Sc	3.1	1	506.00	159.28	CH
21	Moulinet	J4	2	440	1522	Sc	3.1	1	535.30	181.84	CH
22	Cossaux	J5	2	440	1522	Sc	3.1	1	536.94	181.50	CH
23	Petite Dou	J1	2	760	1262	S	3.1	1	569.50	224.25	CH
24	Tilnet	TIL	2	650	1010	S		2	173.45	526.26	CH
25	La Rave	FB1	3	695	1400	Sc	3.1	1	897.60	2081.40	F
26	Plan d'eau du Châtelard	FB2	3	620	1845	Sc	3.1	1	893.90	2083.80	F
27	Pissieu	FB3	3	680	1845	S		1	892.50	2081.95	F
28	Bois du Leyat	FB4	3	1320	2070	S	3.1	1	901.85	2082.10	F
29	Teuvière	FB5	3	980	2070	S	3.1	1	899.00	2077.10	F
30	Fontany	FB6	3	750	1400	S	3.1	1	898.00	2078.75	F
31	N. D. de Bellevaux	FB7	3	950	2060	Sc		1	901.20	2077.70	F
32	Bunant	FP1	3	1273	1832	Sc		2	904.25	2115.20	F
33	Sarve	SAR	4	470	3051			2	113.16	579.72	CH
34	Grandchamp	GR1	4	540	2041	Sc		3	561.25	140.00	CH
35	Les Avants	A1	4	1040	2014	Sc		3	562.38	144.75	CH
36	Bornels	BOR	4	1140	2458	Sc		2	142.26	576.78	CH
37	Beatushöhlen	SH1	4	710	1952	R		1	626.25	170.45	CH
38	Lixence	D1	4	1500	3210	S		1	585.30	127.80	CH
39	Fuse	IT1	5	1500	2651	S		1	4°42'09"	44°09'05"	I
40	Vene	IT2	5	1550	2651	S		1	4°42'07"	44°09'05"	I
41	Pesio	IP1	5	1446	2651	S		1	4°48'18"	44°12'00"	I
42	Bossea	IC1	5	911	1922	R		1	4°36'47"	44°14'28"	I
43	Bandito	IB1	5	720	2451	Sc		1	5°01'24"	44°17'23"	I
44	Dragonera	IB2	5	827	2451	Sc		1	4°59'57"	44°15'57"	I
45	Gerbido	IG1	5	1280	1467	Sc		1			I
46	Lurbach	AT1	5	640	1064	ruisseau		1			A
47	Hammerbach	AT2	6	405	891	Sc		1			A
48	Schmelzbach	AT3	6	424	891	R		1			A
49	Laurin	AT4	6	416	891	R		1			A

Région n° : voir figure 2.5. dans le texte pour la liste des noms des régions

Type de point: S=Source, Sc=source captée, R=réseau karstique, P=Puits (voir tabl. 2.6. dans le texte)

Type de source : 1 : intra-massif; 2 : contact; 3.1 : débordement; 3.2 : artésien. (voir fig. 2.4 dans le texte)

nb de points	NOM	Code	Région n°	Altitude du point d'eau (m)	Alt. max. bassin (m)	Type de point	Type de source	nb anal.	Coordonnées		Etat
									X	Y	
50	Renzin	ID1	7	490	2039	S	1	1			I
51	Castei	ID2	7	520	1903	Sc	1	1	774.20	5126.20	I
52	Corpassa	ID4	7	1385	3220	S		1	772.45	5137.40	I
53	Corpassa 2	ID5	7	1465	3220	S		1	772.50	5137.75	I
54	Vinal dell'Acqua	ID3	7	850	2872	S		1	728.40	5130.70	I
55	Sorgente solforosa	ID6	7	1028	2405	Sc		1	729.60	5148.95	I
56	Paolaccio	T1	8	420	1701	Sc		1	720.91	81.05	CH
57	Ca del Feree	T2	8	600	1701	Sc		1	720.40	91.08	CH
58	Bossi	T3	8	600	1701	Sc		1	720.62	90.63	CH
59	Buco della Sovaglia	T4	8	690	1701	S		1	721.46	88.12	CH
60	Znidarjev Mlin	SB1	9	540	926	Sc		1	63-A1		SLO
61	Smolska Raven	SB2	9	595	926	Sc		1	63-A1		SLO
62	Nadize	SA1	9	1115	2379	S		1	52-B2		SLO
63	Soce	SA2	9	990	2379	S		1	52-B3		SLO
64	Mozica	SA3	9	800	2126	S		1	51-B3		SLO
65	Hotesk	SE1	9	205	1071	S		1	101-A3		SLO
66	Brestovica	SD1	9	(eau à -20)	400	P		1	139-B3		SLO
67	Fiesa (Flysch)	SC1	9	10	110	S		1	192-B3		SLO
68	Rizana	SC2	9	90	978	Sc		1	195-A3		SLO
69	Aurisina alta	IK1	9	150	600	Sc	1	1	13°41'40"	45°44'40"	I
70	Aurisina	IK2	9	1	600	Sc	3.1	1	13°40'20"	45°44'50"	I
71	Bagnoli	IK3	9	55	458	Sc		1	13°51'40"	45°36'80"	I
72	Oppia	IK4	9	105	458	S		1	13°51'80"	45°37'15"	I
73	Aspri Gura	GP1	10	1340	2393	S		1	21°11'10"	39°26'10"	GR
74	Vrisokalamo	GP2	10	1390	2393	Sc		1	21°11'10"	39°25'20"	GR
75	Kranies	GP3	10	1280	2393	Sc		1	21°11'80"	39°25'40"	GR
76	Kria	GI1	10	495	1810	P		1	20°50'00"	39°43'30"	GR
77	Viros	GL2	10	250	1974	Sc		1	20°50'50"	39°26'10"	GR
78	Kerasovo	GL3	10	180	1258	Sc		1	20°52'30"	39°19'15"	GR
79	Melingi	GL1	10	630	1816	Sc		1	20°48'70"	39°31'25"	GR
80	Agios Georgios	GL4	10	95	1258	Sc		1	20°50'90"	39°16'38"	GR
81	Vena	IA3	11	600	1276	Sc	3.1	1	12°61'60"	43°27'40"	I
82	Peschiera	IA4	11	401	1668	Sc	3.1	1	12°38'20"	43°28'44"	I
83	Botano	IA5	11	550	1668	Sc	3.1	1	12°38'45"	43°28'16"	I
84	Badia di Sitria	IA8	11	530	1701	S	2	1	12°55'70"	43°27'10"	I
85	Pantana Bassa	IA1	11	366	1115	Sc	1	1	12°61'10"	43°25'00"	I
86	Tana Bassa	IA2	11	380	1115	Sc	1	1	12°62'10"	43°25'50"	I
87	Grottone	IA9	11	510	846	Sc	1	1	12°44'12"	43°29'50"	I
88	Fontanaccia	IA12	11	320	1701	Sc	1	1	12°37'52"	43°29'57"	I
89	Pozzo AQUATER	IA6	11	319	1701	P		3	12°34'60"	43°30'30"	I
90	Pozzo AGIP	IA7	11	320	1701	P		2	12°34'40"	43°30'20"	I
91	Pozzo Comune	IA15	11	315	1701	P		1	12°34'80"	43°30'50"	I
92	Pascelupo	IA10	11	740	1566	Sc	1	1	12°54'80"	43°23'40"	I
93	Massiccio	IA11	11	315	1701	S	1	1	12°38'08"	43°30'27"	I
94	Tasso	AA1	12	1230	2151	S	3.1	2			I
95	Sega	AA2	12		2151	S	1	2			I
96	Cauto	AA3	12	600	2151	Sc	1 3.1	2			I
97	Villalago	AA6	12		2151	S	1	1			I
98	Villalago 2	AA7	12		2151	S	1	1			I
99	R. al Volturmo	AA5	12	570	2283	Sc		2			I
100	Petrosa	IN1	13	260	1742	R		1			I

Région n° : voir figure 2.5. dans le texte pour la liste des noms des régions

Type de point: S=Source, Sc=source captée, R=réseau karstique, P=Puits (voir tabl. 2.6. dans le texte)

Type de source : 1 : intra-massif; 2 : contact; 3.1 : débordement; 3.2 : artésien. (voir fig. 2.4 dans le texte)

ANNEXE 2

RESULTATS DES ANALYSES PHYSICO-CHIMIQUES ET ISOTOPIQUES DES EAUX SOUTERRAINES

Code	NOM	Code	date prélèvement	O2 (%)	O2 (mg/l)	Temp. (°C)	Débit (l/min)	CE à 20 °C (µS/cm)	Eh (V)	pH	TDS (mg/l)	Durée totale (°f)	Na+ (mg/l)	Mg++ (mg/l)	K+ (mg/l)	Ca++ (mg/l)	S+++ (mg/l)	Si (mg/l)	H4SiO4 (mg/l)
GR1-1	Grandchamp	GR1-1	23.mar.93			7.9		416	7.9	371	24.3	1.9	7.0	0.6	88.6	1.1000	2.85	9.7	
GR1-2	Grandchamp	GR1-2	9.déc.93			7.8		627	0.352	7.0	633	40.5	3.7	13.2	0.9	137.0	2.4000	3.97	13.6
GR1-3	Grandchamp	GR1-3	19.jan.94			8.0		457	0.462	7.1	441	27.0	2.3	8.6	0.8	106.0	1.3000	3.86	13.2
GR1-4	Grandchamp	GR1-4	10.fév.94	90	10.3	8.0		458	0.384	7.1		26.0						2.07	7.1
GR1-5	Grandchamp	GR1-5	10.mar.94			8.1		297	0.383	7.3		18.5						1.51	5.2
GR1-6	Grandchamp	GR1-6	14.avr.94	90	10.2	7.9		538	0.463	7.1		31.0						1.98	6.8
GR1-7	Grandchamp	GR1-7	11.mai.94			7.7		253	0.405	7.0		15.5						1.39	4.8
A1-1	Les Avants	A1-1	23.mar.93			6.8	-9000	418			378	19.0	1.7	12.1	0.5	79.2	1.4000	4.07	13.9
A1-2	Les Avants	A1-2	9.déc.93			6.7		438	0.434	7.0	428	28.5	2.1	14.8	0.6	90.1	1.4700	4.53	15.5
A1-3	Les Avants	A1-3	19.jan.94			6.8		418	0.460	7.1	389	23.5	1.8	13.0	0.5	77.0	1.4000	4.32	14.8
A1-4	Les Avants	A1-4	10.fév.94	104	10.7	6.8		423	0.382	7.0		24.5						2.32	7.9
A1-5	Les Avants	A1-5	10.mar.94			6.6		350	0.386	7.2		21.5						2.34	9.7
A1-6	Les Avants	A1-6	14.avr.94			6.6		405	0.453	7.4		25.0						2.32	7.9
A1-7	Les Avants	A1-7	11.mai.94	85	9.2	6.1		321	0.498	6.7		20.0						1.83	6.3
A1-8	Les Avants	A1-8	3.a.o.94	70	7.7	6.8			0.446	7.7		35.0						2.32	7.9
J3	Dullive	J3	16.jul.93	92	10.4	8.5		328	0.401	7.5	394	20.0	0.5	6.2	0.5	85.0	0.4300	2.98	10.2
J2	Montant	J2	16.jul.93	115	13.2	7.3	-1000	325	0.429	7.5	363	19.6	0.3	4.8	0.4	80.7	0.2300	1.53	5.2
J6	Brassus	J6	3.a.o.94	72	8.2	5.8			0.439	7.1	317	22.5	0.9	6.8	0.7	66.6	0.4539	0.85	2.9
J8	Mercier	J8	11.a.o.94	108	11.0	12.3		436	0.487	7.4	447	29.5	1.4	19.0	0.7	75.9	0.5898	2.76	9.4
J4	Moulinet	J4	6.mai.93			10.6		409		7.5	403	26.6	1.3	10.8	0.5	81.6	0.4100	3.51	12.0
J5	Cossaux	J5	6.mai.93			14.1		414		7.2	405	24.6	1.4	15.6	0.7	79.7	0.4500	4.41	15.1
J1	Petite Dou	J1	21.jul.93			8.1	-1000	421		6.5	427	24.5	1.6	4.2	1.4	99.3	0.2000	2.89	9.9
J7-1	Milandre	J7-1	9.a.o.94			10.0		511		7.9	514	29.5	2.7	2.6	2.4	121.4	0.0759	1.8	6.2
J7-2	Bure	J7-2	9.a.o.94			10.2	840	524		7.8	516	29.0	4.9	3.3	4.9	119.7	0.0906	2.63	9.0
J7-3	Maira	J7-3	9.a.o.94			10.0		527		7.8	527	27.5	3.0	3.2	3.1	124.7	0.0922	2.61	8.9
SH1	Beautushöhlen	SH1	7.a.o.94	145	16.1	7.9		298	0.473	7.3	316	20.0	1.4	3.3	0.6	67.5	0.3440	1.57	5.4
D1	Lixence	D1	5.a.o.93	126	13.8	3.4	-1800	267	0.422	7.1	96	5.1	0.3	3.3	0.5	17.0	0.2900	0.20	0.7
T1	Paolaccio	T1	30.jul.93	100	10.9	10.5	-1500	253	0.508	7.2	267	19.5	1.2	4.2	0.4	55.6	0.1700	4.44	15.2
T2	Ca del Ferec	T2	30.jul.93	104	11.5	8.9	-1200	264	0.511	7.5	270	16.5	1.1	3.5	0.4	55.8	0.1700	3.65	12.5
T3	Bossi	T3	30.jul.93	110	12.0	9.7	-1500	235	0.453	7.8	247	15.5	0.5	4.1	0.3	48.4	0.2000	3.49	11.9
T4	Buco della Sovaglia	T4	30.jul.93	107	11.8	8.9	-300	217	0.517	7.5	227	14.5	0.5	3.4	0.3	49.7	0.1600	2.85	9.7
LIO1	Lionne	LIO1	31.oct.89			6.1		294	0.435	7.0	300	18.2	0.3	2.9	0.3	68.1	0.1000	0.80	2.7
LIO2	Lionne	LIO2	11.oct.93	138	15.3	6.1		329	0.446	7.2	332	20.2	0.9	4.1	0.6	76.5	0.1020	0.73	2.5
TIL1	Tilnet	TIL1	31.oct.89			8.8		640	0.429	7.5	537	31.2	3.7	7.8	1.5	125.2	0.1000	2.70	9.2
TIL2	Tilnet	TIL2	14.sep.93	113	12.3	9.3	1020	577	0.451	7.1	564	33.6	4.3	4.5	1.9	128.0	0.1550	2.46	8.4
MAL2	Malagne	MAL2	11.oct.93	116	13.2	6.8		336	0.439	7.0	358	47.8	0.9	5.1	0.6	76.5	0.1140	0.98	3.4
BOR1	Bornels	BOR1	20.nov.89	128	14.2	5.7	3200	394		7.0	221	14.6	0.2	5.6	0.2	50.3	0.3000	0.70	2.4
BOR2	Bornels	BOR2	16.sep.93			5.6	3300	232	0.425	6.8	209	13.4	0.6	5.6	0.5	41.0	0.2740	0.59	2.0
SAR1	Sarve	SAR1	7.nov.89	143	16.6	7		236	0.386	6.5	226	14.4	0.3	5.7	0.2	45.0	0.4000	1.00	3.4
SAR2	Sarve	SAR2	12.oct.93	115	13.3	7.2		253	0.481	7.5	233	15.2	0.7	5.7	0.5	47.0	0.3020	1.16	4.0
FB1	La Rave	FB1	8.jun.93	110	11.3	8.8	-2100	333	0.396	7.1	335	19.4	2.4	4.5	6.5	69.5	0.3200	2.57	8.8
FB2	Plan d'eau du Châtelard	FB2	8.jun.93	87	9.1	7.3	>600	313	0.407	7.2	301	14.4	1.8	2.6	1.9	66.1	0.1700	2.25	7.7
FB3	Pissieu	FB3	8.jun.93	180		7.3	>900	273	0.427		256	13.6	0.7	0.5	6.2	0.0300	0.91	3.1	
FB4	Bois du Leyat	FB4	8.jun.93	120	11.8	6.4	>600	259	0.429	7.2	248	14.0	0.7	3.2	0.6	53.8	0.1800	1.99	6.8
FB5	Teuvière	FB5	8.jun.93	100	10.0	6.9		301	0.427	7.2	291	18.4	0.8	4.1	0.6	61.4	0.1400	3.38	11.6
FB6	Fontany	FB6	8.jun.93	111	11.5	9.9		368	0.447	7.6	362	20.8	0.8	7.6	0.8	73.4	0.3400	3.67	12.6
FB7	N. D. de Bellevaux	FB7	9.jun.93	99	10.6	6.0	-480	249	0.397	7.1	268	10.5	0.6	1.3	0.6	57.8	0.3600	3.23	11.1
FP1	Bumant	FP1	27.jul.93	107	13.8	3.3		174		7.1	175	15.6	0.3	0.4	0.5	42.8	0.0300	0.74	2.5
FJ1	Seille Nord	FJ1	16.jun.93	90	10.0	9.5		461	0.455	7.2	459	22.0	1.6	2.1	1.1	104.4	0.1200	3.94	13.5
FJ3	Etouplais	FJ3	16.jun.93	64	7.1	10.1		522	0.475	7.5	531	32.0	2.1	2.9	2.9	120.2	0.1300	3.52	12.1
FJ4	Aldegrin	FJ4	17.jun.93	76	9.7	9.8		473	0.480	7.3	494	30.0	1.2	1.3	1.2	121.2	0.0500	3.06	10.5
FJ5s	Dard 1	FJ5s	17.jun.93	70	7.7	9.8		493	0.491	7.0	500	30.0	1.5	2.0	1.2	117.5	0.1000	3.43	11.7
FJ5p	Dard 2	FJ5p	17.jun.93	75	9.8	9.8		506	0.492		498	31.0	1.5	2.0	1.2	112.0	0.1100	3.28	11.2
FF6	La Doye	FF6	16.jun.93	89	9.8	10.4		449	0.379	7.8	446	29.0	1.2	1.4	1.7	106.4	0.1100	3.74	12.8
FF7	Galantine	FF7	17.jun.93	89	10.1				0.474	7.1	472	28.4	1.4	2.1	0.9	110.2	0.1000	2.29	7.8
FS2	Champdamoy	FS2	18.jun.93	59	6.4	10.3	-10000	515		7.8	522	30.0	4.0	5.6	3.1	109.7	0.2500	5.15	17.6
FS3	Filain	FS3	19.jun.93	59	6.4	10.8		520	0.399	7.7	517	31.4	6.5	3.9	2.7	113.9	0.0800	4.78	16.4
FS4	Baignes	FS4	18.jun.93	55	6.0	11		522	0.467	7.6	544	33.4	4.4	3.9	2.7	121.8	0.0800	5.29	18.1
FS5	La Romaine	FS5	18.jun.93	57	6.3	10.5		480	0.485	7.4	515	30.0	4.1	6.7	3.1	116.0	0.1600	5.17	17.7
SB1	Znidarjev Mlin	SB1	27.a.o.93	85	9.2	10		340	0.449	7.1	391	22.5	1.4	19.8	1.3	57.0	0.1000	3.35	11.5
SB2	Smolska Raven	SB2	27.a.o.93	95	10.5	8.5	-4500	296	0.443	7.1	307	18.5	0.2	14.9	1.2	51.7	0.0500	1.49	5.1
SA1	Nadize	SA1	28.a.o.93	129	14.7	4.4	-9000	155	0.433	7.1	162	10.5	n.d.	6.2	0.3	28.7	0.0100	0.15	0.5
SA2	Soce	SA2	28.a.o.93	135	15.7	4.6	-15000	147	0.447	7.0	161	9.5	n.d.	3.5	0.2	32.1	0.0100	0.11	0.4
SA3	Mozica	SA3	28.a.o.93	143	16.8	5.5	-9000	167	0.480	7.0	175	10.5	0.1	5.0	0.6	32.0	0.0100	0.20	0.7
SD1	Brestovica	SD1	30.a.o.93	77	8.1	13.9		414	0.380	7.2	397	25.5	26.2	11.5	1.9	61.8	0.3000	2.58	8.8
SC1	Fiesa	SC1	30.a.o.93	80	8.7	13.1	6	710	0.339	7.2	671	32.5	21.1	5.5	1.2	125.0	0.2000	0.80	2.7
SC2	Rizana	SC2	30.a.o.93	111	12.4	11.6	180	340	0.469	7.1	345	22.0	2.7	5.7	0.9	72.7	0.6000	3.51	12.0
SE1	Hotesk	SE1	31.a.o.93	128	14.7	9.2	90	246	0.443	7.3	253	15.0	0.8	7.4	0.6	51.5	0.0300	1.55	5.3
AT1	Lurbach	AT1	4.sep.93	126	12.8	12	-600	301	0.466	7.0	308	18.0	9.7	5.7	2.9	50.8	0.1000	8.32	28.5
AT2	Hammerbach	AT2	4.sep.93	119	13.2	9.5	4950	300	0.519	7.0	310	17.0	7.1	6.6	2.9	58.8	0.1000	5.69	19.5
AT3	Schmelzbach	AT3	4.sep.93	105	11.5	9.8	-100	406	0.502	7.2	435	26.5	3.0	5.3	2.2	91.4	0.1000	6.09	20.8
AT4	Laurin	AT4	4.sep.93	121	13.1	9.6	60	363	0.504	7.3	380	25.5	1.4	1.2	1.6	87.2	0.0500	5.04	17.2
GI1	Kria	GI1	27.sep.93	119	12.														

Code	NOM	Code	date prélèvement	O2 (%)	O2 (mg/l)	Temp. (°C)	Débit (l/min)	CE a 20 °C (µS/cm)	Eh (V)	pH	TDS (mg/l)	Dureté totale (°f)	Na+ (mg/l)	Mg++ (mg/l)	K+ (mg/l)	Ca++ (mg/l)	Sr++ (mg/l)	Si (mg/l)	H4SiO4 (mg/l)
GL4	Agios Georgios	GL4	30.sep.93	113	12.0	13.3		528	0.475	7.4	507	30.5	18.5	11.0	2.6	105.7	0.6000	4.96	17.0
IA1	Pantana Bassa	IA1	3.oct.93	109	11.2	12.8	120	364	0.470	7.1	379	20.5	6.5	1.4	0.7	78.0	0.3000	5.67	19.4
IA2	Tana Bassa	IA2	3.oct.93	112	11.7	12	100	410	0.512	7.2	409	22.5	5.4	1.3	0.7	89.9	0.1500	5.39	18.4
IA9	Grottone	IA9	5.oct.93	119	12.4	12.5	50	347	0.439	7.1	350	19.0	4.4	4.9	0.6	72.3	0.4400	3.76	12.9
IA3	Vena	IA3	3.oct.93	124	13.1	10.3		344	0.467	7.1	339	18.0	5.0	1.1	0.2	74.8	0.2900	3.23	11.1
IA4	Peschiera	IA4	4.oct.93	115	12.3	11.2	600	367	0.453	7.2	385	20.5	5.6	1.4	0.6	83.9	0.2900	4.16	14.2
IA5	Botano	IA5	4.oct.93	125	13.1	11.4		311	0.453	7.5	339	17.5	4.7	1.2	0.9	68.3	0.3500	4.99	17.1
IA8	Badia di Sirtia	IA8	5.oct.93	101	10.7	11.3	150	296	0.439	7.2	308	16.0	4.4	0.1	0.9	65.5	0.2400	4.09	14.0
IA12	Fontanaccia	IA12	5.oct.93	140	15.3	10.8	120	430	0.442	7.2	403	27.5	4.1	9.4	1.2	86.3	1.0000	3.30	11.3
IA6-1	Pozzo AQUATER	IA6-1	4.oct.93	118	12.8	11.1		467	0.347	7.2	423	31.5	4.0	14.0	0.6	85.1	1.1000	2.91	9.9
IA6-2	Pozzo AQUATER	IA6-2	4.oct.93								436		4.4	14.6	0.7	89.8	1.2000	2.78	9.5
IA6-3	Pozzo AQUATER	IA6-3	16.jan.94			12.0		418			405		1.9	12.0	0.3	86.5	0.7971	1.99	6.8
IA7-1	Pozzo AGIP	IA7-1	4.oct.93	89	9.5	11.8		457	0.414	7.1	434	29.0	4.3	14.5	0.7	85.6	1.2000	2.73	9.3
IA7-2	Pozzo AGIP	IA7-2	16.jan.94			11.7		436		7.7	350		1.9	12.0	0.4	71.5	0.5440	1.9	6.5
IA15	Pozzo Comune	IA15	16.jan.94			11.5		472		7.5	293		3.5	4.0	1.1	73.4	1.7440	1.48	5.1
IA10	Pascelupo	IA10	5.oct.93	114	12.1	10.9	150	324	0.414	7.1	318	19.0	4.2	6.2	0.3	59.1	0.4300	2.73	9.3
IA11	Massiccio	IA11	5.oct.93	121	12.7	12.4	20	505	0.431	7.1	468	32.5	4.5	13.0	0.9	101.9	1.3000	3.40	11.6
AA1	Tasso	AA1	16.jul.94			5.3	-300	198		7.2	210		0.8	0.3	0.5	48.9	0.0249	0.78	2.7
AA11	Tasso	AA11	30.aod.94			5.5	84	202	0.387	7.2	210	12.0	1.0	0.3	1.8	47.0	0.0270	0.75	2.6
AA2	Sega	AA2	16.jul.94			7.0		249		7.5	264		1.2	2.5	0.4	57.7	0.0572	0.89	3.0
AA21	Sega	AA21	31.aod.94			7.2		252	0.428	7.4	263	15.0	1.3	2.6	0.7	55.6	0.0515	0.88	3.0
AA3	Cauto	AA3	16.jul.94			8.6		272		7.8	267		1.5	4.9	0.6	56.1	0.0622	1.36	4.7
AA31	Cauto	AA31	31.aod.94			8.9		272	0.422	7.6	281	15.5	1.6	5.0	0.4	57.5	0.0594	1.33	4.5
AA4	Gizio	AA4	16.jul.94			8.1		256		7.4									
AA5	R. al Volturno	AA5	17.jul.94			8.7		425		8.0	431		1.7	13.4	0.4	85.2	0.1141	2.2	7.5
AA51	R. al Volturno	AA51	29.aod.94			9.0		410	0.411	7.4	426	22.5	1.8	14.8	0.7	83.4	0.1229	2.18	7.5
AA6	Villalago	AA6	30.aod.94			6.9		232	0.417	7.3	233	13.0	1.0	1.6	0.3	51.3	0.0416	0.83	2.8
AA7	Villalago 2	AA7	31.aod.94			9.9		277	0.508	7.8	268	15.0	2.0	3.0	0.8	55.2	0.0619	1.38	4.7
IN1	Petrosa	IN1	30.oct.93	139	14.9	12.2	-1800	340	0.505	7.3	370	19.8	6.0	14.0	1.5	60.0	0.0600	6.48	22.2
IG1	Gerbido	IG1	8.jul.93			8.5	18			7.3	343	24.5	0.2	9.5	0.3	82.5	0.0100	0.04	0.1
IB1	Bandito	IB1	9.jul.93			10.2	-60000			7.1	260	10.2	1.7	4.4	0.5	57.6	0.3000	4.07	13.9
IB2	Dragonera	IB2	9.jul.93			7.2				7.1	179	12.0	0.3	1.9	0.3	38.1	0.0300	1.29	4.4
IP1	Pesio	IP1	9.jul.93			5	-900			7.1	185	11.4	0.2	4.1	0.3	36.6	0.2000	1.29	4.4
IC1	Bossea	IC1	10.jul.93			7.9	5400			6.7	191	10.4	0.5	1.5	0.2	39.2	0.1000	2.89	9.9
IT1	Fuse	IT1	10.jul.93			8.4	-900			6.8	195	12.0	0.6	3.2	0.7	42.8	0.1000	1.06	3.6
IT2	Vene	IT2	10.jul.93			5.1	-1100			7.1	192	11.4	0.3	2.4	0.3	43.2	0.1100	1.27	4.3
ID1	Renzin	ID1	20.aod.93	105	11.5	7.7	-1500	171	0.440	7.0	169	10.0	0.4	6.2	0.6	29.6	0.0200	0.68	2.3
ID2	Castei	ID2	18.aod.93	136	13.4	10.5	300	262	0.490	7.5	291	17.0	0.5	15.0	0.6	41.0	0.0200	0.99	3.4
ID3	Vinal dell'Acqua	ID3	18.aod.93	118	13.6	5.3	-4500	145	0.431	7.1	165	9.0	0.4	8.1	0.6	24.5	0.0200	0.47	1.6
ID4	Corpassa	ID4	19.aod.93	112	12.9	3.7	-5000	122	0.423	7.1	149	8.0	0.4	4.9	0.6	25.5	0.0200	0.11	0.4
ID5	Corpassa 2	ID5	19.aod.93	119	13.2	5.1	12	148	0.421	7.1	168	10.0	0.6	6.8	1.0	28.9	0.0200	0.32	1.1
ID6	Sorg. Solforosa	ID6	18.aod.93	4	0.4	10.6		882	-0.124	7.1	849	57.0	16.2	38.1	1.4	160.0	0.7700	7.87	26.9
IK1	Aurisina alta	IK1	23.aod.93	94	9.8	13.8	1.5	402	0.442	7.7	423	22.0	5.2	4.2	1.2	84.9	0.1800	8.18	28.0
IK2	Aurisina	IK2	23.aod.93	77	8.4	12.6	450	435	0.431	7.6	422	26.0	5.0	3.2	1.6	98.9	0.1400	0.04	0.1
IK3	Bagnoli	IK3	24.aod.93	91	9.9	11.8		375	0.423	7.6	392	24.0	4.2	5.7	2.1	79.9	0.2400	3.04	10.4
IK4	Oppia	IK4	24.aod.93	110	11.8	12.5	60	426	0.449	7.5	442	25.5	3.7	5.2	1.2	93.2	0.3000	4.45	15.2

Résultats des analyses physico-chimiques et isotopiques des eaux souterraines

ANNEXE 2

Code	F ⁻ (mg/l)	Cl ⁻ (mg/l)	NO ₃ ⁻ (mg/l)	SO ₄ ⁻ (mg/l)	HCO ₃ ⁻ (mg/l)	Force ion.	Li (µg/l)	B (µg/l)	Al (µg/l)	Sc (µg/l)	Ti (µg/l)	V (µg/l)	Cr (µg/l)	Fe (µg/l)	Mn (µg/l)	Ni (µg/l)	Co (µg/l)	Cu (µg/l)	Zn (µg/l)	As (µg/l)	Br (µg/l)	Rb (µg/l)	
GR1-1	0.12	0.5	2.1	94.5	164.9	8.43E-03	4.40	29.10	0.50	n.d.	0.30	0.30	n.d.	1.20	0.70	0.40	n.d.	1.10	0.70	n.d.	1.00	0.60	
GR1-2	0.04	2.8	2.7	203.3	253.2	1.45E-02	8.10	55.90	1.20	n.d.	0.30	0.20	n.d.	n.d.	0.70	0.70	n.d.	0.80	1.50	n.d.	3.00	0.80	
GR1-3	0.04	3.1	4.4	88.2	213.5	9.77E-03	5.90	33.80	0.20	n.d.	0.20	0.20	n.d.	n.d.	0.40	0.40	n.d.	0.70	n.d.	n.d.	1.70	0.60	
GR1-4	0.25	0.7	2.4	83.0	228.8																		
GR1-5	0.22	0.5	1.6	18.7	195.2																		
GR1-6	0.23	0.9	n.d.	132.9	207.4																		
GR1-7	0.17	0.5	2.5	9.7	167.7																		
A1-1	0.07	0.6	2.2	88.3	177.6	8.35E-03	3.30	25.00	n.d.	n.d.	0.40	0.20	n.d.	n.d.	0.40	0.40	n.d.	0.50	0.40	0.10	0.60	0.30	
A1-2	0.04	1.7	2.7	97.9	201.3	9.55E-03	3.90	28.60	1.10	n.d.	0.40	0.20	n.d.	n.d.	0.50	0.20	n.d.	0.40	1.80	n.d.	2.70	0.40	
A1-3		2.0	2.3	80.9	195.2	8.33E-03	3.30	24.50	n.d.	n.d.	0.20	0.20	n.d.	n.d.	0.20	0.40	n.d.	0.30	0.40	0.10	2.50	0.30	
A1-4	0.21	0.5	2.0	66.1	210.5																		
A1-5	0.20	0.6	2.3	44.0	192.1																		
A1-6	0.21	0.4	n.d.	66.1	204.3																		
A1-7	0.19	0.5	2.5	35.5	201.3																		
A1-8	0.24	0.5	1.4	89.9	198.3																		
J3	0.06	1.0	1.8	4.8	284.0	7.25E-03	1.57	3.21	19.50	n.d.	2.70	1.05	1.78	65.70	36.87	2.37	0.35	2.68	7.90	0.28	0.86	0.89	
J2	0.04	0.7	2.0	1.3	267.0	6.69E-03	0.10	2.70	5.90	n.d.	0.60	0.60	0.20	9.10	7.10	0.20	n.d.	0.60	1.60	0.20	0.70	0.60	
J6	0.14	1.7	2.2	3.1	231.8	5.94E-03	0.36	4.21	20.04	0.09	0.28	0.43	0.08	5.05	0.16	0.39	n.d.	0.25	2.36	0.11	1.62	0.39	
J8	0.36	4.0	3.1	9.4	323.3	8.35E-03	1.95	3.80	19.55	0.09	0.27	0.44	0.04	1.96	0.17	0.45	n.d.	0.13	1.79	0.11	2.38	0.57	
J4	0.12	3.8	7.9	12.9	271.7	7.63E-03	1.28	4.34	2.40	n.d.	0.43	0.56	0.10	n.d.	0.42	0.16	n.d.	0.35	n.d.	0.17	3.30	0.61	
J5	0.14	4.0	6.7	12.5	269.0	7.90E-03	2.03	6.00	1.60	n.d.	0.32	0.50	0.02	n.d.	0.45	0.09	n.d.	0.83	0.60	0.05	1.46	0.85	
J1	0.06	4.1	5.9	8.7	291.8	8.05E-03	0.37	7.60	3.70	n.d.	0.24	0.59	0.23	0.56	0.66	0.82	n.d.	0.68	0.45	0.22	0.90	1.89	
J7-1	0.11	9.3	16.1	8.9	344.6	9.65E-03	0.55	11.58	30.46	0.15	0.59	0.54	0.28	17.52	3.05	0.73	0.02	0.63	3.30	0.26	4.95	0.66	
J7-2	0.12	11.1	17.2	10.0	335.5	9.68E-03	0.96	23.71	38.18	0.15	0.63	0.66	0.31	23.50	2.50	0.58	0.03	0.87	3.05	0.39	6.72	1.13	
J7-3	0.11	10.4	18.0	7.4	347.7	9.90E-03	0.87	11.45	n.d.	0.16	0.41	0.96	0.47	73.36	22.67	0.56	0.18	0.42	3.32	0.35	5.58	0.86	
SH1	0.12	2.5	2.2	6.6	225.7	5.74E-03	0.85	6.02	9.72	0.18	0.40	0.22	0.15	4.57	0.23	0.37	0.04	0.32	2.28	0.11	2.27	0.50	
D1	0.08	n.d.	n.d.	25.0	48.8	2.06E-03	1.80	6.00	11.10	n.d.	0.40	0.40	0.10	9.00	5.40	0.40	n.d.	1.70	1.50	n.d.	n.d.	0.70	
T1	0.06	2.2	5.4	11.8	170.8	4.88E-03	1.50	13.10	2.80	n.d.	0.20	0.40	0.20	n.d.	0.30	0.70	n.d.	0.50	0.30	0.10	3.70	0.40	
T2	0.05	2.7	4.5	9.8	179.5	4.86E-03	0.20	13.00	4.10	n.d.	0.30	0.40	0.30	n.d.	1.20	0.30	n.d.	0.70	4.00	0.20	1.40	0.50	
T3	0.05	1.2	4.9	7.4	167.7	4.36E-03	0.50	6.30	3.00	n.d.	0.20	0.40	0.70	0.20	0.40	0.30	n.d.	1.20	0.90	0.20	1.70	0.40	
T4	0.05	1.2	4.4	8.2	149.4	4.23E-03	2.48	8.40	4.40	n.d.	0.30	0.50	0.40	0.80	0.50	0.40	n.d.	0.40	0.30	0.20	0.20	0.30	
LIO1	n.d.	2.0	3.1	4.0	216.0	5.56E-03	0.2	3.2	2.6	0.2		0.6	0.1	18	0.5	0.5	0.1	0.3	n.d.	n.d.	2.50	0.30	
LIO2	0.03	1.1	1.9	n.d.	244.6	6.23E-03	0.16	3.04	42.30	0.25	0.35	0.68	0.30	18.20	0.93	0.27	n.d.	0.75	1.43	0.19	2.15	0.78	
TIL1	n.d.	13.5	22.9	9.9	343.0	1.04E-02	2	7	1.5	1.3		0.7	n.d.		9.1	0.1	0.4	0.2	4.5	n.d.	n.d.	8.90	0.50
TIL2	0.03	15.4	37.3	13.0	351.0	1.06E-02	1.20	4.99	45.10	0.25	0.26	0.67	0.54	14.20	1.60	0.61	n.d.	0.80	0.24	0.24	5.33	0.90	
MAL2	0.03	13.6	n.d.	n.d.	257.3	6.58E-03	0.30	2.16	44.40	0.28	1.02	0.51	0.21	9.55	1.16	0.39	n.d.	0.01	0.45	0.21	2.27	0.75	
BOR1	n.d.	n.d.	2.3	46.6	113.0	4.91E-03	0.6	1.7	0.5	0.1		0.2	n.d.	6.1	0.1	0.1	0.1	0.3	n.d.	n.d.	n.d.	0.10	
BOR2	0.02	n.d.	n.d.	40.4	118.6	4.35E-03	0.73	0.75	41.10	0.24	0.32	0.37	0.52	5.23	0.47	0.60	n.d.	1.47	2.69	0.77	0.54	0.54	
SAR1	0.20	0.1	1.0	38.2	131.0	4.62E-03	2.4	3.1	0.7	0.2		0.2	n.d.	5.6	0.1	0.3	0.1	0.3	n.d.	n.d.	0.40	0.20	
SAR2	0.06	n.d.	n.d.	33.5	141.5	4.71E-03	1.65	0.63	46.80	0.24	0.29	0.29	0.36	5.18	0.77	0.21	n.d.	n.d.	1.06	0.19	0.97	0.55	
FB1	0.08	0.5	2.6	9.2	230.3	6.10E-03	2.48	19.11	n.d.	0.01	1.08	0.19	1.57	3.83	35.25	0.99	0.13	2.92	7.71	n.d.	2.13	7.45	
FB2	0.04	1.1	2.0	6.1	211.1	5.48E-03	1.06	10.56	1.45	0.04	0.24	0.18	0.63	1.86	1.49	0.63	0.05	1.00	3.24	0.22	1.28	1.34	
FB3	0.03	0.9	0.5	1.4	185.9	4.73E-03	0.13	2.18	1.40	0.02	0.09	0.29	0.35	0.54	0.28	0.65	0.05	n.d.	0.75	0.22	1.44	0.29	
FB4	0.05	n.d.	n.d.	5.7	177.4	4.55E-03	1.05	6.33	1.46	0.05	0.09	0.13	0.28	0.78	0.37	0.31	0.02	0.05	0.40	0.01	0.88	0.49	
FB5	0.08	0.4	0.5	5.5	206.0	5.25E-03	1.14	8.56	1.13	n.d.	0.17	0.08	0.48	0.74	0.23	0.36	0.04	n.d.	n.d.	n.d.	0.88	0.50	
FB6	0.10	0.4	n.d.	8.5	257.1	6.62E-03	1.54	9.96	2.19	0.01	0.15	0.11	0.42	0.54	0.47	0.37	0.03	n.d.	0.13	0.09	0.90	0.74	
FB7	0.05	0.4	14.2	3.8	177.8	4.68E-03	0.80	4.25	1.26	n.d.	0.04	0.11	0.30	0.18	0.12	0.48	0.04	n.d.	n.d.	0.10	0.84	0.32	
FP1	0.03	0.3	1.0	1.4	126.2	3.26E-03	0.13	1.33	4.23	n.d.	0.21	0.37	0.40	2.75	1.65	0.43	0.04	n.d.	0.31	0.33	1.29	0.29	
FJ1	0.05	3.4	11.5	4.1	317.2	8.27E-03	0.40	4.35	2.87	0.04	0.83	0.31	0.41	2.47	1.53	0.95	0.09	0.47	3.74	0.06	2.90	0.75	
FJ3	0.06	3.6	9.4	5.5	372.1	9.63E-03	0.46	12.22	5.57	0.08	0.31	0.58	0.83	4.05	1.76	0.81	0.09	0.41	3.36	0.59	3.76	1.72	
FJ4	0.05	3.3	6.5	4.3	344.6	9.22E-03	0.18	4.58	3.51	0.01	0.60	0.38	0.42	5.67	2.70	1.58	0.04	21.62	22.70	0.17	2.26	0.85	
FJ5s	0.05	2.6	8.8	3.8	350.7	9.15E-03	0.25	6.59	3.99	0.05	0.26	0.38	0.48	3.34	0.86	0.81	0.06	n.d.	0.07	0.17	2.62	0.60	
FJ5p	0.05	2.5	7.8	4.4	355.5	8.92E-03	0.28	6.79	3.75	0.04	0.23	0.37	0.34	2.82	1.05	1.27	0.04	0.04	1.10	0.23	2.77	0.62	
FJ6	0.05	2.3	4.1	5.0	311.1	8.21E-03	0.57	6.78	5.74	0.02	0.20	0.51	0.44	10.41	2.73	0.96	0.08	n.d.	0.87	0.33	2.36	0.77	
FJ7	0.05	1.3	1.3	2.5	344.6	8.63E-03	0.30	3.24	3.29	0.01	0.05	0.25	0.40	1.93	0.96	1.34	0.03	29.63	22.18	0.19	2.18	0.50	
FS2	0.06	8.3	12.5	25.0	335.5	9.57E-03	1.71	23.06	6.33	0.08	0.56	0.55	0.58	8.66	2.82	1.44	0.09	0.10	0.88	0.59	6.07	0.95	
FS3	0.06	11.3	13.1	10.6	338.5	9.46E-03	0.63	49.01	3.70	0.08	0.25	0.61	0.50	3.09	2.14	1.38	0.08	2.96	3.88	0.79	6.17	0.82	
FS4	0.05	9.0	16.8	10.0	356.8	9.94E-03	0.93	25.64	3.11	0.12	0.33	0.49	0.44	2.50	1.13	1.46	0.05	n.d.	0.45	0.42	7.49	1.10	
FS5	0.05	3.7	7.0	6.1	350.7	9.60E-03	1.02	10.63	12.23	0.15	0.57	0.69	1.60	3.89	7.50	3.98	0.09	7.00	22.03	0.42	10.51	1.98	
SB1	0.05	1.3	2.6	21.0	274.5	7.26E-03	0.70	5.50	6.80	0.30	0.10	0.30	0.80	0.20	4.10	n.d.	n.d.	n.d.	7.90	0.60	0.30	1.20	
SB2	0.04	1.1	2.9	10.4	219.6	5.89E-03	0.40	3.50	8.00	0.20	n.d.	0.30	0.60	n.d.	3.30	n.d.	0.10	n.d.	2.10	0.10	0.50	1.10	
SA1	0.03	0.5	2.6	4.0	118.9	3.04E-03	0.20	1.60															

Résultats des analyses physico-chimiques et isotopiques des eaux souterraines

ANNEXE 2

Code	F- (mg/l)	Cl- (mg/l)	NO3- (mg/l)	SO4-- (mg/l)	HCO3- (mg/l)	Force ion.	Li (µg/l)	B (µg/l)	Al (µg/l)	Sc (µg/l)	Ti (µg/l)	V (µg/l)	Cr (µg/l)	Fe (µg/l)	Mn (µg/l)	Ni (µg/l)	Co (µg/l)	Cu (µg/l)	Zn (µg/l)	As (µg/l)	Br (µg/l)	Rb (µg/l)
GL4	0.07	21.3	4.9	112.2	213.5	1.11E-02	2.90	11.60	2.70	0.30	n.d.	1.20	0.50	n.d.	0.40	4.10	n.d.	1.00	1.40	0.60	17.20	0.50
IA1	0.05	16.1	8.5	13.2	234.9	6.67E-03	1.80	34.50	2.80	0.20	n.d.	0.60	0.80	1.40	3.90	0.70	0.10	0.30	1.10	0.50	14.10	0.90
IA2	0.05	18.6	8.1	13.0	253.2	7.41E-03	1.20	15.30	1.20	0.20	n.d.	0.30	0.80	0.40	0.90	0.70	n.d.	n.d.	n.d.	0.40	13.30	0.50
IA9	0.30	10.2	3.5	11.6	228.8	6.43E-03	1.10	11.50	2.40	0.20	n.d.	0.10	0.10	0.50	2.60	0.20	n.d.	50.80	29.50	0.50	9.40	0.90
IA3	0.05	15.9	2.9	8.6	219.6	6.18E-03	1.00	9.60	1.40	0.20	n.d.	0.30	0.80	0.20	n.d.	0.60	n.d.	n.d.	n.d.	0.40	10.10	0.20
IA4	0.05	12.8	4.4	11.2	250.1	6.95E-03	2.30	21.30	n.d.	0.20	0.70	0.40	0.30	6.60	10.90	1.20	0.20	n.d.	1.70	0.50	8.30	0.80
IA5	0.05	8.5	n.d.	6.6	231.8	5.79E-03	1.80	14.40	3.30	0.20	n.d.	0.60	0.20	n.d.	3.50	0.30	n.d.	6.50	3.90	0.50	5.50	1.30
IA8	0.05	11.2	3.0	7.5	201.3	5.39E-03	0.90	10.70	2.80	0.20	n.d.	0.50	0.30	0.20	4.60	0.30	n.d.	n.d.	n.d.	0.40	8.40	0.90
IA12	0.09	7.7	3.5	95.1	183.0	8.84E-03	2.20	20.10	3.20	0.20	n.d.	0.30	0.10	n.d.	9.10	0.10	n.d.	n.d.	0.60	0.60	7.90	1.70
IA6-1	0.11	6.9	3.1	127.3	170.8	9.70E-03	2.70	23.50	1.50	0.20	n.d.	0.40	0.60	52.20	1.50	1.00	n.d.	n.d.	3.20	0.70	9.10	0.70
IA6-2		6.9	3.1	131.0	175.0	1.01E-02	3.50	29.90	1.50	0.20	n.d.	0.30	0.10	6.60	0.40	0.90	n.d.	6.40	11.20	0.70	7.80	0.70
IA6-3	0.53	7.9	2.7	135.5	150.0	9.57E-03	1.36	12.20	0.50	0.13	1.40	0.22	1.54	4000.00	29.50	1.89	0.07	0.33	3.10	0.02	2.90	0.60
IA7-1	0.10	7.1	2.0	125.7	183.0	9.84E-03	3.30	29.10	1.50	0.20	n.d.	0.20	n.d.	5.00	2.20	1.30	n.d.	n.d.	1.50	0.70	12.80	0.90
IA7-2	0.45	6.2	2.1	119.0	129.0	8.27E-03	0.76	8.22	0.50	0.08	0.60	0.09	0.94	1.81	0.81	0.90	0.02	n.d.	0.43	n.d.	1.86	0.49
IA15	0.41	2.8	n.d.	122.7	78.0	7.37E-03	2.47	22.07	3.94	0.23	2.10	0.42	2.83	53.44	1.42	3.50	0.12	9.95	21.45	0.10	4.49	1.08
IA10	0.08	10.5	3.6	26.3	198.3	5.92E-03	1.20	15.60	1.30	0.20	n.d.	0.20	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.40	11.30	0.50
IA11	0.12	7.7	2.8	144.6	180.0	1.09E-02	2.40	21.80	3.20	0.20	n.d.	0.20	0.30	0.60	4.30	0.40	n.d.	39.10	86.60	0.80	7.40	1.20
AA1	0.19	1.6	n.d.	2.6	152.0	3.82E-03	n.d.	2.07	13.22	n.d.	0.20	0.35	0.05	1.20	1.01	0.30	n.d.	0.01	2.95	0.05	2.28	0.61
AA11	0.19	2.3	n.d.	1.9	152.5	3.75E-03	0.15	3.50	n.d.	0.04	0.40	0.34	0.20	4.11	14.87	0.30	n.d.	3.45	13.75	0.07	2.77	1.84
AA2	0.10	2.3	n.d.	1.7	195.0	4.79E-03	0.10	2.23	1.51	0.05	0.20	0.40	0.10	0.86	n.d.	0.26	n.d.	0.24	1.25	0.09	2.36	0.65
AA21	0.10	3.1	0.5	0.8	195.2	4.70E-03	0.16	1.95	4.51	0.03	0.20	0.39	0.04	0.57	0.34	0.26	n.d.	0.00	0.60	0.09	2.85	0.73
AA3	0.12	3.1	n.d.	0.6	195.2	4.91E-03	0.29	3.31	0.67	0.09	0.20	0.46	0.11	0.66	n.d.	0.25	n.d.	0.30	1.07	0.10	3.36	0.78
AA31	0.12	3.6	1.5	2.4	204.4	5.12E-03	0.32	3.04	n.d.	0.18	0.25	0.55	0.12	0.76	n.d.	0.27	0.04	0.10	1.61	0.14	3.25	0.72
AA4																						
AA5	0.23	2.6	0.5	9.2	310.0	8.19E-03	1.55	9.63	7.20	0.23	0.50	0.60	0.30	1.16	0.45	0.30	0.04	0.17	1.53	0.30	2.87	1.23
AA51	0.23	3.3	1.7	10.3	301.9	8.19E-03	1.56	9.30	0.63	0.29	0.51	0.69	0.40	1.31	n.d.	0.38	0.13	0.36	2.09	0.37	3.18	1.13
AA6	0.10	2.7	n.d.	n.d.	173.2	4.18E-03	0.08	2.51	0.55	0.13	0.25	0.40	0.09	0.80	n.d.	0.32	0.01	0.26	2.04	0.09	2.60	0.57
AA7	0.13	3.7	1.5	4.6	192.1	4.80E-03	0.27	9.10	n.d.	0.06	0.30	0.39	0.08	0.58	n.d.	0.33	n.d.	0.02	0.86	0.07	3.32	1.08
IN1	0.07	7.5	5.1	6.0	247.1	6.60E-03	0.65	8.48	n.d.	0.20	0.95	1.00	0.37	15.60	14.40	0.04	0.06	n.d.	n.d.	0.96	13.00	2.10
IG1	0.04	0.6	n.d.	6.1	244.0	7.05E-03	0.1	n.d.	1.63	n.d.	n.d.	n.d.	0.06	0.9	2.33	0.1	n.d.	0.38	2.1	0.3	n.d.	n.d.
IB1	0.07	1.2	1.9	41.4	137.2	5.31E-03	1.49	4.5	1.55	n.d.	0.03	0.08	0.18	n.d.	0.54	0.14	n.d.	0.15	0.23	1.4	0.93	1.10
IB2	0.04	0.3	2.5	3.0	128.1	3.21E-03	n.d.	1.14	0.72	n.d.	n.d.	n.d.	0.16	n.d.	0.04	n.d.	n.d.	0.11	n.d.	0.34	n.d.	n.d.
IP1	0.04	0.2	n.d.	23.4	115.9	3.62E-03	0.2	1.1	1.1	n.d.	n.d.	n.d.	0.17	0.2	0.52	n.d.	n.d.	0.3	0.5	0.53	n.d.	n.d.
IC1	0.04	1.0	2.4	2.4	134.2	3.28E-03	0.33	0.68	1.13	n.d.	n.d.	n.d.	0.1	1.1	2.34	0.1	n.d.	0.16	0.35	0.35	0.47	0.70
IT1	0.04	0.2	n.d.	6.9	137.2	3.70E-03	0.25	1.6	1.13	n.d.	n.d.	n.d.	0.18	1.2	0.47	0.33	n.d.	1.9	2.45	0.77	n.d.	0.10
IT2	0.04	0.2	n.d.	10.1	131.1	3.66E-03	0.22	1.1	1.1	n.d.	n.d.	n.d.	0.1	n.d.	0.1	0.14	n.d.	0.16	0.2	0.91	n.d.	n.d.
ID1	0.05	0.5	2.6	4.9	122.0	3.14E-03	0.12	n.d.	31.8	n.d.	0.16	0.22	0.17	1.3	0.1	0.48	n.d.	0.2	n.d.	0.1	0.80	0.10
ID2	0.06	1.2	2.2	13.4	213.5	5.37E-03	0.33	0.22	27.7	n.d.	0.22	0.3	0.14	1.1	0.3	0.46	n.d.	0.5	0.4	0.11	1.30	0.20
ID3	0.05	0.5	2.6	7.7	118.9	3.07E-03	0.19	n.d.	25.4	n.d.	0.16	n.d.	0.1	1	0.2	0.15	n.d.	0.1	0.2	n.d.	0.70	0.10
ID4	0.04	0.5	2.7	4.0	109.8	2.71E-03	0.1	n.d.	41.2	n.d.	0.1	0.3	0.14	0.9	0.3	0.23	n.d.	0.3	n.d.	n.d.	0.80	0.10
ID5	0.04	0.5	2.5	5.0	122.0	3.16E-03	0.22	n.d.	137	n.d.	0.1	0.4	0.28	1.3	4.8	0.37	n.d.	0.4	n.d.	0.18	1.00	0.60
ID6	0.10	9.0	n.d.	313.0	283.6	2.05E-02	8.3	62.4	25.7	n.d.	0.19	0.2	0.4	36.9	15.3	1.25	n.d.	0.1	0.5	0.11	5.70	1.30
IK1	0.06	5.7	1.0	39.3	253.1	7.71E-03	2.5	8.4	26.4	n.d.	0.01	0.1	0.6	3.1	1.4	0.93	n.d.	0.14	n.d.	0.11	6.70	0.10
IK2	0.05	12.3	12.1	14.5	274.5	8.16E-03	0.43	44.8	103.8	n.d.	0.5	0.7	0.7	14.1	8.8	0.99	n.d.	4.6	0.9	0.1	4.90	1.20
IK3	0.06	4.8	3.7	9.7	271.4	7.11E-03	0.95	15.6	106.3	n.d.	0.3	1.4	1.1	38.2	18.1	0.88	n.d.	0.25	n.d.	0.1	3.30	0.60
IK4	0.07	4.1	2.9	17.0	298.9	8.08E-03	2.2	24.9	36.5	n.d.	0.7	1.3	1.7	7.6	1.6	0.7	n.d.	0.15	n.d.	n.d.	4.70	0.60

Code	Mo (µg/l)	Cd (µg/l)	I (µg/l)	Ba (µg/l)	Pb (µg/l)	U (µg/l)	δ13C ‰ (PDB)	I. S. calcite	LogpCO2
GRI-1	0.40		44.10	62.70	0.30	0.40		0.328	-2.794
GRI-2	1.20		17.30	95.90	0.40	0.60	-10.42	-0.262	-1.713
GRI-3	0.60		11.30	104.40	0.10	0.30	-12.15	-0.288	-1.879
GRI-4							-10.95		
GRI-5							-5.75		
GRI-6									
GRI-7							-11.63		
A1-1	0.80		28.40	10.20	0.20	0.40		-0.599	-1.860
A1-2	1.00		13.30	11.60	0.20	0.40	-11.08	-0.504	-1.809
A1-3	1.00		9.80	10.60	0.10	0.40	-10.11	-0.470	-1.919
A1-4							-8.92		
A1-5							-11.13		
A1-6							-9.12		
A1-7							-11.94		
A1-8							-12.06		
J3	n.d.		25.20	12.85	1.68	0.52		0.178	-2.152
J2	n.d.		26.10	5.80	0.50	0.30		0.123	-2.181
J6	0.90	n.d.	23.06	5.10	0.08	0.40		0.067	-2.346
J8	0.70	0.05	17.76	14.12	0.06	1.06		0.137	-1.979
J4	0.38		36.65	15.67	0.62	1.10		0.176	-2.161
J5	0.71		37.46	13.50	0.45	0.92		-0.087	-1.848
J1	0.11		20.50	7.50	0.40	0.28		-0.747	-1.139
J7-1	0.30	0.17	37.66	8.60	0.33	0.34		0.812	-2.470
J7-2	0.37	0.14	19.85	10.44	0.28	0.59		0.700	-2.380
J7-3	0.26	0.08	19.80	9.05	0.39	0.42		0.728	-2.366
SH1	0.40	0.04	21.51	34.43	0.10	0.26		-0.201	-2.046
D1	n.d.		17.00	4.40	1.50	0.10		-1.675	-2.514
T1	1.10		24.90	4.80	0.20	0.20	-14.75	-0.452	-2.052
T2	0.20		17.70	4.00	0.80	0.10	-13.98	-0.155	-2.339
T3	0.10		18.30	3.60	0.30	0.10	-13.76	0.071	-2.665
T4	n.d.		20.70	2.40	0.30	0.10	-14.55	-0.274	-2.417
LIO1			3.60	2.60	n.d.	0.30		-0.540	-1.772
LIO2	0.74		16.30	2.90	n.d.	0.20		-0.246	-1.921
TIL1			4.60	15.60	n.d.	0.50		0.405	-2.075
TIL2	0.73		15.50	12.50	n.d.	0.61		0.033	-1.661
MAL2	0.70		11.60	5.15	n.d.	0.39		-0.416	-1.696
BOR1			2.60	16.20	0.90	0.40		-0.959	-2.052
BOR2	0.77		6.35	18.30	0.26	0.39		-1.219	-1.829
SAR1			4.10	7.10	n.d.	0.50		-1.416	-1.481
SAR2	0.92		7.93	7.02	n.d.	0.35		-0.364	-2.449
FB1	0.44		38.53	13.69	6.00	0.25		-0.370	-1.834
FB2	0.28		51.17	10.49	0.81	0.28		-0.344	-1.977
FB3	0.15		52.21	3.28	0.43	0.18		-0.614	-1.829
FB4	0.15		55.30	4.91	0.26	0.14		-0.559	-2.003
FB5	0.17		45.56	8.34	0.16	0.17		-0.439	-1.938
FB6	0.05		56.89	11.76	0.53	0.12		0.208	-2.285
FB7	0.10		43.46	27.39	0.10	0.12		-0.584	-1.954
FP1	0.12		49.76	1.94	0.48	0.15	-12.98	-0.882	-2.108
FJ1	0.08		62.94	6.15	0.55	0.18		0.029	-1.799
FJ3	0.09		59.90	7.38	0.85	0.15	-14.02	0.450	-2.032
FJ4	0.19		27.45	3.50	2.97	0.09	-12.98	0.223	-1.864
FJ5s	0.06		53.76	6.60	0.17	0.31	-14.03	-0.081	-1.555
FJ5p	0.14		60.17	6.63	0.41	0.36	-13.42	-0.094	-1.549
FJ6	0.06		52.77	7.65	0.34	0.23	-13.9	0.636	-2.408
FJ7	0.05		55.64	5.17	2.34	0.17	-11.58	0.207	-1.582
FS2	0.04		72.24	13.30	0.40	0.31		0.662	-2.378
FS3	0.18		74.08	9.39	0.74	0.28		0.595	-2.271
FS4	0.10		82.44	11.10	0.41	0.30		0.546	-2.148
FS5	0.30		75.26	20.26	2.84	0.65		0.317	-1.955
SB1	10.70		57.60	14.60	2.20	3.10		-0.380	-1.756
SB2	2.90		49.70	5.10	0.60	1.10	-11.13	-0.521	-1.856
SA1	0.10		52.00	n.d.	n.d.	0.20		-1.109	-2.078
SA2	0.10		49.40	n.d.	0.10	0.10		-1.118	-2.038
SA3	0.10		48.80	n.d.	n.d.	0.10		-1.066	-1.992
SD1	1.10		65.50	19.60	3.60	0.40		-0.257	-1.911
SC1	0.10		69.50	27.30	1.40	0.40		0.242	-1.663
SC2	0.60		52.30	11.80	0.40	0.50	-13.06	-0.302	-1.814
SE1	n.d.		69.10	1.80	n.d.	0.20	-12.23	-0.397	-2.151
AT1	0.20		32.80	13.10	0.20	0.20	-15.48	-0.659	-1.830
AT2	0.20		43.60	21.20	0.60	0.30	-11.237	-0.611	-1.815
AT3	0.20		48.20	17.80	n.d.	0.50	-12.7	-0.070	-1.845
AT4	0.10		38.10	11.90	n.d.	0.50	-7.115	-0.043	-2.003
GI1	0.40		37.70	28.60	0.80	0.20	-11.42	-0.226	-2.112
GL1	n.d.		41.50	1.00	1.30	0.20		-0.671	-2.013
GL2	0.40		56.90	88.80	0.70	0.40	-10.34	-0.143	-2.211
GL3	2.40		33.70	27.90	0.60	0.70		0.300	-2.312
GP1	0.10		30.80	9.60	0.30	0.10	-7.98	-0.915	-2.067
GP2	0.20		27.60	2.60	0.40	0.10	-9.253	-0.884	-2.065
GP3	0.20		29.20	4.60	n.d.	0.10	-8.79	-0.924	-2.100

Code	Mo (µg/l)	Cd (µg/l)	I (µg/l)	Ba (µg/l)	Pb (µg/l)	U (µg/l)	δ13C ‰ (PDB)	I. S. calcite	LogpCO2
GL4	3.60		27.10	38.40	0.30	0.80	-9.62	0.074	-2.158
IA1	0.30		34.20	220.00	n.d.	n.d.		-0.258	-1.808
IA2	0.20		28.20	110.00	n.d.	n.d.	-12.23	-0.086	-1.882
IA9	0.30		43.80	106.00	3.90	n.d.		-0.304	-1.821
IA3	0.10		44.50	65.00	n.d.	n.d.	-12.23	-0.336	-1.848
IA4	0.20		32.50	153.00	n.d.	n.d.		-0.127	-1.890
IA5	0.30		32.10	2.00	0.10	n.d.		0.068	-2.220
IA8	0.20		34.90	99.00	n.d.	n.d.		-0.305	-1.979
IA12	0.40		33.40	18.00	0.20	0.10		-0.294	-2.031
IA6-1	0.30		27.20	19.00	n.d.	0.30	-8.48	-0.340	-2.061
IA6-2	0.50		25.80	17.00	0.60	0.30		-0.310	-1.776
IA6-3	0.17	n.d.	1.59	11.01	0.00	0.30	-9.62	-0.216	-2.273
IA7-1	0.60		35.50	24.00	n.d.	0.30		-0.397	-1.928
IA7-2	0.03	n.d.	1.03	10.78	0.00	0.15	-9.18	-0.065	-2.629
IA15	7.54	n.d.	2.01	18.52	2.08	0.63	-8.71	-0.464	-2.645
IA10	0.30		36.30	15.00	n.d.	0.10	-8.68	-0.474	-1.888
IA11	0.60		22.80	21.00	0.80	0.20		-0.332	-1.935
AA1	0.15	0.02	36.87	3.26	0.06	0.09	-10.13	-0.622	-2.122
AA11	0.23	0.11	21.73	5.24	1.98	0.11		-0.632	-2.119
AA2	0.37	0.06	23.05	4.73	0.02	0.18	-7.7	-0.132	-2.311
AA21	0.40	0.04	16.21	4.47	0.09	0.27		-0.242	-2.209
AA3	0.50	0.08	23.83	7.13	0.09	0.35	-8.87	0.177	-2.607
AA31	0.36	0.09	16.88	6.61	0.06	0.35		-0.029	-2.344
AA4									
AA5	0.74	0.12	27.29	15.12	0.21	0.60		0.707	-2.619
AA51	0.70	0.20	21.70	15.17	0.09	0.89		0.120	-2.043
AA6	0.76	0.13	17.07	4.76	0.04	0.26		-0.424	-2.160
AA7	0.68	0.03	13.31	9.19	0.10	0.35		0.203	-2.627
IN1	0.65		29.00	16.20	0.20	0.80		-0.208	-1.940
IG1	0.75		55.40	0.40	n.d.	0.02		-0.088	-2.015
IB1	1.60		54.50	38.20	0.40	1.70		-0.650	-2.050
IB2	0.20		65.30	3.70	n.d.	0.15		-0.861	-2.085
IP1	0.33		53.50	29.80	2.70	0.50		-0.972	-2.139
IC1	0.37		54.80	52.10	0.40	0.13		-1.218	-1.662
IT1	0.17		54.30	11.40	0.70	0.33		-1.072	-1.752
IT2	0.30		45.30	15.40	n.d.	0.41		-0.841	-2.086
ID1	0.40		43.60	4.20	2.70	0.50	-6.97	-1.083	-2.004
ID2	4.00		42.60	4.70	0.40	1.20	-8.36	-0.199	-2.258
ID3	0.40		43.00	1.50	0.70	0.40	-3.78	-1.115	-2.125
ID4	0.80		53.70	1.60	0.20	0.40	-3.32	-1.150	-2.164
ID5	0.40		48.40	2.80	1.10	0.40		-1.037	-2.116
ID6	0.50		226.60	13.80	0.40	0.80		-0.053	-1.761
IK1	0.10		58.80	14.50	0.10	0.70		0.401	-2.377
IK2	0.16		67.70	10.50	1.90	0.20		0.386	-2.249
IK3	0.50		51.60	17.90	0.40	0.30		0.290	-2.255
IK4	0.70		76.00	32.80	1.20	0.50		0.297	-2.111

ANNEXE 3

CLASSIFICATION HYDROCHIMIQUE DES EAUX SOUTERRAINES, SELON LA METHODE DE JÄCKLI (1970)

**Classification hydrochimique
des eaux souterraines (Jäckli, 1970)**

ANNEXE 3

NOM	Code	Na %	Mg %	K %	Ca %	Sr %	F %	Cl %	NO3 %	SO4 %	HCO3 %	Class. Jäckli code
Pantana Bassa	IA1	7	3	0	90	0	0	10	3	6	82	A
Tana Bassa	IA2	5	2	0	93	0	0	10	3	5	82	CL
Vena	IA3	5	2	0	92	0	0	10	1	4	84	CL
Peschiera	IA4	5	3	0	92	0	0	8	1	5	86	A
Botano	IA5	5	3	1	91	0	0	6	0	3	91	A
P. AQUATER	IA6-1	3	21	0	76	0	0	3	1	47	49	E1
P. AQUATER	IA6-2	3	20	0	76	0	0	3	1	47	49	E1
P. AGIP	IA7	3	21	0	75	0	0	3	1	45	51	D
Badia di Sitria	IA8	5	0	1	93	0	0	8	1	4	86	A
Grottone	IA9	5	10	0	85	0	0	7	1	6	86	A
Pascalupo	IA10	5	14	0	81	0	0	7	1	13	78	A3
Massiccio	IA11	3	17	0	79	0	0	3	1	48	47	E
Fontanaccia	IA12	3	15	1	81	0	0	4	1	38	57	C
Petrosa	IN1	6	26	1	67	0	0	5	2	3	91	B
Gerbido	IG1	0	37	0	62	0	0	0	0	3	96	B
Bandito	IB1	2	11	0	86	0	0	1	1	27	71	C
Dragonera	IB2	1	8	0	91	0	0	0	2	3	95	A
Pesio	IP1	0	15	0	84	0	0	0	0	20	79	C
Bossea	IC1	1	6	0	92	0	0	1	2	2	95	A
Fuse	IT1	1	12	1	86	0	0	0	0	6	94	A1
Vene	IT2	1	8	0	91	0	0	0	0	9	91	A
Renzin	ID1	1	25	1	73	0	0	1	2	5	93	B
Castei	ID2	1	37	0	62	0	0	1	1	7	91	B
Vinal dell'Acqua	ID3	1	35	1	64	0	0	1	2	7	90	B
Corpassa	ID4	1	24	1	74	0	0	1	2	4	93	B
Corpassa 2	ID5	1	32	1	65	0	0	1	2	5	93	B
Sorg. Solforosa	ID6	6	26	0	67	0	0	2	0	57	41	E2
Aurisina alta	IK1	5	7	1	87	0	0	3	0	16	81	A2
Aurisina	IK2	8	10	2	81	0	0	6	4	6	84	A
Bagnoli	IK3	4	10	1	85	0	0	3	1	4	92	B
Oppia	IK4	3	8	1	88	0	0	2	1	7	90	A
Tilnet	TIL1	2	9	1	88	0	0	6	6	3	85	A
Lionne	LIO1	0	7	0	93	0	0	2	1	2	95	A
Bornels	BOR1	0	15	0	84	0	0	0	1	34	65	C
Sarve	SAR1	0	17	0	82	0	0	0	1	27	72	C
Tilnet	TIL2	3	5	1	91	0	0	6	9	4	81	A
Lionne	LIO2	1	8	0	91	0	0	1	1	0	98	A
Malagne	MAL2	1	10	0	89	0	0	8	0	0	92	A
Bornels	BOR2	1	18	0	80	0	0	0	0	30	70	C
Sarve	SAR2	1	16	0	82	0	0	0	0	23	77	C
Brassus	J6	1	14	0	84	0	0	1	1	2	96	A1
Mercier	J8	1	29	0	70	0	0	2	1	3	93	B
Beatushöhlen	SH1	2	7	0	90	0	0	2	1	3	94	A
Milandre	J71	2	3	1	94	0	0	4	4	3	89	A
Bure	J72	3	4	2	91	0	0	5	4	3	87	A
Maira	J73	2	4	1	93	0	0	5	5	2	88	A
Tasso	AA1	1	1	1	97	0	0	2	0	2	96	A
Tasso	AA11	2	1	2	95	0	0	2	0	2	96	A
Sega	AA2	2	7	0	91	0	0	2	0	1	97	A
Sega	AA21	2	7	1	91	0	0	3	0	1	96	A
Cauto	AA3	2	12	0	85	0	0	3	0	0	97	A1
Cauto	AA31	2	12	0	85	0	0	3	1	1	95	A1
R. al Voltorno	AA5	1	20	0	78	0	0	1	0	4	95	B
R. al Voltorno	AA51	1	22	0	76	0	0	2	1	4	93	B
Villalago	AA6	2	5	0	93	0	0	3	0	0	97	A
Villalago 2	AA7	3	8	1	88	0	0	0	0	0	100	A
Pozzo Caglii	IA6-3	2	18	0	80	0	0	4	1	51	44	E3
Pozzo Comune	IA15	4	8	1	87	1	1	2	0	65	32	E4
Pozzo Agip	IA7-1	2	21	0	77	0	0	4	1	51	44	E2

**Classification hydrochimique
des eaux souterraines (Jäckli, 1970)**

ANNEXE 3

NOM	Code	Na	Mg	K	Ca	Sr	F	Cl	NO3	SO4	HCO3	Class. Jäckli code
		%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	
Petite Dou	J1	1	6	1	92	0	0	2	2	3	92	A
Moulinet	J4	1	18	0	81	0	0	2	3	5	90	A1
Cossaux	J5	1	24	0	74	0	0	2	2	5	90	B
Dullive	J3	0	11	0	88	0	0	1	1	2	97	A1
Montant	J2	0	9	0	90	0	0	0	1	1	98	A
Grandchamp	GR1-1	2	11	0	86	0	0	0	1	42	57	C
Grandchamp	GR1-2	2	13	0	84	1	0	1	1	50	49	E
Grandchamp	GR1-3	2	12	0	86	0	0	2	1	33	64	C
Les Avants	A1-1	1	20	0	78	1	0	0	1	38	61	C
Les Avants	A1-2	2	21	0	77	1	0	1	1	38	61	D
Les Avants	A1-3	2	21	0	76	1	0	1	1	34	64	D
Lixence	D1	1	24	1	74	1	0	0	0	39	60	D
Paolaccio	T1	2	11	0	87	0	0	2	3	8	88	A1
Ca del Feree	T2	2	9	0	89	0	0	2	2	6	89	A
Bossi	T3	1	12	0	87	0	0	1	3	5	91	A1
B. d. Sovaglia	T4	1	10	0	89	0	0	1	3	6	90	A1
La Rave	FB1	3	9	4	84	0	0	0	1	5	94	A
Plan e. Châtelard	FB2	2	6	1	91	0	0	1	1	3	95	A
Pissieu	FB3	1	1	0	97	0	0	1	0	1	98	A
Bois du Leyat	FB4	1	9	1	90	0	0	0	0	4	96	A
Teuvière	FB5	1	10	0	89	0	0	0	0	3	96	A
Fontany	FB6	1	14	0	84	0	0	0	0	4	96	A1
N. D. Bellevaux	FB7	1	4	1	95	0	0	0	7	2	90	A
Bunant	FP1	1	2	1	97	0	0	0	1	1	97	A
Seille Nord	FJ1	1	3	1	95	0	0	2	3	2	93	A
Etouplais	FJ3	1	4	1	94	0	0	2	2	2	94	A
Aldegrin	FJ4	1	2	0	97	0	0	2	2	2	95	A
Dard 1	FJ5s	1	3	1	96	0	0	1	2	1	95	A
Dard 2	FJ5p	1	3	1	96	0	0	1	2	1	95	A
La Doye	FJ6	1	2	1	96	0	0	1	1	2	96	A
Galantine	FJ7	1	3	0	95	0	0	1	0	1	98	A
Champdamoy	FS2	3	7	1	88	0	0	4	3	8	85	A
Filain	FS3	4	5	1	89	0	0	5	3	4	88	A
Baignes	FS4	3	5	1	91	0	0	4	4	3	89	A
La Romaine	FS5	3	8	1	88	0	0	2	2	2	94	A
Znidarjev Mlin	SB1	1	36	1	62	0	0	1	1	9	90	B
Smolska Raven	SB2	0	32	1	67	0	0	1	1	6	92	B
Nadize	SA1	0	26	0	73	0	0	1	2	4	93	B
Soce	SA2	0	15	0	84	0	0	1	2	4	92	A1
Mozica	SA3	0	20	1	79	0	0	1	2	5	92	B
Brestovica	SD1	22	18	1	59	0	0	19	2	6	74	N
Fiesa	SC1	12	6	0	82	0	0	13	3	8	76	N2
Rizana	SC2	3	11	1	85	0	0	2	2	4	92	A1
Hotesk	SE1	1	19	0	80	0	0	2	2	5	91	A1
Lurbach	AT1	12	13	2	72	0	0	6	4	10	80	N5
Hammerbach	AT2	8	14	2	76	0	0	4	3	8	85	A1
Schmelzbach	AT3	3	8	1	88	0	0	2	2	7	89	A
Laurin	AT4	1	2	1	96	0	0	1	1	9	89	A
Kria	GI1	34	4	1	61	0	0	28	2	12	58	N1
Melingi	GL1	5	2	1	92	0	0	3	2	3	93	A
Viros	GL2	10	10	1	79	0	0	8	2	10	80	N3
Kerasovo	GL3	12	13	1	74	0	0	6	1	24	69	N4
Aspri Gura	GP1	6	14	2	77	0	0	1	2	5	92	A1
Vrisokalamo	GP2	7	8	2	82	0	0	2	2	7	89	A
Kranies	GP3	7	12	2	79	0	0	2	2	6	89	A1
Agios Georgios	GL4	11	13	1	75	0	0	9	1	36	54	N4

Classification hydrochimique des eaux souterraines (Jäckli, 1970)

ANNEXE 3

Légende des codes de la classification de Jäckli

code	type d'eau
A	Ca HCO ₃
A1	Ca (Mg) HCO ₃
A2	Ca HCO ₃ (SO ₄)
A3	Ca (Mg) HCO ₃ (SO ₄)
B	Ca Mg HCO ₃
C	Ca (Mg) HCO ₃ SO ₄
D	Ca Mg HCO ₃ SO ₄
E	Ca (Mg) SO ₄ HCO ₃
E1	Ca Mg HCO ₃ SO ₄
E2	Ca Mg SO ₄ HCO ₃
E3	Ca (Mg) SO ₄ HCO ₃
E4	Ca SO ₄ HCO ₃
N	Ca Na (Mg) HCO ₃ (Cl)
N1	Ca Na HCO ₃ Cl (SO ₄)
N2	Ca (Na) HCO ₃ (Cl)
N3	Ca (Na) HCO ₃ (SO ₄)
N4	Ca (Mg) (Na) HCO ₃ SO ₄
N5	Ca (Mg) (Na) HCO ₃
CL	Ca HCO ₃ (Cl)

ANNEXE 4

LISTE DES ECHANTILLONS DE ROCHES UTILISES DANS LES TESTS DE LIXIVIATION

CODE	poids (g)	région géographique		description de l'échantillon	classification géologique			
		n°	nom		âge	péto. milieu		
JD1	15.11	1	Jura française	La Doye	calcirudite jaunâtre avec fossiles (bivalvia), Bathonien	J2	C	PP
J1a1	16.08	1	Jura française	Seille	calcirudite jaunâtre et verdâtre avec fossiles, Bajocien inf.-Aalénien	J2	C	PP
J1a2	14.99	1	Jura française	Seille	calcaire micritique compact gris, Bajocien inférieur-Aalénien	J2	C	PP
L41	15.00	1	Jura française	Galanine	calcaire marneux schisteux gris foncé, passage Aalénien inférieur-Aalénien supérieur	J2	CM	PI-B
S5	14.99	1	Jura française	La Romaine	calcaire recristallisé, biosparite, Bathonien	J2	C	PP
S4	15.22	1	Jura française	Baignes	calcaire micritique, Bathonien	J2	C	PP
S21	15.60	1	Jura française	Bequignère	calcaire micritique avec recristallisations de calcite secondaire en cavités, Bathonien	J2	C	PP
S22	15.30	1	Jura française	Vesoul	Bajocien inférieur et supérieur (j1c + j1a)	J2	C	PE-PP
RM	15.01	2	Jura suisse	Milandre	Rauracien	J1	C	PI
RJB1	15.07	2	Jura suisse	Marchairuz	Portlandien	J1	C	P
RJB2	15.08	2	Jura suisse	Marchairuz	Kimméridgen	J1	C	PE
RJB3	16.03	2	Jura suisse	Marchairuz	Valanginien inf + Barremien sup	C2	C	P
TIT	16.19	3	Les Bauges	Haut V. Cheran	Tithonique (4 échantillons)	J1	C	P
URG	18.02	3	Les Bauges	Haut V. Cheran	Urgonien (6 échantillons)	C2	C	PE
SEN	16.03	3	Les Bauges	Haut V. Cheran	Sénonien (4 échantillons)	C1	C	B
RSH1	15.03	4	Alpes suisses	Sieben Hengste	Schtrattenkalk	C	C	P
RSH2	15.19	4	Alpes suisses	Sieben Hengste	Grès du Hohgant	E	C grès	PI
RA1	15.04	4	Alpes suisses	Les Avants	Hettangien et Malm	J3	C	P
RGR1	15.28	4	Alpes suisses	Grandchamp	Malm et calcaire gris du Néocomien	J1+C2	C	P
SD	18.00	4	Alpes suisses	Diablerets	Séquanien, Portlandien, Valanginien schisteux et calcaire, Hauteriv., Urgon., Barré	J1-C2	C+CM	P
SM	20.00	4	Alpes suisses	Morcles	Urgonien, Couches du Drusberg (Urgonien mameux), Hauterivien, Valanginien.	C2	C+CM	P
RIC	14.99	5	Alpes maritimes	Val Corsaglia	calcaire cristallin gris du Jurassique, "Calcare di Bossea"	J	C	P
RIB	15.28	5	Alpes maritimes	Val Gesso	calcaires schisteux, Malm	J	C	P
RIP1	15.02	5	Alpes maritimes	Val Pesio	calcaire dolomitique, Trias moyen "Dolomie di S. Pietro dei Monti"	J	D	P
RIP2	15.00	5	Alpes maritimes	Val Pesio	schistes argileux et calcschistes, "Peliti di case Valmalenco", Scythien supérieur			
RAT2	15.03	6	Massif de Tanneben	Lurgrotte	calcaire dolomitique, Dévonien	D	C	PI
RID6	15.15	7	Dolomites	V.ne S. Lucano	marne calcaire, Werrfénien, Permien supérieur	T2	D;CM	
RID4	15.44	7	Dolomites	tunnel Castei	"Dolomia Principale", Norien	T1	D	PE
RID5	15.23	7	Dolomites	V.ne S. Lucano	dolomie, "Sciliar", Ladinien-Carnien	T2	D	PE
RID8	15.68	7	Dolomites	V. del Mis	calcaire marneux plus marne calcaire, "Raibl", Carnien	T1	C;CM	
RT1	15.20	8	Monte Generoso	cresta sud	"calcare selcifero lombardo", Lias	J3	C	B

CODE	poids (g)	région géographique		description de l'échantillon	classification géologique		
		n°	nom		lieu	âge	péto. milieux
RSB	15.52	9	Slovénie	Smiklavz	calcaires dolomitique plus dolomies, Ladinien	T2	C;D
RSA1	15.00	9	Slovénie	Alpes	calcaire dolomitique du Dachstein, Norien-Rhézien	T1	C;D
RSA2	15.10	9	Slovénie	Alpes	calcaire blanc plus dolomie faiblement calcaire du Dachstein, Norien-Rhézien	T1	D
RSC	14.99	9	Slovénie	zone C	calcaire du Crétacé	C	C
RSE	15.06	9	Slovénie	zone E	calcaire micritique foncé plus calcaire à nodules de silex, Jurassique	J	C
RIK2	14.98	9	Trieste	Opicina	calcaire à rudiste, Crétacé (80% de l'aquifère)	C	C
RIK1	15.28	9	Trieste	Bagnoli	calcaire à nummulites, Formation de Opicina, Paléocène-Eocène	P-E	C
RIK3	15.01	9	Trieste	Opicina	calcaire bitumineux, Formation de Monte Grisa, Paléocène	P	C
RGL1	15.04	10	Grèce du NW	Louros	calcaire avec nodules de silex, Calcaire de Sinais, Lias inférieur et moyen	J3	C
RGL2	15.05	10	Grèce du NW	Arachthos	faciès fin sublithographique plus brèche, Sénomien supérieur	C1	C
RGL3	15.09	10	Grèce du NW	Louros	Calcaire de Vigla, avec silex, Malm-Sénomien	C1-C2	C
RGL4	15.03	10	Grèce du NW	Arachthos	calcaire fin plus microbrèche calcaire, Eocène supérieur-Paléocène	P-E	C
RIA1	15.05	11	Burano	Isola Fossara	calcaire marneux rouge, "Scaglia Rosata", Turonien-Paléocène	C1-P	CM
RIA3	15.07	11	Burano	Gola Burano	"Calcare Massiccio". Lias inférieur	T1-J3	C
RIA6	15.22	11	Burano	Caprile	"Maioica", Malm-Crétacé inférieur	J1-C2	C
RIA78	15.29	11	Burano	Gola Burano	precipité en veine, cuttings puits IA6, profondeurs de -258.5 et -260 m	-	-
RIA5	15.03	11	Burano	Gola Burano	"Cormiola", Pliensbachien	J3	C
RAA1	15.02	12	Marsica orientale	Montagna Grande	calcaire détritique organogène, "Formazione della Terratta", Crétacé inférieur	C1-C2	C
RAA3	15.21	12	Marsica orientale	Genzana-Greco	pélites, marnes gris foncé plus micrite blanche, Crétacé	C1-C2	CM

âge : voir tableau 2.3. dans le texte, dans le chapitre 2;

péto. : pétrographie. C : calcaire; CM : calcaire marneux; marné, marné argileuse; D : calcaire dolomitique, dolomie calcaire, dolomie calcaire, dolomie (voir tableau 2.1. dans le texte);

milieux : milieux de dépôt. P : plate-forme; PI : plate-forme interne; PE : plate-forme externe; PP : plate-forme profonde; B : bassin, talus, pente (voir fig. 2.2. dans le texte)

ANNEXE 5

RESULTATS DES ANALYSES CHIMIQUES DES LIXIVIATS

Code	région	debut essai	durée essai	pH	Eh	C 20°C	Dureté tot.	Na+
			heures		mV	µS/cm	°f	mg/l
B	lixiblanctest	22.aoû.94	83	4.87	312	10		0.03
ria1	Appennin	17.mai.94	73	7.00	239	899	56.05	0.04
ria3	Appennin	17.mai.94	73	6.86	235	873	59.65	0.10
ria6	Appennin	17.mai.94	73	6.69	260	904	59.85	0.10
ria78	Appennin	17.mai.94	73	6.72	265	921	60.53	0.20
ria5	Appennin	17.mai.94	73	6.92	243	900	60.03	0.10
rt1	M.te Generoso	25.mai.94	67	7.08	166	812	46.94	0.20
rat2	Tanneben	25.mai.94	67	6.64	137	714	53.93	0.20
rgl1	Grèce NW	25.mai.94	67	6.75	110	684	72.58	0.10
rgl2	Grèce NW	25.mai.94	67	6.64	302	727	55.17	0.30
rgl3	Grèce NW	25.mai.94	67	6.82	177	640	74.17	0.10
rgl4	Grèce NW	25.mai.94	67	6.93	190	749	70.26	n.d.
rid6	Dolomites	25.mai.94	67	6.56	99	266	28.02	0.10
rid4	Dolomites	25.mai.94	67	6.40	104	478	44.44	0.10
rid5	Dolomites	25.mai.94	67	6.73	67	549	52.04	n.d.
rid8	Dolomites	25.mai.94	67	7.17	157	653	58.57	0.10
tit	Les Bauges	30.mai.94	70	6.65	267	712	74.40	0.20
urg	Les Bauges	30.mai.94	70	6.46	269	599	66.82	n.d.
sen	Les Bauges	30.mai.94	70	6.63	124	588	42.80	0.10
rsb	Slovénie	30.mai.94	70	6.46	145	567	73.18	0.10
rsa1	Slovénie	30.mai.94	70	6.96	155	690	69.02	0.10
rsa2	Slovénie	30.mai.94	70	6.73	302	632	74.74	0.10
rsc	Slovénie	30.mai.94	70	6.54	273	691	66.73	0.20
rse	Slovénie	30.mai.94	70	6.67	262	622	64.88	0.10
rik2	Trieste	30.mai.94	70	6.70	264	725	56.47	0.10
rik1	Trieste	30.mai.94	70	6.56	267	653	73.40	n.d.
rik3	Trieste	30.mai.94	70	6.65	247	724	51.92	0.5
jd1	Jura France	7.jun.94	76	6.28	128		48.33	0.2
jla1	Jura France	7.jun.94	76	6.38	96		45.76	0.4
jla2	Jura France	7.jun.94	76	6.48	104		52.46	0.3
L41	Jura France	7.jun.94	76	6.44	159		41.95	1.3
s5	Jura France	7.jun.94	76	6.50	133		50.53	0.1
s4	Jura France	7.jun.94	76	6.45	159		49.02	n.d.
s21	Jura France	7.jun.94	76	6.54	128		51.45	n.d.
s22	Jura France	7.jun.94	76	6.52	110		49.72	0.2
ric	Alpes Maritimes	7.jun.94	76	6.52	155		51.98	n.d.
rib	Alpes Maritimes	7.jun.94	76	6.71	105		50.88	n.d.
rip1	Alpes Maritimes	19.jun.94	93	6.74	179	837	57.67	n.d.
rip2	Alpes Maritimes	19.jun.94	74	7.04	136	769	49.88	0.1
rm	Jura CH	15.aoû.94	98	6.56	193	787	51.00	n.d.
rsh1	Préalpes CH	15.aoû.94	98	6.70	188	745	47.52	n.d.
rsh2	Préalpes CH	15.aoû.94	98	6.83	98	717	52.42	0.2
ra1	Préalpes CH	15.aoû.94	98	6.59	132	654	42.28	0.3
rgr1	Préalpes CH	15.aoû.94	98	6.62	133	736	48.64	0.1
rjb1	Jura CH	15.aoû.94	98	6.80	148	637	41.71	0.1
rjb2	Jura CH	15.aoû.94	98		157	724	48.87	0.1
rjb3	Jura CH	15.aoû.94	98	7.44	198	713	37.93	0.1
sd	Prealpes CH	22.aoû.94	83	6.84	218	682	44.16	0.1
sm	Prealpes CH	22.aoû.94	83	6.73	230	729	46.67	0.2
raa1	Appennin	22.aoû.94	83	6.79	272	693	40.73	0.2
raa3	Appennin	22.aoû.94	83	6.82	278	738	49.11	0.4

Code	Mg ⁺⁺ mg/l	K ⁺ mg/l	Ca ⁺⁺ mg/l	Cl ⁻ mg/l	NO ₃ ⁻ mg/l	SO ₄ ⁻⁻ mg/l	HCO ₃ ⁻ mg/l	Σ cat meq/l	Σ an meq/l	err balance %	TDS mg/l
B	n.d.	0.70	n.d.	1.30	n.d.	n.d.	6.81	0.03	0.15		8.84
ria1	0.20	0.50	224.32	1.30	1.00	n.d.	701.44	11.23	11.55	-1.41	930.37
ria3	2.00	0.50	235.78	1.50	3.20	n.d.	698.99	11.95	11.55	1.70	942.28
ria6	1.10	0.60	238.07	0.90	n.d.	2.60	716.16	11.99	11.82	0.73	960.11
ria78	2.30	0.40	238.81	1.50	n.d.	1.50	730.71	12.13	12.05	0.32	975.42
ria5	2.50	0.20	236.48	1.20	n.d.	1.50	721.65	12.02	11.89	0.53	963.63
rt1	2.30	0.70	184.35	n.d.	n.d.	1.80	582.94	9.42	9.59	-0.91	773.58
rat2	1.10	0.40	214.34	0.80	n.d.	n.d.	656.58	10.81	10.78	0.11	873.42
rgl1	1.50	0.20	288.43	n.d.	1.20	n.d.	876.11	14.53	14.38	0.52	1167.91
rgl2	1.90	0.20	218.00	n.d.	n.d.	n.d.	710.94	11.06	11.65	-2.63	931.47
rgl3	1.00	0.30	295.63	n.d.	n.d.	n.d.	903.65	14.85	14.81	0.13	1201.30
rgl4	n.d.	0.10	281.60	n.d.	n.d.	n.d.	866.44	14.06	14.20	-0.51	1148.56
rid6	22.20	1.80	75.72	n.d.	n.d.	n.d.	340.62	5.65	5.58	0.64	443.13
rid4	36.70	0.20	117.63	n.d.	n.d.	n.d.	530.28	8.90	8.69	1.18	684.91
rid5	n.d.	0.30	208.58	n.d.	1.00	n.d.	625.78	10.42	10.27	0.69	835.86
rid8	4.40	1.60	227.50	n.d.	1.20	2.50	710.98	11.76	11.72	0.15	951.22
tit	2.10	0.90	294.73	n.d.	n.d.	2.60	894.53	14.91	14.72	0.67	1196.06
urg	0.10	0.20	267.65	n.d.	n.d.	n.d.	890.84	13.37	14.60	-4.40	1158.79
sen	1.20	0.50	169.56	n.d.	n.d.	n.d.	518.37	8.59	8.50	0.52	690.98
rsb	3.10	0.20	288.20	n.d.	n.d.	n.d.	889.93	14.65	14.59	0.21	1181.53
rsa1	8.20	0.30	263.12	n.d.	n.d.	n.d.	838.56	13.82	13.74	0.27	1110.36
rsa2	12.10	0.20	279.62	n.d.	n.d.	n.d.	913.60	14.96	14.97	-0.05	1205.62
rsc	2.50	2.30	263.33	n.d.	n.d.	7.10	819.23	13.42	13.58	-0.58	1097.61
rse	2.20	0.20	256.41	n.d.	n.d.	n.d.	791.98	12.99	12.98	0.04	1050.91
rik2	1.90	0.20	223.20	n.d.	3.90	n.d.	679.62	11.31	11.20	0.47	908.92
rik1	2	0.2	290.89	n.d.	1.4	n.d.	890.95	14.69	14.63	0.22	1185.44
rik3	5.7	0.4	198.7	n.d.	1.1	1.8	681.53	10.42	11.23	-3.72	890.16
jd1	2	0.7	190.4	n.d.	n.d.	n.d.	582.49	9.70	9.55	0.78	776.22
jla1	2.2	1.1	179.8	0.40	3.7	14.9	545.04	9.21	9.31	-0.58	749.74
jla2	2.9	0.5	205.5	n.d.	n.d.	48.1	574.41	10.52	10.42	0.51	832.84
L41	5.9	3.6	158.4	0.20	n.d.	4.1	515.03	8.55	8.53	0.08	693.37
s5	2.2	0.6	198.9	n.d.	n.d.	n.d.	617.69	10.13	10.12	0.04	820.25
s4	0.1	0.1	196.31	n.d.	n.d.	n.d.	599.28	9.81	9.82	-0.06	796.46
s21	1.7	0.2	203.4	n.d.	n.d.	n.d.	629.89	10.30	10.32	-0.13	835.25
s22	2	0.4	196	0.20	n.d.	n.d.	604.02	9.97	9.91	0.31	803.41
ric	1.9	0.2	205.2	n.d.	n.d.	n.d.	632.80	10.41	10.37	0.18	840.10
rib	1.3	0.2	201.8	n.d.	n.d.	n.d.	619.83	10.18	10.16	0.13	823.13
rip1	4.2	0.9	224.22	n.d.	n.d.	n.d.	704.35	11.57	11.54	0.11	935.09
rip2	4.3	1.1	192.83	n.d.	n.d.	n.d.	613.40	10.02	10.05	-0.17	813.27
rm	0.5	0.3	203.6	n.d.	n.d.	n.d.	627.03	10.21	10.28	-0.33	831.56
rsh1	0.1	0.1	190.3	0.20	1.4	n.d.	612.81	9.51	10.07	-2.85	805.68
rsh2	2.8	0.9	205.5	n.d.	n.d.	n.d.	583.85	10.53	9.57	4.76	794.67
ral	2.5	0.8	165.34	0.20	n.d.	2.2	517.28	8.50	8.53	-0.18	691.09
rgr1	1.8	0.1	191.98	1.10	n.d.	n.d.	590.88	9.74	9.72	0.13	787.15
rjb1	2.4	0.8	163.22	n.d.	n.d.	n.d.	506.19	8.37	8.30	0.44	673.68
rjb2	2.9	0.2	191.1	n.d.	n.d.	n.d.	581.88	9.79	9.54	1.30	776.32
rjb3	1.8	0.7	149.06	n.d.	n.d.	n.d.	467.76	7.61	7.67	-0.36	620.26
sd	1.7	0.4	174.2	n.d.	n.d.	n.d.	531.17	8.86	8.71	0.88	708.52
sm	1.5	1.2	184.6	n.d.	n.d.	1.4	575.93	9.38	9.47	-0.47	766.08
raa1	1.6	0.6	160.6	1.10	n.d.	n.d.	545.38	8.17	8.97	-4.64	709.49
raa3	2.5	1.4	192.7	1.80	n.d.	n.d.	581.98	9.88	9.59	1.48	781.64

n.d. = non détecté

Code	Si mg/l	H4SiO4 mg/l	Sr++ mg/l	F- mg/l	Li µg/l	B µg/l	Al µg/l	Sc µg/l	Ti µg/l
B	n.d.	n.d.		0.02	n.d.	7.40	3.20	0.04	0.04
ria1	0.46	1.57	0.1245	0.16	n.d.	2.20	4.10	0.02	0.68
ria3	0.06	0.21	0.1134	0.10	n.d.	7.40	7.40	0.01	0.08
ria6	0.17	0.58	0.0903	0.24	0.50	24.50	3.20	0.04	0.02
ria78	n.d.	n.d.	0.0710	0.11	n.d.	2.90	7.00	0.02	0.16
ria5	n.d.	n.d.	0.1418	0.11	n.d.	0.30	2.10	0.01	0.05
rt1	0.38	1.29	0.1901	0.18	n.d.	5.60	>100	0.06	0.70
rat2	n.d.	n.d.	0.1358	0.08	n.d.	1.30	14.40	0.04	0.05
rgl1	0.11	0.37	0.1840	0.09	n.d.	1.20	2.20	0.04	0.11
rgl2	0.04	0.13	0.1212	0.16	n.d.	1.80	3.50	0.02	0.15
rgl3	0.18	0.62	0.1546	0.08	n.d.	1.10	2.10	0.04	0.25
rgl4	0.12	0.42	0.1566	0.09	n.d.	n.d.	1.50	0.05	0.04
rid6	0.79	2.70	0.0217	0.13	0.30	4.50	3.90	0.12	0.08
rid4	n.d.	n.d.	0.0287	0.13	n.d.	n.d.	2.60	n.d.	0.01
rid5	0.06	0.21	0.0332	0.12	n.d.	1.20	0.10	0.02	0.04
rid8	0.86	2.94		0.09	1.30	3.70	1.70	0.14	0.04
tit	0.29	1.00	0.1091	0.13	0.10	6.10	21.60	0.07	0.10
urg	n.d.	n.d.	0.0391	0.08	n.d.	n.d.	9.20	0.01	0.07
sen	0.36	1.24	0.3489	0.20	n.d.	2.80	4.40	0.40	0.31
rsb	n.d.	n.d.	0.0565	0.09	n.d.	8.60	1.50	0.09	0.02
rsa1	0.02	0.08	0.1217	0.10	n.d.	2.70	1.30	0.10	0.05
rsa2	n.d.	n.d.	0.0892	0.09	n.d.	0.90	4.30	0.06	0.19
rsc	0.86	2.94	0.2106	0.13	2.70	6.60	6.70	0.04	0.62
rse	0.00	0.01	0.2435	0.16	n.d.	3.90	5.70	0.03	0.06
rik2	n.d.	n.d.	0.2350	0.10	n.d.	2.80	3.00	0.09	0.06
rik1	n.d.	n.d.	0.1420	0.09	n.d.	3.00	2.20	0.19	0.15
rik3	0.13	0.43	0.1772	0.25	2.10	4.60	8.80	0.23	0.20
jd1	0.13	0.43	0.1867	0.12	0.32	3.60	1.70	n.d.	0.20
jla1	0.64	2.20	0.3331	0.13	1.26	4.70	2.90	n.d.	0.17
jla2	0.33	1.13	0.1852	0.12	1.01	4.10	>100	n.d.	0.70
L41	1.41	4.84	0.3790	0.15	6.32	15.40	3.70	0.20	0.25
s5	0.22	0.76	0.2890	0.11	0.75	2.40	1.50	n.d.	0.11
s4	0.20	0.67	0.1511	0.10	0.39	n.d.	>100	n.d.	0.23
s21	0.02	0.06	0.1148	0.09	0.27	2.50	1.50	n.d.	0.17
s22	0.17	0.59	0.1848	0.12	0.37	3.10	1.10	n.d.	0.20
ric	n.d.	n.d.	0.3685	0.09	0.20	2.00	0.90	n.d.	0.02
rib	n.d.	n.d.	0.1201	0.08	0.18	0.60	0.70	n.d.	0.07
rip1	0.41	1.42	0.5172	0.09	0.99	4.10	4.60	n.d.	0.17
rip2	0.45	1.54	0.4813	0.08	1.15	4.50	2.70	n.d.	0.34
rm	0.04	0.13	0.0561	0.05	0.32	3.10	8.30	n.d.	0.14
rsh1	0.23	0.77	0.2815	0.06	1.50	1.50	2.00	n.d.	0.04
rsh2	0.42	1.42	0.4045	0.05	1.81	9.30	16.20	n.d.	0.28
ra1	0.72	2.47	0.3885	0.05	1.02	7.50	5.40	n.d.	0.02
rgr1	0.35	1.19	0.2490	0.07	2.47	10.60	15.80	n.d.	0.11
rjb1	0.29	0.97	0.1285	0.04	1.01	3.80	43.90	n.d.	0.08
rjb2	0.04	0.14	0.1503	0.04	0.60	5.70	1.90	n.d.	0.22
rjb3	0.25	0.84	0.1783	0.03	0.83	5.30	45.90	n.d.	0.05
sd	0.28	0.95	0.6062	0.09	1.64	4.10	6.60	n.d.	0.27
sm	0.36	1.25	0.2222	0.05	0.90	6.80	31.10	n.d.	0.24
raa1	0.00	0.01	0.1891	0.04	1.21	3.10	47.90	n.d.	0.86
raa3	0.25	0.86	0.1425	0.04	0.94	8.00	>100	n.d.	0.35

n.d. = non détecté

Code	V	Cr	Fe	Mn	Ni	Co	Cu	Zn	As
	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l
B	0.14	0.03	2.20	8.87	0.44	0.14	0.90	8.20	n.d.
ria1	1.59	n.d.	0.23	58.26	0.69	0.29	0.26	n.d.	0.03
ria3	0.14	n.d.	4.00	9.86	1.18	0.11	0.12	19.50	n.d.
ria6	0.41	n.d.	1.73	42.95	3.91	0.89	0.25	2.20	0.05
ria78	0.13	n.d.	0.72	2.87	0.72	0.11	0.37	5.90	n.d.
ria5	0.30	n.d.	0.24	9.40	2.12	0.30	0.24	n.d.	0.04
rt1	1.38	1.19	24.78	20.11	23.87	0.80	0.96	6.00	n.d.
rat2	0.14	0.55	57.93	39.64	0.96	0.22	0.21	2.20	n.d.
rgl1	0.15	n.d.	97.82	41.35	2.39	2.17	0.62	7.50	n.d.
rgl2	0.26	0.22	7.71	74.40	1.30	1.12	0.65	2.10	n.d.
rgl3	0.30	n.d.	12.29	91.41	2.61	2.83	0.39	6.50	n.d.
rgl4	0.30	n.d.	1.03	80.71	1.92	2.56	0.35	n.d.	n.d.
rid6	0.33	0.08	207.82	n.d.	1.73	2.58	0.43	6.20	n.d.
rid4	2.71	0.08	135.13	8.11	3.30	0.38	0.16	5.10	n.d.
rid5	0.46	0.04	242.62	64.24	4.71	3.51	0.04	6.50	n.d.
rid8	0.15	n.d.	11.99	166.72	1.53	3.02	3.25	1.20	n.d.
tit	0.41	n.d.	16.65	67.93	8.67	5.95	3.29	9.50	n.d.
urg	0.27	0.10	1.66	11.01	1.24	0.12	0.66	0.60	n.d.
sen	0.28	0.84	17.48	57.31	28.68	1.64	0.03	3.40	n.d.
rsb	0.15	0.22	2.06	10.77	6.70	0.16	n.d.	10.30	n.d.
rsa1	0.11	n.d.	4.22	7.21	2.14	0.24	0.07	1.80	n.d.
rsa2	0.11	0.03	3.62	8.91	1.56	0.13	0.28	6.10	n.d.
rsc	2.74	0.04	6.11	110.67	9.02	2.32	0.11	26.20	n.d.
rse	0.26	n.d.	2.05	6.96	1.60	0.18	0.29	12.50	n.d.
rik2	4.02	n.d.	3.00	3.19	1.71	0.16	0.08	135.00	n.d.
rik1	4.78	0.30	1.76	4.93	3.48	0.11	0.16	30.90	n.d.
rik3	3.03	0.46	3.37	3.56	8.42	0.57	0.80	1.70	0.04
jd1	0.74	0.41	29.50	22.68	3.83	0.46	n.d.	9.20	n.d.
jla1	0.04	1.23	43.68	114.90	13.94	1.03	n.d.	3.90	n.d.
jla2	0.10	5.69	51.07	53.73	23.06	0.67	n.d.	15.50	n.d.
L41	0.16	0.16	3.50	290.00	5.70	4.80	0.15	3.20	n.d.
s5	0.23	5.90	13.98	16.90	16.50	0.63	0.60	7.20	0.10
s4	n.d.	4.32	16.03	58.21	16.68	0.75	n.d.	n.d.	n.d.
s21	n.d.	2.21	19.88	5.98	8.98	0.28	n.d.	1.00	n.d.
s22	0.17	2.21	31.64	91.57	12.82	1.19	n.d.	7.70	n.d.
ric	0.02	1.73	n.d.	14.37	7.60	0.25	n.d.	1.60	n.d.
rib	n.d.	1.50	34.02	11.53	6.72	0.92	n.d.	0.70	0.06
rip1	0.02	4.70	23.51	49.41	17.82	0.95	0.16	1.10	n.d.
rip2	n.d.	3.95	37.33	46.88	14.76	0.80	n.d.	9.90	n.d.
rm	0.07	7.88	4.42	30.90	11.81	0.44	1.25	9.10	n.d.
rsh1	0.96	9.58	6.88	55.39	25.70	0.84	0.16	n.d.	n.d.
rsh2	0.55	8.55	83.72	36.09	13.05	0.80	0.56	6.50	n.d.
ra1	0.38	6.59	3.86	79.08	30.67	3.27	0.07	3.20	0.01
rgr1	0.03	5.96	19.50	96.87	21.13	4.24	0.99	24.60	n.d.
rjb1	3.06	8.10	6.24	9.33	12.33	0.56	3.88	6.00	n.d.
rjb2	0.25	7.81	4.35	3.57	14.03	0.44	0.56	4.60	0.01
rjb3	1.79	7.92	7.69	55.80	15.60	0.69	0.44	5.30	0.04
sd	0.10	8.54	7.86	32.95	15.24	1.78	0.41	8.50	n.d.
sm	0.01	5.79	6.38	35.12	11.04	1.07	0.20	29.70	n.d.
raa1	0.07	7.39	10.77	36.45	12.40	0.41	2.97	5.70	0.07
raa3	0.20	8.15	6.68	31.21	20.24	0.54	1.69	15.90	n.d.

n.d. = non détecté

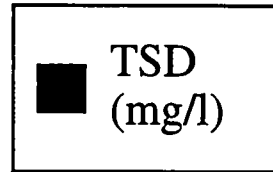
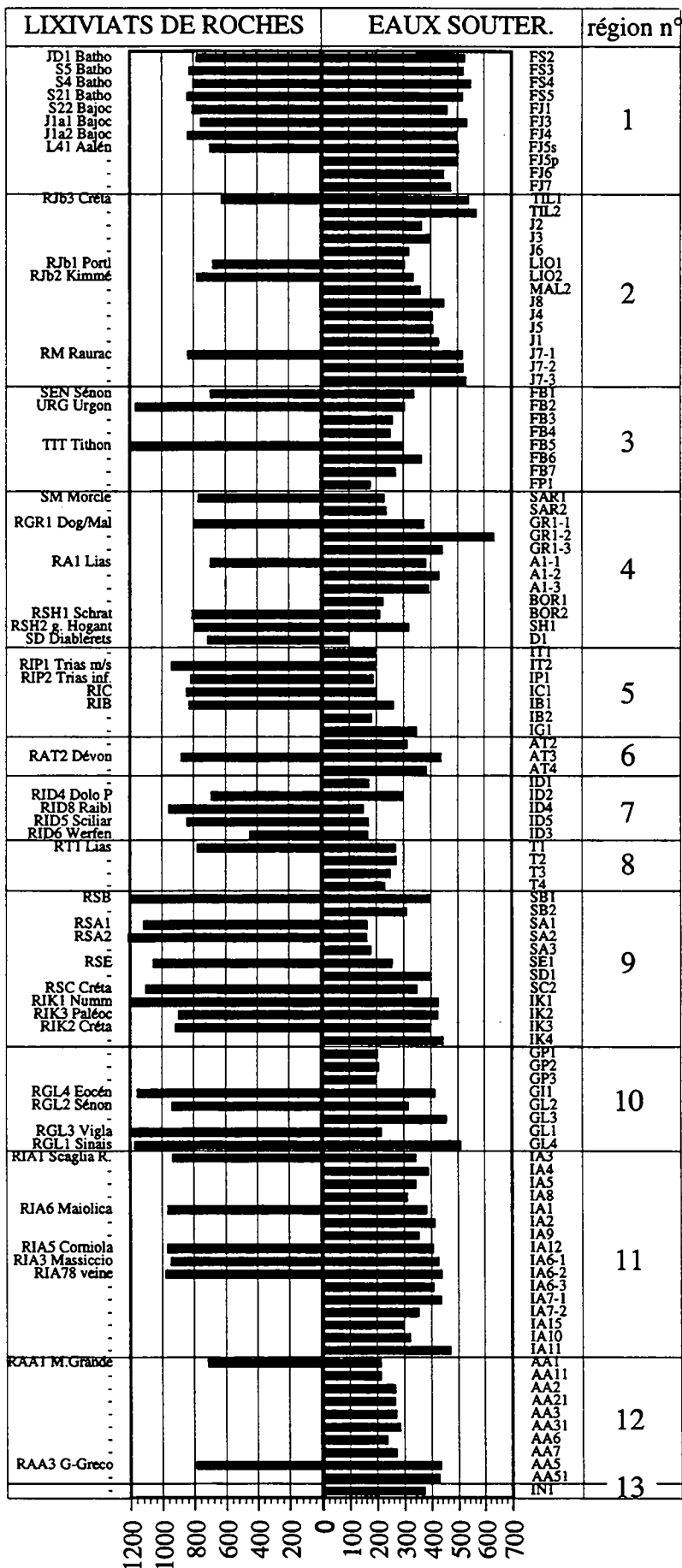
Code	Br	Rb	Mo	Cd	I	Ba	Pb	U
	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l
B	0.37	1.28	0.53	0.05	1.10	1.55	0.15	n.d.
ria1	0.40	0.88	0.13	n.d.	2.90	11.25	0.08	n.d.
ria3	0.33	0.55	0.25	0.01	5.60	3.02	0.05	0.02
ria6	0.34	1.43	5.22	0.02	3.10	495.84	n.d.	n.d.
ria78	0.50	0.40	0.39	0.01	6.20	28.61	n.d.	0.15
ria5	0.31	0.60	2.12	0.02	3.10	4.26	0.08	0.12
rt1	0.29	1.56	13.67	0.08	2.80	10.51	0.94	0.20
rat2	0.22	0.56	0.97	0.04	2.60	5.04	0.38	0.26
rgl1	0.25	0.18	1.50	0.05	3.10	6.03	0.17	n.d.
rgl2	0.30	0.62	1.47	0.03	5.00	5.32	0.97	n.d.
rgl3	0.16	0.23	0.78	0.02	3.90	23.76	0.01	n.d.
rgl4	0.15	0.19	0.36	0.02	1.20	44.91	n.d.	n.d.
rid6	0.37	2.81	0.34	0.02	2.90	15.96	0.29	0.13
rid4	0.12	0.27	1.25	0.01	2.40	2.84	0.12	1.19
rid5	0.36	0.24	0.57	0.02	2.70	2.27	0.03	0.17
rid8	0.40	3.85	0.87	0.01	2.90	523.79	0.07	n.d.
tit	0.44	3.36	1.38	0.06	5.30	15.61	0.33	0.06
urg	0.13	0.64	7.70	0.02	4.80	1.69	0.53	0.02
sen	0.32	0.44	0.40	0.10	3.70	12.93	0.21	0.23
rsb	0.12	0.04	0.30	0.02	2.90	4.80	0.14	0.61
rsa1	0.19	0.17	0.43	n.d.	3.40	4.01	n.d.	n.d.
rsa2	0.24	0.27	3.77	0.13	4.80	1.19	0.14	n.d.
rsc	0.27	4.93	0.96	0.01	4.10	162.53	0.04	0.17
rse	0.22	0.67	1.34	0.02	5.60	11.54	0.14	n.d.
rik2	0.21	0.29	0.86	0.03	3.90	3.97	0.01	2.36
rik1	0.18	0.43	1.04	0.01	2.70	5.29	0.29	1.07
rik3	1.18	0.65	20.49	0.01	4.00	16.33	0.79	4.09
jd1	0.34	2.12	0.70	0.08	3.90	2.88	0.22	0.17
j1a1	0.50	0.63	0.85	0.10	4.50	4.93	0.12	0.72
j1a2	0.48	0.25	0.51	0.09	4.50	0.65	0.15	1.19
L41	0.60	3.80	0.30	0.03	9.40	8.01	0.04	0.15
s5	0.20	0.10	0.02	0.10	4.40	2.60	0.15	0.20
s4	0.12	0.39	0.24	0.11	1.00	3.48	0.11	0.45
s21	0.25	n.d.	0.30	0.06	7.80	3.54	0.18	0.47
s22	0.35	n.d.	0.33	0.10	7.50	8.31	0.17	0.38
ric	0.18	n.d.	0.01	0.06	3.70	6.76	0.17	0.64
rib	0.10	n.d.	0.23	0.07	16.10	4.50	0.10	0.60
rip1	0.39	0.37	0.17	0.08	3.20	137.42	0.27	1.74
rip2	0.67	0.53	0.14	0.10	2.80	109.19	0.32	1.44
rm	0.15	n.d.	0.07	0.12	2.10	7.98	0.11	0.52
rsh1	0.10	0.51	0.27	0.06	0.60	19.23	0.15	0.80
rsh2	0.26	1.59	0.70	0.07	3.20	82.33	0.83	0.44
ra1	0.14	0.33	0.47	0.09	1.90	39.96	0.19	0.34
rgr1	0.03	0.96	0.27	0.13	3.00	107.00	0.16	0.02
rjb1	0.12	1.66	0.08	0.09	1.70	4.64	0.73	1.47
rjb2	n.d.	0.86	0.02	0.09	2.00	2.30	0.24	0.64
rjb3	0.01	0.51	0.14	0.08	1.60	5.92	0.20	1.39
sd	0.14	0.41	0.20	0.08	1.40	4.73	0.56	0.25
sm	0.08	0.76	0.51	0.09	2.10	4.09	0.52	0.39
raa1	0.39	4.06	0.09	0.10	1.50	11.39	1.21	0.52
raa3	0.22	1.28	0.11	0.08	1.60	15.21	0.70	0.23

n.d. = non détecté

ANNEXE 6

VARIABILITE SPATIALE DE MINERALISATION TOTALE DANS LES LIXIVIATS DE ROCHES ET DANS LES EAUX SOUTERRAINES

ANNEXE 6



n°	Nom de la région
1	Jura français
2	Jura suisse
3	Bauges, Parmelan
4	Alpes suisses
5	Alpes maritimes
6	Tanneben
7	Dolomites
8	Tessin
9	Slovénie
10	Grèce du NW
11	Burano
12	Marsica orientale
13	Alburni

Variabilité spatiale de la minéralisation totale dans les lixiviats de roches et dans les eaux souterraines.

ANNEXE 7

**CALCULS THERMODYNAMIQUES :
espèces en solution dans les eaux
souterraines exprimées en ‰**

ANNEXE 7b

**EXTRAIT DE LA BASE DE DONNÉES
DE NORDSTROM et al. (1990) :
liste des espèces en solution aqueuse et leur
charge ionique**

**Calculs thermodynamiques :
espèces en solution dans les eaux souterraines**

ANNEXE 7

élément	charge	Aluminium								Arsenic		Bore		Baryum		Brome		Calcium		Chlor		Carbone		Cuivre							
		3	2	1	0	2	1	0	-1	0	-2	0	-1	2	1	0	-1	2	0	1	0	-1	0	1	-1	2	0				
espèce		Al	AlF	AlF2	AlF3aq	AlOH	Al(OH)2	Al(OH)3	Al(OH)4	H3AsO3aq	HAsO4	H2AsO4	H3BO3aq	H2BO3	Ba	BaHCO3	BaSO4aq	Br	Ca	CaCO3aq	CaHCO3	CaSO4aq	Cl	HCO3	H2CO3aq	Cu	CuCl2	Cu	CuCO3aq		
Grandchamp	GR1-1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
Grandchamp	GR1-2	0	1	0	0	1	14	4	79	-	-	-	100	0	73	1	26	100	87	0	2	11	100	77	21	-	-	-	13	50	
Grandchamp	GR1-3	0	0	0	-	1	9	4	86	-	-	-	99	1	84	1	15	100	92	0	2	6	100	81	18	-	-	-	11	49	
LesAvants	A1-1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100	0	83	1	16	100	92	0	2	6	100	77	22	-	-	-	15	45	
LesAvants	A1-2	0	1	1	0	2	15	4	78	-	-	-	100	0	82	1	17	100	92	0	2	6	100	77	22	-	-	-	15	46	
LesAvants	A1-3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	73	27	99	1	84	1	15	100	93	0	2	5	100	80	18	-	-	-	12	47	
Dullive	J3	-	0	0	-	0	2	2	97	-	87	13	99	1	97	2	1	100	97	0	3	0	100	90	8	-	-	-	3	47	
Montant	J2	-	0	0	-	0	2	2	96	-	87	13	99	1	98	2	0	100	97	0	3	0	100	90	8	-	-	-	3	45	
Brassus	J6	-	0	0	-	0	1	1	97	-	89	11	98	2	98	1	1	100	97	0	2	0	100	92	7	-	-	-	2	36	
Mercier	J8	-	0	0	0	0	2	2	96	-	85	16	99	1	96	2	2	100	96	0	3	1	100	89	9	-	-	-	4	56	
Moulinet	J4	-	0	0	-	0	1	2	97	-	-	-	99	1	95	2	3	100	96	0	3	1	100	91	8	-	-	-	3	47	
Cossaux	J5	-	0	0	0	0	4	3	93	-	-	-	99	1	95	2	2	100	96	0	3	1	100	85	13	-	-	-	7	57	
PetiteDou	J1	1	20	19	1	8	30	3	18	-	-	-	100	0	96	2	2	100	97	0	3	1	100	53	46	-	-	-	23	36	
Milandre	J7-1	-	-	-	-	-	-	0	1	99	-	-	-	96	4	96	2	2	100	95	1	3	1	100	94	3	-	-	-	1	33
Bure	J7-2	-	-	-	-	-	-	0	1	99	-	-	-	97	3	96	2	2	100	95	1	3	1	100	94	4	-	-	-	1	38
Maira	J7-3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	97	3	96	2	1	100	95	1	3	0	100	93	4	-	-	-	1	38
Beausholen	SH1	-	0	0	0	0	4	3	93	-	80	20	99	1	97	1	2	100	97	0	2	1	100	87	12	-	-	-	6	48	
Lixence	D1	0	2	2	0	1	13	4	78	-	-	-	100	0	92	0	8	-	97	0	0	3	-	79	21	-	-	-	19	21	
Paolaccio	T1	-	0	0	-	0	5	3	91	-	76	24	99	1	96	1	3	100	97	0	2	1	100	85	14	-	-	-	9	47	
CadelFerec	T2	-	0	0	-	0	2	2	97	-	86	14	99	1	96	1	2	100	97	0	2	1	100	91	8	-	-	-	3	37	
Bossi	T3	-	-	-	-	-	0	1	99	-	93	7	97	3	97	1	2	100	97	1	2	1	100	95	4	-	-	-	1	24	
BucodellaSovaglia	T4	-	0	0	-	0	2	2	97	-	86	14	99	1	97	1	2	100	97	0	2	1	100	91	8	-	-	-	4	34	
Lionne	LIO1	0	-	-	-	2	16	4	78	-	-	-	100	0	98	1	1	100	98	0	2	0	100	76	23	-	-	-	13	49	
Lionne	LIO2	0	0	0	-	0	7	3	89	-	76	24	99	1	98	1	-	100	98	0	2	-	100	83	15	-	-	-	8	50	
Tilnet	TIL1	-	-	-	-	0	2	2	97	-	-	-	99	1	96	2	2	100	96	0	3	1	100	90	8	-	-	-	3	51	
Tilnet	TIL2	0	0	0	-	1	8	4	87	-	73	27	99	1	96	2	2	100	96	0	3	1	100	81	17	-	-	-	8	58	
Malagne	MAL2	0	1	0	0	1	15	4	78	-	67	33	100	0	98	2	-	100	97	0	2	-	100	77	22	-	-	-	12	52	
Bomels	BOR1	0	-	-	-	2	16	4	77	-	-	-	100	0	89	1	11	-	95	0	1	4	-	76	23	-	-	-	19	37	
Bomels	BOR2	0	2	1	0	5	30	5	56	-	55	45	100	0	89	1	10	100	95	0	1	3	-	67	32	-	-	-	26	35	
Sarve	SAR1	0	18	62	7	2	7	1	4	-	-	-	100	0	90	1	9	100	95	0	1	3	100	52	48	-	-	-	36	27	
Sarve	SAR2	-	0	0	-	0	2	2	96	-	86	14	99	1	91	1	8	100	96	0	1	3	-	91	8	-	-	-	-	-	
LaRave	FB1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	99	1	96	2	2	100	97	0	2	1	100	81	18	-	-	-	10	52	
PlaneauChatelard	FB2	0	0	0	-	0	6	3	90	-	76	24	99	1	97	1	1	100	97	0	2	0	100	84	15	-	-	-	8	49	
Pissieu	FB3	0	1	0	-	1	14	5	79	-	67	33	100	0	98	1	0	100	98	0	2	0	100	77	22	-	-	-	-	-	
BoisLeyat	FB4	0	0	0	0	1	9	4	87	-	74	26	99	1	97	1	1	100	98	0	2	0	-	82	17	-	-	-	10	46	
Teuvière	FB5	0	0	1	0	1	8	3	87	-	-	-	99	1	97	1	1	100	97	0	2	0	100	82	17	-	-	-	-	-	
Fontany	FB6	-	-	-	-	0	1	1	98	-	89	11	98	2	96	2	2	100	96	0	3	1	100	92	6	-	-	-	-	-	
NDBellevaux	FB7	0	1	0	0	1	11	4	83	-	71	29	99	1	98	1	1	100	98	0	2	0	100	80	19	-	-	-	-	-	
Bunant	FP1	0	1	0	0	1	14	4	80	-	-	-	100	0	99	1	0	100	99	0	1	0	100	79	20	-	-	-	-	-	
SeilleNord	FJ1	0	0	0	-	0	5	3	91	-	77	23	99	1	97	2	1	100	96	0	3	0	100	84	14	-	-	-	7	57	
Etroulois	FJ3	-	0	0	-	0	1	2	97	-	87	13	99	1	97	2	1	100	96	1	4	0	100	90	8	-	-	-	3	54	
Aldegrin	FJ4	-	0	0	-	0	3	3	94	-	81	19	99	1	97	2	1	100	96	0	3	0	100	87	12	-	-	-	5	57	
Dard(tropplein)	FJ5s	0	1	0	0	1	12	5	82	-	68	32	100	0	97	2	1	100	96	0	3	0	100	78	21	-	-	-	-	-	
Dard(perenne)	FJ5p	0	1	0	0	1	12	5	82	-	68	32	100	0	97	2	1	100	96	0	4	0	100	78	21	-	-	-	9	58	
LaDoye	FJ6	-	-	-	-	-	0	1	99	-	93	7	97	3	97	2	1	100	96	1	3	0	100	94	4	-	-	-	-	-	
Galantine	FJ7	-	0	-	-	0	2	4	94	-	75	25	99	1	96	3	0	100	95	0	5	0	100	84	14	-	-	-	6	67	
Champdamoy	FS2	-	-	-	-	-	0	1	99	-	-	-	97	3	93	2	5	100	94	1	3	2	100	94	4	-	-	-	1	38	
Filain	FS3	-	-	-	-	0	1	1	98	-	92	8	98	2	96	2	2	100	95	1	3	1	100	93	5	-	-	-	1	43	
Baignes	FS4	-	-	-	-	0	1	1	98	-	90	10	98	2	96	2	2	100	95	1	4	1	100	92	6	-	-	-	-	-	
LaRomaine	FS5	-	0	0	-	0	2	2	96	-	85	15	99	1	97	2	1	100	96	0	3	0	100	89	9	-	-	-	4	56	
ZnidarjevMlin	SB1	0	0	0	-	0	8	4	88	-	73	27	99	1	94	2	4	100	95	0	3	2	100	81	17	-	-	-	-	-	
SmolskaRaven	SB2	0	0	0	-	1	9	4	86	-	72	28	99	1	96	1	2	100	97	0	2	1	100	81	18	-	-	-	-	-	
Nadize	SA1	0	1	0	0	2	15	4	78	-	68	32	100	0	-	-	-	98	0	1	0	100	78	22	-	-	-	-	-		
Soce	SA2	0	1	1	0	2	18	4	74	-	65	35	100	0	-	-	-	98	0	1	0	100	76	24	-	-	-	-	-		
Mozica	SA3	0	1	0	0	2	16	4	76	-	66	34	100	0	-	-	-	98	0	1	1	100	76	23	-	-	-	-	-		
Brestovica	SD1	-	0	0	-	0	4	3	93	-	77	23	99	1	95	2	3	100	96	0	3	1	100	85	13	-	-	-	7	55	
Fiesa	SC1	-	0	0	-	0	4	3	93	-	78	22	99	1	92	3	6	100	93	0	4	2	100	85	13	-	-	-	5	64	
Rizana	SC2	0	0	0	-	0	7	4	89	-	73	27	99	1	96	2	2	100	97	0	3	1	100	82	17	-	-	-	-	-	
Hotesk	SE1	-	0	0	-	0	4	3	94	-	80	20	99	1	97	1	2	100	97	0	2	1	100	87	12	-	-				

**Calculs thermodynamiques :
espèces en solution dans les eaux souterraines**

ANNEXE 7

élément	charge	Aluminium				Arsenic			Bore		Baryum			Brome		Calcium			Chlor		Carbone		Cuivre						
		3	2	1	0	2	1	0	0	-1	2	1	0	-1	2	0	1	0	-1	-1	0	1	-1	2	0				
espèce		Al	AlF	AlF2	AlF3aq	AlOH	Al(OH)2	Al(OH)3	Al(OH)4	H3AsO3aq	HA5O4	H2AsO4	H3BO3aq	H2BO3	Ba	BaHCO3	BaSO4aq	Br	Ca	CaCO3aq	CaHCO3	CaSO4aq	Cl	HCO3	H2CO3aq	Cu	CuCl2	Cu	CuCO3aq
AgiosGeorgios	GL4	-	0	0	0	0	2	2	96	-	85	15	99	1	81	1	17	100	91	0	2	7	100	89	9	-	-	5	47
PantanaBassa	IA1	0	0	0	-	0	6	4	90	-	73	27	99	1	95	2	3	100	96	0	3	1	100	82	16	-	-	9	55
TanaBassa	IA2	-	0	0	-	0	4	3	92	-	77	23	99	1	95	2	3	100	96	0	3	1	100	85	14	-	-	-	-
Grotone	IA9	0	1	3	1	0	6	4	86	-	77	27	99	1	96	2	3	100	96	0	3	1	100	82	17	-	-	9	54
Vena	IA3	0	0	0	-	0	8	4	88	-	72	28	99	1	97	2	2	100	97	0	2	1	100	82	17	-	-	-	-
Peschiera	IA4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	77	23	99	1	96	2	2	100	96	0	3	1	100	85	14	-	-	-	-
Botano	IA5	-	-	-	-	0	1	2	97	-	87	13	99	1	97	2	2	100	97	0	3	1	100	91	8	-	-	3	45
BadiadiSittia	IA8	-	0	0	-	0	5	3	92	-	77	23	99	1	97	1	2	100	97	0	2	1	100	85	14	-	-	-	-
Fontanaccia	IA12	0	0	0	0	0	5	3	92	-	77	23	99	1	82	1	16	100	92	0	2	6	100	85	14	-	-	-	-
PozzoAQUATER	IA6-1	-	0	0	0	0	5	3	92	-	78	22	99	1	79	1	20	100	90	0	2	8	100	85	14	-	-	-	-
PozzoAQUATER	IA6-2	-	-	-	-	0	3	4	92	-	-	-	99	1	79	1	20	100	89	0	2	9	100	81	17	-	-	13	55
PozzoAQUATER	IA6-3	-	0	1	0	0	2	2	94	-	-	-	99	1	78	1	22	100	90	0	1	9	100	89	10	-	-	6	40
PozzoAGIP	IA7-1	0	0	0	0	0	7	4	89	-	73	27	99	1	79	1	20	100	90	0	2	8	100	82	17	-	-	-	-
PozzoAGIP	IA7-2	-	0	0	0	0	1	1	98	-	-	-	98	2	79	1	21	100	90	0	1	8	100	93	5	-	-	-	-
PozzoComune	IA15	-	0	0	0	0	1	2	96	-	-	-	99	1	78	0	22	100	90	0	1	9	100	90	8	-	-	6	24
Pascelupo	IA10	0	0	0	0	0	7	4	88	-	72	28	99	1	93	1	6	100	96	0	2	2	100	82	17	-	-	-	-
Massiccio	IA11	0	0	1	0	0	6	4	89	-	74	26	99	1	77	1	22	100	89	0	2	9	100	82	16	-	-	12	48
Tasso	AA1	0	1	3	0	1	7	3	84	-	-	-	99	1	98	1	1	100	98	0	2	0	100	83	16	-	-	10	41
Tasso	AA11	-	-	-	-	-	-	-	-	-	75	25	99	1	98	1	1	100	98	0	2	0	100	83	16	-	-	10	41
Sega	AA2	-	0	0	-	0	2	2	96	-	-	-	99	1	98	1	0	100	98	0	2	0	100	91	8	-	-	3	38
Sega	AA21	-	0	0	0	0	3	2	95	-	83	17	99	1	98	1	0	100	98	0	2	0	100	89	10	-	-	-	-
Cauto	AA3	-	-	-	-	0	1	99	-	-	-	-	97	3	98	1	0	100	97	1	2	0	100	94	4	-	-	1	26
Cauto	AA31	-	-	-	-	-	-	-	-	-	88	12	98	2	98	1	1	100	97	0	2	0	100	92	7	-	-	3	38
RaiVoltumo	AA5	-	-	-	-	-	0	1	99	-	-	-	96	4	96	2	2	100	95	1	3	1	100	95	3	-	-	0	26
RaiVoltumo	AA51	-	0	0	0	0	2	2	95	-	85	15	99	1	96	2	2	100	96	0	3	1	100	89	9	-	-	4	51
Villalago	AA6	-	0	0	0	0	4	3	92	-	80	20	99	1	99	1	-	100	98	0	2	-	100	86	13	-	-	7	43
Villalago2	AA7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	93	7	97	3	97	1	1	100	97	1	2	0	100	95	4	-	-	1	26
Petrosa	IN1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	79	21	99	1	97	2	1	100	97	0	3	0	100	86	12	-	-	-	-
Gerbido	IG1	-	0	0	-	0	4	3	93	-	-	-	-	97	2	1	-	97	0	2	0	100	86	12	-	-	6	50	
Bandito	IB1	0	0	0	0	0	8	4	87	-	-	-	99	1	90	1	9	100	95	0	1	3	100	82	17	-	-	13	43
Dragonera	IB2	0	0	0	0	1	10	4	85	-	-	-	99	1	98	1	1	-	98	0	1	0	100	81	19	-	-	13	41
Pesio	IP1	0	1	0	0	1	12	4	82	-	-	-	100	0	93	1	6	-	97	0	1	2	100	80	20	-	-	14	37
Bossea	IC1	0	6	4	0	5	32	5	47	-	-	-	100	0	98	1	1	100	98	0	1	0	100	63	36	-	-	27	36
Fuse	IT1	0	3	2	0	3	25	6	61	-	-	-	100	0	97	1	2	-	98	0	2	1	100	69	31	-	-	23	40
Vene	IT2	0	1	0	0	1	12	4	83	-	-	-	100	0	96	1	3	-	98	0	1	1	100	80	20	-	-	13	39
Renzin	ID1	0	1	1	0	1	14	5	79	-	66	34	-	-	98	1	1	100	98	0	1	0	100	77	22	-	-	17	41
Castei	ID2	-	0	0	-	0	1	2	97	-	87	13	99	1	95	1	3	100	96	0	2	1	100	91	8	-	-	3	42
VinaldellAcqua	ID3	0	1	1	0	1	11	4	83	-	-	-	-	97	1	2	100	98	0	1	1	100	80	20	-	-	14	38	
Corpassa	ID4	0	1	1	0	1	13	4	81	-	-	-	-	98	1	1	100	98	0	1	0	100	79	20	-	-	14	35	
Corpassa2	ID5	0	1	0	0	1	12	4	83	-	71	29	-	-	98	1	1	100	98	0	1	0	100	80	20	-	-	14	38
SergSolforosa	ID6	0	0	1	0	0	7	4	88	99	-	-	99	1	68	1	31	100	84	0	2	14	100	81	16	98	2	-	0
AurisinaAlta	IK1	-	-	-	-	0	1	99	-	92	8	98	2	90	2	8	100	94	1	3	3	100	93	5	-	-	2	39	
Aurisina	IK2	-	-	-	-	0	1	98	-	90	10	98	2	95	2	3	100	96	1	3	1	100	92	6	-	-	2	44	
Bagnoli	IK3	-	-	-	-	0	1	98	-	89	11	98	2	96	2	2	100	96	1	3	1	100	92	6	-	-	2	44	
Oppia	IK4	-	-	-	-	0	1	2	97	-	-	-	98	2	94	2	3	100	95	0	3	1	100	91	7	-	-	3	51

**Calculs thermodynamiques :
espèces en solution dans les eaux souterraines**

ANNEXE 7

	Cuivre				Fluor	Fer							Iode	Potassium	Lithium	Magnésium				Manganèse			Sodium	Nickel				Azote		
	1	1	0	0	-1	2	0	0	1	1	0	-1	-1	1	-1	1	2	1	0	2	0	1	0	1	2	0	-2	1	0	-1
	CuHCO3	CuOH	Cu(OH)2	CuSO4aq	F	Fe	FeCO3aq	FeHCO3	FeSO4aq	Fe(OH)2	Fe(OH)3	Fe(OH)4	I	K	KSO4	Li	Mg	MnHCO2	MnSO4aq	Mn	MnCO3aq	MnHCO3	MnSO4aq	Na	Ni	NiCO3	Ni(CO3)2	NiHCO3	NiSO4aq	NO3
GR1-1	1	1	79	0	98	-	-	-	-	-	-	-	100	100	0	100	92	11	3	65	21	11	3	100	3	95	1	1	0	100
GR1-2	17	1	17	2	97	-	-	-	-	-	-	-	100	99	1	100	88	17	6	73	4	17	6	99	15	78	0	5	2	100
GR1-3	13	1	25	1	98	-	-	-	-	-	-	-	100	100	0	100	93	16	3	76	5	16	3	100	13	81	0	4	1	100
A1-1	15	1	22	1	98	-	-	-	-	-	-	-	100	100	0	100	93	14	4	79	3	14	4	100	19	75	0	5	1	100
A1-2	16	1	21	1	97	-	-	-	-	-	-	-	100	100	0	100	92	15	4	77	4	15	4	100	17	76	0	5	1	100
A1-3	13	1	27	1	-	-	-	-	-	-	-	-	100	100	0	100	93	15	3	77	5	15	3	100	14	80	0	4	1	100
J3	5	1	45	0	98	0	0	0	-	37	62	1	100	100	0	100	96	19	0	66	15	19	0	100	4	93	1	2	0	100
J2	5	1	46	-	99	0	0	0	-	38	61	1	100	100	-	100	96	18	0	67	14	18	0	100	5	93	1	2	-	100
J6	3	1	57	0	98	0	-	0	-	34	65	1	100	100	0	100	97	17	0	68	15	17	0	100	4	93	1	2	0	100
J8	7	1	33	0	97	0	-	-	-	37	62	1	100	100	0	100	95	21	0	64	15	21	0	100	4	92	1	2	0	100
J4	5	1	44	0	98	-	-	-	-	-	-	-	100	100	0	100	96	18	0	66	15	18	0	100	4	93	1	2	0	100
J5	10	1	25	0	97	-	-	-	-	-	-	-	100	100	0	100	96	19	1	71	9	19	1	100	8	89	1	3	0	100
J1	38	1	3	0	96	-	-	-	-	-	-	-	100	100	0	100	96	22	0	76	2	22	0	100	28	60	0	13	0	100
J7-1	1	0	64	-	98	-	-	-	-	-	-	-	100	100	0	100	95	16	0	49	34	16	0	100	1	95	3	1	0	100
J7-2	2	0	58	0	98	-	-	-	-	-	-	-	100	100	0	100	95	17	0	54	29	17	0	100	2	95	2	1	0	100
J7-3	2	0	58	0	98	-	-	-	-	-	-	-	100	100	0	100	95	18	0	53	29	18	0	100	2	95	3	1	0	100
SH1	8	1	36	0	99	0	-	0	-	48	52	0	100	100	0	100	96	18	0	73	9	18	0	100	8	89	0	3	0	100
D1	6	2	51	1	99	2	0	0	0	63	35	0	100	100	0	100	97	5	2	91	2	5	2	100	38	58	0	3	1	-
T1	9	1	34	0	99	-	-	-	-	-	-	-	100	100	0	100	97	15	1	79	6	15	1	100	11	85	0	3	0	100
T2	4	1	54	0	99	-	-	-	-	-	-	-	100	100	0	100	97	14	0	73	12	14	0	100	6	91	1	2	0	100
T3	1	1	73	0	99	-	-	-	-	21	77	2	100	100	0	100	97	12	0	67	21	12	0	100	3	95	1	1	0	100
T4	3	1	58	0	99	-	-	-	-	35	64	1	100	100	0	100	97	13	0	77	10	13	0	100	7	91	0	2	0	100
LIO1	17	1	20	0	-	1	0	0	-	66	33	0	100	100	0	100	97	18	0	78	4	18	0	100	15	79	0	5	0	100
LIO2	11	1	29	-	98	0	0	0	-	56	44	0	100	100	-	100	97	19	-	74	7	19	-	100	10	86	0	4	-	100
TIL1	5	1	40	0	-	0	0	0	-	36	63	1	100	100	0	100	95	21	0	63	16	21	0	100	4	93	1	2	0	100
TIL2	15	1	18	0	98	0	0	0	-	58	41	0	100	100	0	100	95	23	0	69	7	23	0	100	9	86	0	4	0	100
MAL2	18	1	18	-	97	1	0	0	-	65	33	0	100	100	-	100	97	20	-	75	5	20	-	100	13	81	0	6	-	-
BOR1	13	2	29	1	-	-	-	-	-	-	-	-	100	100	0	100	95	10	2	85	2	10	2	100	25	69	0	5	1	100
BOR2	19	1	17	1	93	5	0	1	0	72	22	0	100	100	0	100	95	11	2	85	2	11	2	100	33	60	0	7	1	-
SAR1	29	1	6	1	98	47	0	8	1	38	6	0	100	100	0	100	95	12	2	85	1	12	2	100	43	45	0	10	1	100
SAR2	-	-	-	-	99	0	-	-	-	37	62	1	100	100	0	100	96	12	2	77	9	12	2	100	8	90	0	2	0	-
FB1	13	1	24	0	99	2	0	1	0	56	40	0	100	100	0	100	96	18	0	75	6	18	0	100	11	84	0	4	0	100
FB2	10	1	32	0	99	1	0	0	-	54	45	0	100	100	0	100	97	17	0	76	7	17	0	100	10	86	0	4	0	100
FB3	-	-	-	-	99	1	0	0	-	64	34	0	100	100	-	100	97	16	0	80	4	16	0	100	17	78	0	5	0	100
FB4	11	1	32	0	99	1	0	0	-	58	41	0	100	100	0	100	97	15	0	79	5	15	0	100	13	82	0	4	0	-
FB5	-	-	-	-	99	1	0	0	-	57	42	0	100	100	0	100	97	17	0	77	6	17	0	100	12	84	0	4	0	100
FB6	-	-	-	-	98	0	-	-	-	29	69	1	100	100	0	100	96	17	0	65	18	17	0	100	4	94	1	1	0	-
FB7	-	-	-	-	99	3	0	1	0	59	37	0	100	100	0	100	97	15	0	80	5	15	0	100	15	81	0	4	0	100
FP1	-	-	-	-	99	-	-	-	-	-	-	-	100	100	-	100	98	12	0	84	3	12	0	100	20	75	0	4	0	100
FI1	12	1	24	0	99	0	-	0	-	52	47	0	100	100	0	100	96	22	0	69	9	22	0	100	7	89	1	4	0	100
FI3	5	1	37	0	98	0	-	-	-	35	64	1	100	100	0	100	95	22	0	60	18	22	0	100	3	93	1	2	0	100
FI4	9	1	27	0	99	0	-	0	-	46	53	1	100	100	0	100	95	22	0	66	12	22	0	100	6	91	1	3	0	100
FI5s	-	-	-	-	98	0	-	0	-	63	37	0	100	100	0	100	95	24	0	70	6	24	0	100	10	84	0	5	0	100
FI5p	18	1	13	0	99	0	-	0	-	63	37	0	100	100	0	100	95	24	0	69	6	24	0	100	10	84	0	5	0	100
FI6	-	-	-	-	99	0	0	0	-	20	77	3	100	100	0	100	95	17	0	55	28	17	0	100	2	95	2	1	0	100
FI7	12	1	14	0	98	0	-	0	-	40	59	1	100	100	0	100	95	22	0	67	11	22	0	100	6	90	1	3	0	100
FS2	2	0	58	0	98	-	-	-	-	-	-	-	100	100	0	100	94	17	1	53	29	17	1	100	2	95	2	1	0	100
FS3	3	1	52	0	98	0	0	0	-	24	74	2	100	100	0	100	95	18	0	56	25	18	0	100	2	95	2	1	0	100
FS4	-	-	-	-	98	0	-	-	-	29	70	2	100	100	0	100	95	20	0	58	21	20	0	100	3	94	2	1	0	100
FS5	7	1	32	0	98	0	-	-	-	40	60	1	100	100	0	100	95	22	0	64	14	22	0	100	4	92	1	2	0	100
SB1	-	-	-	-	97	0	0	0	-	57	42	0	100	100	0	100	95	20	1	72	7	20	1	100	-	-	-	-	-	100
SB2	-	-	-	-	97	-	-	-	-	-	-	-	100	100	0	100	96	18	0	76	6	18	0	100	-	-	-	-	-	100
SA1	-	-	-	-	99	-	-	-	-	-	-	-	100	100	0	100	98	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100
SA2	-	-	-	-	99	-	-	-	-	-	-	-	100	100	0	100	98	11	0	86	3	11	0	-	24	70	0	5	0	100
SA3	-	-	-	-	99	-	-	-	-	-	-	-	100	100	0	100	98	12	0	84	3	12	0	100	-	-	-	-	-	100
SD1	10	1	27	0	98	1	0	0	0	46	52	1	100	100	0	100	96	17	1	74	8	17	1	100	9	88	0	3	0	100
SC1	12	1	18	0	98	8	0	4	0	42	45	0	100	100	0	100	93	25	1	63	11	25	1	1						

**Calculs thermodynamiques :
espèces en solution dans les eaux souterraines**

	Cuivre				Fluor	Fer				Iode	Potassium	Lithium	Magnésium			Manganèse			Sodium	Nickel			Azote								
	1	1	0	0	-1	2	0	1	0	-1	1	1	2	1	0	2	1	0	1	2	0	-2	1	0	-1						
	CuHCO3	CuOH	Cu(OH)2	CuSO4aq	F	Fe	FeCO3aq	FeHCO3	FeSO4aq	Fe(OH)2	Fe(OH)3	Fe(OH)4	I	K	KSO4	Li	Mg	MnHCO2	MnSO4aq	Mn	MnCO3aq	MnHCO3	MnSO4aq	Na	Ni	NiCO3	Ni(CO3)2	NiHCO3	NiSO4aq	NO3	
GL4	5	1	42	0	97	-	-	-	-	-	-	-	100	100	0	100	91	14	4	71	10	14	4	100	7	90	1	2	0	100	
IA1	13	1	22	0	99	0	-	0	-	54	46	0	100	100	0	100	96	18	1	75	7	18	1	100	10	85	0	4	0	100	
IA2	-	-	-	-	99	0	-	-	-	49	51	0	100	100	0	100	96	19	1	72	8	19	1	100	8	88	0	3	0	100	
IA9	13	1	22	0	98	0	0	0	-	54	45	0	100	100	0	100	96	18	1	75	6	18	1	100	11	85	0	4	0	100	
IA3	-	-	-	-	99	0	-	0	-	57	43	0	100	100	0	100	96	-	-	-	-	-	-	100	12	84	0	4	0	100	
IA4	-	-	-	-	99	0	-	0	-	50	50	0	100	100	0	100	96	19	0	73	8	19	0	100	8	88	0	3	0	100	
IA5	4	1	47	0	99	-	-	-	-	-	-	-	100	100	0	100	96	17	0	68	15	17	0	100	5	93	1	2	0	-	
IA8	-	-	-	-	99	0	0	0	-	49	50	0	100	100	0	100	97	16	0	76	7	16	0	100	10	87	0	3	0	100	
IA12	-	-	-	-	98	-	-	-	-	-	-	-	100	100	0	100	92	14	4	76	6	14	4	100	12	84	0	3	1	100	
IA6-1	-	-	-	-	97	8	0	1	1	45	45	0	100	100	0	100	90	13	5	76	6	13	5	100	12	83	0	3	1	100	
IA6-2	12	1	18	1	-	-	-	-	-	-	-	-	100	99	1	100	87	13	7	76	5	13	7	100	14	81	0	4	1	100	
IA6-3	5	1	47	1	98	-	-	-	-	-	-	-	100	100	0	100	90	11	6	76	7	11	6	100	10	87	0	2	1	100	
IA7-1	-	-	-	-	97	1	0	0	0	55	44	0	100	100	0	100	90	14	5	76	5	14	5	100	14	81	0	4	1	100	
IA7-2	-	-	-	-	98	-	-	-	-	-	-	-	100	100	0	100	90	10	5	73	12	10	5	100	6	92	1	1	1	100	
IA15	3	1	66	1	99	-	-	-	-	-	-	-	100	100	0	100	91	7	6	82	5	7	6	100	14	83	0	2	1	-	
IA10	-	-	-	-	98	-	-	-	-	-	-	-	100	100	0	100	95	-	-	-	-	-	-	100	-	-	-	-	-	-	100
IA11	11	1	26	1	97	0	0	0	0	54	45	0	100	100	0	100	89	13	6	76	5	13	6	99	14	81	0	4	1	100	
AA1	9	1	39	0	99	-	-	-	-	-	-	-	100	100	0	-	98	14	0	81	5	14	0	100	14	82	0	4	0	-	
AA11	9	1	39	0	99	3	0	1	-	54	42	0	100	100	0	100	98	14	0	81	5	14	0	100	14	82	0	4	0	-	
AA2	4	1	54	0	99	-	-	-	-	-	-	-	100	100	0	100	97	-	-	-	-	-	-	100	6	91	1	2	0	-	
AA21	-	-	-	-	99	0	0	0	-	43	56	1	100	100	-	100	97	16	0	74	10	16	0	100	7	90	0	2	0	100	
AA3	1	1	71	-	99	-	-	-	-	-	-	-	100	100	-	100	97	-	-	-	-	-	-	100	3	95	1	1	-	-	
AA31	3	1	55	0	99	0	-	0	-	32	67	1	100	100	0	100	97	-	-	-	-	-	-	100	5	93	1	2	0	100	
AA5	1	0	72	-	97	-	-	-	-	-	-	-	100	100	0	100	95	15	0	48	37	15	0	100	1	95	3	1	0	100	
AA51	6	1	38	0	97	0	0	0	-	40	59	1	100	100	0	100	95	-	-	-	-	-	-	100	5	92	1	2	0	100	
AA6	7	1	42	-	99	0	0	0	-	49	50	0	100	100	-	100	98	-	-	-	-	-	-	100	10	87	0	3	-	-	
AA7	1	1	71	-	99	-	-	-	-	20	78	3	100	100	0	100	97	-	-	-	-	-	-	100	3	95	1	1	0	100	
IN1	-	-	-	-	97	0	-	-	-	46	54	1	100	100	0	100	96	18	0	72	9	18	0	100	7	89	0	3	0	100	
IG1	8	1	35	0	98	-	-	-	-	-	-	-	100	100	0	100	96	18	0	73	9	18	0	100	8	89	0	3	0	-	
IB1	11	1	31	0	99	-	-	-	-	-	-	-	100	100	0	100	95	12	2	82	4	12	2	100	17	79	0	4	1	100	
IB2	11	1	34	0	99	-	-	-	-	-	-	-	100	100	0	-	98	12	0	84	4	12	0	100	-	-	-	-	-	100	
IP1	10	1	37	0	99	-	-	-	-	-	-	-	100	100	0	100	97	11	1	84	3	11	1	100	-	-	-	-	-	-	
IC1	24	1	11	0	99	-	-	-	-	-	-	-	100	100	0	100	98	13	0	85	2	13	0	100	33	60	0	8	0	100	
IT1	20	1	15	0	99	-	-	-	-	-	-	-	100	100	0	100	98	13	0	84	2	13	0	100	28	65	0	7	0	-	
IT2	11	1	34	0	99	-	-	-	-	-	-	-	100	100	0	100	97	12	1	83	4	12	1	100	19	77	0	4	0	-	
ID1	13	1	28	0	98	1	0	0	-	64	35	0	100	100	0	100	98	12	0	85	3	12	0	100	22	73	0	5	0	100	
ID2	4	1	49	0	97	-	-	-	-	34	65	1	100	100	0	100	96	16	1	70	14	16	1	100	5	92	1	2	0	100	
ID3	11	1	36	0	98	1	0	0	-	61	37	0	100	100	0	100	98	12	0	85	3	12	0	100	20	76	0	4	0	100	
ID4	10	2	38	0	98	1	0	0	-	63	35	0	100	100	0	100	98	11	0	86	3	11	0	100	22	74	0	4	0	100	
ID5	11	1	36	0	96	1	0	0	-	61	37	0	100	100	0	100	98	12	0	84	3	12	0	100	20	76	0	4	0	100	
ID6	-	-	-	-	95	70	2	19	9	0	0	0	100	99	1	99	85	17	8	69	5	17	8	99	11	83	0	4	2	-	
IK1	2	1	56	0	98	0	-	-	-	21	76	2	100	100	0	100	94	15	1	61	23	15	1	100	3	95	2	1	0	100	
IK2	3	1	49	0	98	0	-	0	-	27	71	2	100	100	0	100	95	17	1	63	19	17	1	100	3	94	1	1	0	100	
IK3	3	1	50	0	98	0	-	0	-	28	71	2	100	100	0	100	96	17	0	63	19	17	0	100	3	94	1	1	0	100	
IK4	5	1	41	0	98	0	-	0	-	32	67	1	100	100	0	100	95	19	1	63	17	19	1	100	4	93	1	2	0	100	

**Calculs thermodynamiques :
espèces en solution dans les eaux souterraines**

ANNEXE 7

	Plomb					Rubidium	Silice	Soufre	Strontium					Uranium				Zinc					
	2	0	-2	1	1	0	1	0	-2	2	1	0	0	0	-2	-4	-1	2	0	-2	1	0	0
	Pb	PbCO3aq	Pb(CO3)2	PbHCO3	PbOH	PbSO4aq	Rb	H4SiO4aq	SO4	Sr	SrHCO3	SrSO4aq	U(OH)4	UO2CO3	UO2(CO3)2	UO2(CO3)3	UO2(OH)3	Zn	ZnCO3	Zn(CO3)2	ZnHCO3	Zn(OH)2	ZnSO4aq
GR1-1	1	93	2	2	2	0	100	99	84	92	1	6	-	-	-	-	-	43	35	6	10	2	4
GR1-2	6	77	0	13	1	2	100	100	80	88	2	10	-	2	57	41	0	62	9	0	20	0	9
GR1-3	6	81	0	11	1	1	100	100	82	93	2	5	-	2	60	39	0	-	-	-	-	-	-
A1-1	8	76	0	13	1	2	100	100	84	93	2	6	-	-	-	-	-	69	7	0	18	0	5
A1-2	7	77	0	13	1	2	100	100	83	92	2	6	-	3	64	33	0	67	8	0	19	0	5
A1-3	6	80	0	11	1	1	100	100	84	93	2	5	-	2	61	36	0	66	10	0	18	0	5
J3	2	91	1	5	1	0	100	100	84	97	3	0	-	0	34	66	0	48	28	3	20	0	0
J2	2	91	1	5	1	0	100	100	84	97	3	0	-	0	35	65	0	50	27	3	19	0	0
J6	2	92	1	4	1	0	100	100	86	98	2	0	-	0	32	67	0	50	29	3	17	1	0
J8	2	91	1	5	1	0	100	100	82	96	3	1	-	0	40	59	0	47	27	3	21	0	0
J4	2	92	1	4	1	0	100	100	83	96	3	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
J5	3	88	1	8	1	0	100	100	82	96	3	1	-	-	-	-	-	58	18	1	22	0	1
J1	11	58	0	30	1	0	100	100	83	97	3	1	-	-	-	-	-	68	4	0	28	0	1
J7-1	1	92	4	2	1	0	100	99	81	96	3	1	-	-	-	-	-	25	43	18	12	1	0
J7-2	1	93	3	2	1	0	100	99	81	96	3	1	-	-	-	-	-	30	41	13	14	1	0
J7-3	1	93	4	2	1	0	100	99	80	96	3	0	-	-	-	-	-	30	41	13	14	1	0
SH1	3	88	1	7	1	0	100	100	86	97	2	0	-	1	52	47	0	60	18	1	20	0	0
D1	18	66	0	10	4	2	100	100	95	97	0	2	-	16	73	8	2	86	4	0	7	0	3
T1	5	85	0	8	1	0	100	100	87	97	2	1	-	2	68	30	0	67	13	1	18	0	1
T2	3	91	1	4	1	0	100	100	88	97	2	1	-	1	49	50	0	58	23	2	16	1	1
T3	1	93	2	2	1	0	100	99	88	97	2	1	-	0	37	63	0	45	35	5	12	2	0
T4	3	90	1	4	2	0	100	100	88	98	2	1	-	1	55	44	0	62	21	1	14	1	1
LIO1	-	-	-	-	-	-	100	100	86	98	2	0	-	3	66	31	0	-	-	-	-	-	-
LIO2	-	-	-	-	-	-	100	100	-	98	2	-	-	1	52	46	0	62	15	1	22	0	-
TIL1	-	-	-	-	-	-	100	100	80	96	3	1	-	0	28	72	0	-	-	-	-	-	-
TIL2	-	-	-	-	-	-	100	100	80	96	3	1	-	1	48	51	0	56	15	1	27	0	1
MAL2	-	-	-	-	-	-	100	100	-	98	2	-	-	2	62	36	0	65	10	0	24	0	-
BOR1	11	73	0	13	2	2	100	100	88	95	1	4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
BOR2	15	64	0	17	2	2	100	100	90	96	1	3	-	11	77	12	0	78	4	0	14	0	3
SAR1	-	-	-	-	-	-	100	100	89	96	1	3	-	18	75	6	0	-	-	-	-	-	-
SAR2	-	-	-	-	-	-	100	100	89	96	1	3	-	1	53	45	0	63	19	1	14	1	2
FB1	5	83	0	10	1	0	100	100	86	97	2	1	-	2	63	35	0	64	13	1	22	0	1
FB2	4	85	0	9	1	0	100	100	86	97	2	0	-	2	59	40	0	64	14	1	20	0	0
FB3	7	79	0	13	1	0	100	100	87	98	2	0	-	4	71	25	0	70	9	0	20	0	0
FB4	6	83	0	10	1	0	100	100	88	98	2	0	-	3	65	32	0	69	11	0	19	0	0
FB5	5	84	0	10	1	0	100	100	87	98	2	0	-	2	61	36	0	-	-	-	-	-	-
FB6	2	92	2	4	1	0	100	100	85	97	3	1	-	0	34	65	0	45	32	5	17	1	0
FB7	6	81	0	11	1	0	100	100	88	98	2	0	-	3	66	31	0	-	-	-	-	-	-
FP1	9	78	0	11	2	0	100	100	90	99	1	0	-	-	-	-	-	76	8	0	16	0	0
FJ1	3	87	1	9	1	0	100	100	82	97	3	0	-	1	48	51	0	55	18	1	25	0	0
FJ3	1	92	2	4	1	0	100	100	81	96	4	0	-	0	28	72	0	41	31	6	21	0	0
FJ4	2	89	1	7	1	0	100	100	81	96	3	0	-	0	40	60	0	51	22	2	24	0	0
FJ5s	4	82	1	13	1	0	100	100	81	96	3	0	-	1	56	43	0	58	13	1	28	0	0
FJ5p	4	82	1	13	1	0	100	100	82	96	3	0	-	1	56	43	0	57	13	1	28	0	0
FJ6	1	93	3	2	1	0	100	99	82	96	3	0	-	0	20	79	0	32	41	12	14	1	0
FJ7	3	88	1	8	0	0	100	100	80	94	5	0	-	1	71	28	0	52	21	2	25	0	0
FS2	1	93	3	2	1	0	100	99	82	95	3	2	-	-	-	-	-	30	41	13	14	1	1
FS3	1	93	3	3	1	0	100	100	81	96	3	1	-	0	22	78	0	35	38	10	16	1	0
FS4	1	92	2	4	1	0	100	100	80	96	4	1	-	0	25	75	0	38	35	8	18	1	0
FS5	2	91	1	6	1	0	100	100	80	96	3	0	-	0	35	65	0	47	27	4	22	0	0
SB1	4	84	1	10	1	0	100	100	85	96	3	1	-	1	59	40	0	60	14	1	24	0	1
SB2	5	83	0	10	1	0	100	100	86	97	2	1	-	2	64	34	0	65	12	0	21	0	1
SA1	-	-	-	-	-	-	-	100	91	98	1	0	-	7	74	19	0	77	7	0	15	0	0
SA2	11	74	0	13	2	0	-	100	91	98	1	0	-	8	75	17	0	-	-	-	-	-	-
SA3	-	-	-	-	-	-	100	100	91	98	1	0	-	7	75	18	0	77	7	0	16	0	0
SD1	4	87	1	8	1	0	100	100	85	96	3	1	-	1	63	36	0	61	17	1	20	0	1
SC1	2	88	1	8	1	0	100	100	80	94	4	2	-	0	42	58	0	-	-	-	-	-	-
SC2	4	84	0	10	1	0	100	100	85	97	3	1	-	2	66	33	0	63	14	1	22	0	1
SE1	-	-	-	-	-	-	100	100	87	98	2	1	-	2	61	37	0	-	-	-	-	-	-
AT1	7	80	0	11	1	0	100	100	88	97	2	1	-	3	76	21	0	70	9	0	19	0	1
AT2	7	79	0	12	1	0	100	100	86	97	2	1	-	3	72	25	0	70	9	0	20	0	1
AT3	-	-	-	-	-	-	100	100	83	96	3	1	-	1	52	47	0	-	-	-	-	-	-
AT4	-	-	-	-	-	-	100	100	84	96	2	1	-	1	51	49	0	57	19	1	21	0	1
GI1	4	88	1	6	1	0	100	100	86	96	2	2	-	1	61	38	0	63	17	1	17	0	2
GL1	7	82	0	10	1	0	100	100	89	98	2	0	-	3	76	20	0	72	10	0	17	0	0
GL2	3	90	1	5	1	0	100	100	86	96	2	1	-	1	59	40	0	-	-	-	-	-	-
GL3	2	92	2	3	1	0	100	100	82	93	3	4	-	0	38	61	0	46	31	5	15	1	3
GP1	8	79	0	11	2	0	100	100	91	98	1	1	-	5	71	24	0	74	8	0	16	0	1
GP2	8	79	0	11	2	0	100	100	91	98	1	1	-	5	71	24	0	74	9	0	16	0	1
GP3	-	-	-	-	-	-	100	100	91	98	1	1	-	5	74	21	0	75	8	0	15	0	1

**Calculs thermodynamiques :
espèces en solution dans les eaux souterraines**

ANNEXE 7

	Plomb						Rubidium	Silice	Soufre	Strontium				Uranium				Zinc					
	2	0	-2	1	1	0	1	0	-2	2	1	0	0	-2	-4	-1	2	0	-2	1	0	0	
	Pb	PbCO3 _{aq}	Pb(CO3) ₂	PbHCO3	PbOH	PbSO4 _{aq}	Rb	H4SiO4 _{aq}	SO4	Sr	SrHCO3	SrSO4 _{aq}	U(OH) ₄	UO2CO3	UO2(CO3) ₂	UO2(CO3) ₃	UO2(OH) ₃	Zn	ZnCO3	Zn(CO3) ₂	ZnHCO3	Zn(OH) ₂	ZnSO4 _{aq}
GL4	3	90	1	5	1	1	100	100	81	91	2	7	-	1	49	50	0	56	21	2	16	0	5
IA1	-	-	-	-	-	-	100	100	85	96	3	1	-	-	-	-	-	63	14	1	22	0	1
IA2	-	-	-	-	-	-	100	100	84	96	3	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
IA9	5	84	0	10	1	0	100	100	85	97	3	1	-	-	-	-	-	63	14	1	21	0	1
IA3	-	-	-	-	-	-	100	100	85	97	2	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
IA4	-	-	-	-	-	-	100	100	84	96	3	1	-	-	-	-	-	60	17	1	22	0	1
IA5	2	92	1	4	1	0	100	100	86	97	3	1	-	-	-	-	-	51	27	3	17	0	0
IA8	-	-	-	-	-	-	100	100	87	97	2	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
IA12	5	84	0	8	1	1	100	100	84	92	2	6	-	2	63	36	0	64	13	1	17	0	5
IA6-1	-	-	-	-	-	-	100	100	83	91	2	8	-	2	64	35	0	65	12	0	15	0	7
IA6-2	6	82	0	9	1	2	100	100	80	89	3	9	-	-	-	-	-	65	10	0	16	0	8
IA6-3	-	-	-	-	-	-	100	100	83	90	1	8	-	-	-	-	-	63	15	1	13	0	7
IA7-1	-	-	-	-	-	-	100	100	83	90	2	8	-	2	68	30	0	65	10	0	17	0	7
IA7-2	-	-	-	-	-	-	100	100	85	91	1	8	-	-	-	-	-	57	23	2	10	1	6
IA15	6	85	0	4	3	2	100	100	86	91	1	9	-	-	-	-	-	71	11	0	8	1	8
IA10	-	-	-	-	-	-	100	100	87	96	2	2	-	2	69	29	0	-	-	-	-	-	-
IA11	6	81	0	9	1	2	100	100	82	90	2	8	-	2	68	30	0	65	10	0	16	0	8
AA1	6	83	0	9	2	0	100	100	89	98	1	0	-	-	-	-	-	71	11	0	17	0	0
AA11	6	83	0	9	2	0	100	100	90	98	1	0	-	3	66	31	0	71	11	0	17	0	0
AA2	3	91	1	5	1	0	100	100	88	98	2	0	-	-	-	-	-	57	23	2	17	1	0
AA21	3	89	1	6	1	0	100	100	88	98	2	0	-	1	51	48	0	60	20	1	18	0	0
AA3	1	93	2	2	1	-	100	99	87	98	2	0	-	-	-	-	-	43	37	6	13	2	0
AA31	2	92	1	4	1	0	100	100	87	98	2	0	-	1	42	57	0	53	27	3	16	1	0
AA5	1	92	5	1	1	0	100	99	83	96	3	1	-	-	-	-	-	23	45	19	10	2	0
AA51	2	90	1	5	1	0	100	100	83	96	3	1	-	0	37	63	0	50	25	3	21	0	0
AA6	4	87	0	7	1	-	100	100	-	98	2	-	-	2	59	39	0	66	16	1	18	0	-
AA7	1	94	2	2	1	0	100	99	88	97	2	0	-	0	32	68	0	41	38	7	12	2	0
IN1	3	88	1	7	1	0	100	100	85	97	3	0	-	1	57	42	0	-	-	-	-	-	-
IG1	-	-	-	-	-	-	-	100	83	97	2	0	-	-	-	-	-	59	19	1	21	0	0
IB1	7	81	0	10	1	1	100	100	87	95	1	3	-	-	-	-	-	72	9	0	15	0	3
IB2	-	-	-	-	-	-	-	100	91	98	1	0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
IP1	9	77	0	11	2	1	-	100	91	97	1	2	-	-	-	-	-	76	7	0	14	0	2
IC1	15	64	0	20	1	0	100	100	90	98	1	0	-	-	-	-	-	79	4	0	17	0	0
IT1	12	69	0	17	1	0	100	100	89	98	1	1	-	-	-	-	-	77	5	0	17	0	1
IT2	-	-	-	-	-	-	-	100	90	98	1	1	-	-	-	-	-	75	8	0	16	0	1
ID1	10	76	0	12	2	0	100	100	91	98	1	0	-	6	78	16	0	-	-	-	-	-	-
ID2	2	91	1	4	1	0	100	100	87	97	2	1	-	1	47	53	0	53	26	3	17	0	1
ID3	9	78	0	11	2	0	100	100	92	98	1	1	-	6	73	21	0	76	8	0	15	0	1
ID4	10	77	0	11	2	0	100	100	92	99	1	0	-	7	73	20	0	-	-	-	-	-	-
ID5	9	78	0	11	2	0	100	100	91	98	1	0	-	5	73	21	0	-	-	-	-	-	-
ID6	5	81	1	10	1	2	100	100	77	85	2	13	24	1	37	38	0	57	11	1	20	0	11
IK1	1	93	2	3	1	0	100	99	84	94	3	3	-	0	33	67	0	-	-	-	-	-	-
IK2	1	93	2	3	1	0	100	100	82	96	3	1	-	0	34	66	0	43	33	6	16	1	1
IK3	1	93	2	3	1	0	100	100	84	96	3	1	-	0	35	65	0	-	-	-	-	-	-
IK4	2	92	2	4	1	0	100	100	83	95	3	1	-	0	37	62	0	-	-	-	-	-	-

Espèces en solution aqueuse et leur charge ionique.
Extraction de la base de données de NORDSTROM et al. (1990)

espèce	charge	espèce	charge	espèce	charge	espèce	charge	espèce	charge	espèce	charge
Al	3	Cu	2	K	1	PbCl	1	UI	3	ZnI2 aq	0
AlF	2	CuCl	1	KSO4	-1	PbCl2 aq	0	UNO3	3	ZnOH	1
AlF2	1	CuCl2 aq	0	Li	1	PbCl3	-1	U(NO3)2	2	Zn(OH)2	0
AlF3 aq	0	CuCl3	-1	LiSO4	-1	PbCl4	-2	UOH	3	Zn(OH)3	-1
AlF4	-1	CuCl4	-2	Mg	2	PbCO3 aq	0	U(OH)2	2	Zn(OH)4	-2
AlHSO4	2	CuCO3 aq	0	MgCO3 aq	0	Pb(CO3)2	-2	U(OH)3	1	ZnOHCl aq	0
AlOH	2	Cu(CO3)2	-2	MgF	1	PbF	1	U(OH)4	0	ZnSO4 aq	0
Al(OH)2	1	CuF	1	MgHCO3	1	PbF2 aq	0	USO4	2	Zn(SO4)2	-2
Al(OH)3	0	CuHCO3	1	MgOH	1	PbF3	-1	U(SO4)2	0		
Al(OH)4	-1	CuOH	1	MgSO4 aq	0	PbF4	-2	UO2	1		
AlSO4	1	Cu(OH)2	0	Mn	2	PbHCO3	1	UO2CO3)3	-5		
Al(SO4)2	-1	Cu(OH)3	-1	Mn	3	PbI	1	UO2	2		
AsO3	-3	Cu(OH)4	-2	MnCl	1	PbI2 aq	0	UO2Br	1		
HAsO3	-2	Cu2(OH)2	2	MnCl2 aq	0	PbNO3	1	UO2Cl	1		
H2AsO3	-1	CuSO4 aq	0	MnCl3	-1	PbOH	1	UO2Cl2	0		
H3AsO3aq	0	F	-1	MnCO3 aq	0	Pb(OH)2	0	UO2CO3	0		
H4AsO3	1	HF aq	0	MnF	1	Pb(OH)3	-1	UO2CO3)2	-2		
AsO4	-3	HF2	-1	MnHCO3	1	Pb(OH)4	-2	UO2CO3)3	-4		
HAsO4	-2	H2F2 aq	0	Mn(NO3)2	0	Pb2OH	3	UO23CO36	-6		
H2AsO4	-1	Fe	2	MnO4	-2	Pb3(OH)4	2	UO2F	1		
H3AsO4aq	0	FeCl	1	MnO4	-1	PbSO4 aq	0	UO2F2	0		
H3BO3 aq	0	FeCO3 aq	0	MnOH	1	Pb(SO4)2	-2	UO2F3	-1		
H2BO3	-1	FeF	1	Mn(OH)3	-1	Rb	1	UO2F4	-2		
BF(OH)3	-1	FeHCO3	1	MnSO4 aq	0	SiO2 tot	0	UO2NO3	1		
BF2(OH)2	-1	FeHSO4	1	Na	1	H4SiO4aq	0	UO2OH	1		
BF3OH	-1	FeOH	1	NaCO3	-1	H3SiO4	-1	UO2(OH)3	-1		
BF4	-1	Fe(OH)2	0	NaF aq	0	H2SiO4	-2	UO2(OH)4	-2		
Ba	2	Fe(OH)3	-1	NaHCO3aq	0	SiF6	-2	(UO2)2OH	3		
BaCO3 aq	0	FeSO4 aq	0	NaSO4	-1	SO4	-2	UO2)2OH2	2		
BaHCO3	1	Fe	3	Ni	2	HSO4	-1	UO2)3OH4	2		
BaOH	1	FeCl	2	NiBr	1	Sr	2	UO2)3OH5	1		
BaSO4 ah	0	FeCl2	1	NiCl	1	SrCO3 aq	0	UO2)3OH7	-1		
Br	-1	FeCl3 aq	0	NiCl2	0	SrHCO3	1	UO2)4OH7	1		
Ca	2	FeF	2	NiCO3	0	SrOH	1	UO2SO4	0		
CaCO3 aq	0	FeF2	1	Ni(CO3)2	-2	SrSO4 aq	0	UO2SO4)2	-2		
CaF	1	FeF3 aq	0	NiF	1	U	3	Zn	2		
CaHCO3	1	FeHSO4	2	NiHCO3	1	U	4	ZnBr	1		
CaHSO4	1	FeOH	2	NiOH	1	UBr	3	ZnBr2 aq	0		
CaOH	1	Fe(OH)2	1	Ni(OH)2	0	UCl	3	ZnCl	1		
CaSO4 aq	0	Fe(OH)3	0	Ni(OH)3	-1	U(CO3)4	-4	ZnCl2 aq	0		
Cl	-1	Fe(OH)4	-1	NiSO4 aq	0	U(CO3)5	-6	ZnCl3	-1		
CO3	-2	Fe2(OH)2	4	Ni(SO4)2	-2	UF	3	ZnCl4	-2		
HCO3	-1	Fe3(OH)4	5	NO3	-1	UF2	2	ZnCO3	0		
H2CO3 aq	0	FeSO4	1	OH	-1	UF3	2	Zn(CO3)2	-2		
Cu	1	Fe(SO4)2	-1	Pb	2	UF4	0	ZnF	1		
CuCl2	-1	H	1	PbBr	1	UF5	-1	ZnHCO3	1		
CuCl3	-2	I	-1	PbBr2 aq	0	UF6	-2	ZnI	1		

ANNEXE 8

CALCULS THERMODYNAMIQUES: INDICES DE SATURATION DES MINERAUX DANS LES EAUX SOUTERRAINES

Calculs thermodynamiques :
indices de saturation des minéraux dans les eaux souterraines

ANNEXE 8

CODE	Calcite	Barite	Dolomite (c)	Dolomite(d)	Rhodochrs(c)	Anhydrite	Gypsum	Magnesite	Gibbsite(c)	Boehmite
FS2	0.662	-0.811	0.159	-0.454	-1.654	-2.254	-1.998	-1.028	0.825	0.146
FS3	0.595	-1.337	-0.139	-0.75	-1.836	-2.608	-2.353	-1.262	0.665	-0.006
FS4	0.546	-1.305	-0.263	-0.872	-2.177	-2.616	-2.361	-1.338	0.674	0.006
FS5	0.317	-1.239	-0.476	-1.088	-1.528	-2.844	-2.589	-1.319	1.487	0.812
FJ1	0.029	-1.875	-1.529	-2.145	-2.428	-3.029	-2.773	-2.079	1.098	0.408
FJ3	0.45	-1.713	-0.596	-1.21	-2.063	-2.873	-2.617	-1.57	1.076	0.395
FJ4	0.223	-2.13	-1.409	-2.024	-2.07	-2.968	-2.712	-2.154	1.075	0.389
FJ5s	-0.081	-1.905	-1.816	-2.431	-2.834	-3.032	-2.777	-2.257	1.374	0.688
FJ5p	-0.094	-1.833	-1.82	-2.436	-2.742	-2.983	-2.727	-2.249	1.352	0.666
FJ6	0.636	-1.715	-0.48	-1.093	-1.675	-2.938	-2.683	-1.642	0.778	0.101
FJ7	0.207	-2.483	-0.954	-1.504	-2.497	-3.229	-3.009	-1.742	0.475	0.001
LIO1	-0.54	-2.109	-2.409	-3.041	-3.252	-3.143	-2.886	-2.37	1.378	0.638
LIO2	-0.246	0	-1.718	-2.35	-2.76	0	0	-1.973	2.445	1.704
MAL2	-0.416	0	-1.95	-2.578	-2.827	0	0	-2.039	2.57	1.84
J7-1	0.812	-1.437	0.07	-0.544	-1.549	-2.661	-2.406	-1.266	1.427	0.744
J7-2	0.7	-1.308	-0.035	-0.649	-1.707	-2.617	-2.361	-1.26	1.613	0.933
J7-3	0.728	-1.5	-0.014	-0.628	-0.745	-2.735	-2.479	-1.265	0	0
J8	0.137	-1.22	-0.165	-0.769	-3.161	-2.814	-2.561	-0.838	1.599	0.949
J3	0.178	-1.428	-0.699	-1.322	-0.829	-3.021	-2.764	-1.39	1.736	1.024
J2	0.123	-2.303	-0.916	-1.544	-1.57	-3.593	-3.337	-1.547	1.268	0.542
J6	0.067	-1.93	-0.82	-1.454	-3.187	-3.273	-3.017	-1.387	1.776	1.031
J4	0.176	-0.986	-0.395	-1.007	-2.752	-2.626	-2.371	-1.098	0.685	0.011
J5	-0.087	-1.148	-0.689	-1.285	-2.941	-2.663	-2.412	-1.146	0.603	-0.02
J1	-0.747	-1.428	-2.785	-3.408	-3.508	-2.715	-2.459	-2.551	1.272	0.561
TIL1	0.405	-1.122	-0.297	-0.917	-3.355	-2.613	-2.356	-1.22	0.573	-0.128
TIL2	0.033	-1.114	-1.285	-1.902	-2.491	-2.487	-2.231	-1.838	2.378	1.685
FB1	-0.37	-1.107	-1.832	-2.452	-1.25	-2.795	-2.539	-1.979	0	0
FB2	-0.344	-1.347	-2.026	-2.652	-2.576	-2.974	-2.717	-2.19	0.903	0.181
FB3	-0.614	-2.466	-3.253	-3.88	-3.525	-3.619	-3.362	-3.149	1.05	0.327
FB4	-0.559	-1.656	-2.294	-2.924	-3.29	-3.061	-2.804	-2.238	1.021	0.285
FB5	-0.439	-1.475	-1.995	-2.623	-3.446	-3.043	-2.786	-2.062	0.857	0.128
FB6	0.208	-1.247	-0.451	-1.066	-2.636	-2.825	-2.57	-1.182	0.591	-0.093
FB7	-0.584	-1.079	-2.775	-3.408	-3.834	-3.208	-2.951	-2.692	1.015	0.272
FP1	-0.882	-2.545	-3.809	-4.455	-2.844	-3.711	-3.456	-3.411	1.666	0.882
SAR1	-1.416	-0.711	-3.666	-4.294	-4.598	-2.317	-2.06	-2.757	-0.081	-0.809
SAR2	-0.364	-0.777	-1.574	-2.201	-2.72	-2.359	-2.102	-1.719	2.167	1.443
GR1-1	0.326	0.475	-0.367	-0.991	-2.405	-1.741	-1.484	-1.204	-0.24	-0.954
GR1-2	-0.262	0.851	-1.456	-2.08	-3.115	-1.33	-1.073	-1.706	0.941	0.225
GR1-3	-0.288	0.642	-1.581	-2.205	-3.276	-1.721	-1.464	-1.806	0.092	-0.62
A1-1	-0.599	-0.311	-1.953	-2.582	-3.445	-1.811	-1.554	-1.859	0	0
A1-2	-0.504	-0.236	-1.733	-2.362	-3.316	-1.736	-1.479	-1.734	0.962	0.23
A1-3	-0.47	-0.327	-1.651	-2.279	-3.615	-1.859	-1.603	-1.687	0	0
BOR1	-0.959	-0.253	-2.834	-3.467	-4.19	-2.189	-1.932	-2.373	0.684	-0.063
BOR2	-1.219	-0.236	-3.271	-3.906	-3.689	-2.319	-2.063	-2.55	2.666	1.917
SH1	-0.201	-0.818	-1.634	-2.257	-3.267	-2.94	-2.683	-1.945	1.625	0.911
D1	-1.675	-0.91	-4.073	-4.718	-2.679	-2.808	-2.553	-2.882	2.074	1.292
IT1	-1.072	-1.226	-3.181	-3.802	-3.571	-3.053	-2.797	-2.624	0.978	0.272
IT2	-0.841	-0.854	-2.915	-3.552	-4.024	-2.872	-2.615	-2.569	0.992	0.236
IP1	-0.972	-0.209	-2.872	-3.509	-3.357	-2.577	-2.321	-2.395	0.997	0.239
IC1	-1.218	-0.992	-3.775	-4.398	-2.981	-3.531	-3.274	-3.068	0.991	0.277
IB1	-0.65	-0.042	-2.291	-2.905	-3.22	-2.207	-1.951	-2.166	0.892	0.212
IB2	-0.861	-2.025	-2.959	-3.586	-4.386	-3.442	-3.185	-2.606	0.692	-0.033
IG1	-0.088	-2.841	-1.023	-1.644	-2.241	-2.929	-2.672	-1.451	0.808	0.103
AT2	-0.611	-0.743	-2.061	-2.677	-1.801	-2.676	-2.42	-1.971	1.964	1.274
AT3	-0.07	-0.803	-1.261	-1.876	-2.795	-2.463	-2.207	-1.713	0.944	0.258
AT4	-0.043	-0.903	-1.836	-2.452	-3.111	-2.41	-2.154	-2.314	0.926	0.238
ID1	-1.083	-1.766	-2.77	-3.395	-4.094	-3.336	-3.079	-2.198	2.389	1.673
ID2	-0.199	-1.426	-0.705	-1.317	-2.95	-2.843	-2.587	-1.032	1.758	1.083
ID4	-1.15	-2.159	-3.024	-3.668	-3.62	-3.456	-3.2	-2.36	2.638	1.861
ID5	-1.037	-1.873	-2.681	-3.317	-2.361	-3.33	-3.073	-2.138	3.089	2.333
ID3	-1.115	-1.96	-2.685	-3.32	-3.746	-3.21	-2.954	-2.066	2.346	1.593
T1	-0.452	-1.459	-1.898	-2.509	-3.288	-2.752	-2.497	-1.971	1.039	0.363
T2	-0.155	-1.581	-1.414	-2.033	-2.42	-2.827	-2.571	-1.776	1.016	0.317
T3	0.071	-1.748	-0.814	-1.43	-2.649	-2.997	-2.741	-1.408	0.547	-0.14
T4	-0.274	-1.859	-1.614	-2.233	-2.852	-2.935	-2.678	-1.857	1.049	0.349
SB1	-0.38	-0.784	-1.099	-1.714	-2.122	-2.556	-2.3	-1.243	1.527	0.844
SB2	-0.521	-1.471	-1.492	-2.113	-2.297	-2.863	-2.607	-1.486	1.676	0.971
SA1	-1.109	0	-2.876	-3.516	0	-3.422	-3.166	-2.258	1.298	0.531
SA2	-1.118	0	-3.185	-3.824	-4.163	-3.341	-3.085	-2.559	1.267	0.503
SA3	-1.066	0	-2.906	-3.541	-2.546	-3.264	-3.007	-2.339	1.869	1.119

Calculs thermodynamiques :
indices de saturation des minéraux dans les eaux souterraines

ANNEXE 8

CODE	Calcite	Barite	Dolomite (c)	Dolomite(d)	Rhodochrs(c)	Anhydrite	Gypsum	Magnesite	Gibbsite(c)	Boehmite
SE1	-0.397	-2.078	-1.532	-2.15	-3.384	-3.008	-2.752	-1.654	0.915	0.22
SD1	-0.257	-0.903	-1.054	-1.651	-2.385	-2.693	-2.441	-1.34	0.874	0.247
SC2	-0.302	-1.282	-1.561	-2.168	-2.183	-2.83	-2.576	-1.791	1.448	0.789
IK1	0.401	-0.62	-0.314	-0.911	-2.049	-2.131	-1.88	-1.258	1.363	0.735
IK2	0.386	-1.166	-0.55	-1.152	-1.323	-2.508	-2.255	-1.473	2.117	1.472
IK3	0.29	-1.062	-0.414	-1.02	-1.014	-2.747	-2.493	-1.236	2.172	1.515
IK4	0.297	-0.599	-0.494	-1.097	0	-2.462	0	-0.414	0	1.119
GP1	-0.915	-1.26	-2.769	-3.408	-2.969	-3.176	-2.92	-2.347	1.56	0.798
GP2	-0.884	-1.673	-2.95	-3.587	-2.184	-2.985	-2.728	-2.562	1.744	0.989
GP3	-0.924	-1.551	-2.825	-3.456	-3.713	-3.111	-2.854	-2.404	1.247	0.511
GI1	-0.226	-0.408	-1.657	-2.259	-2.601	-2.326	-2.073	-1.969	0.607	-0.035
GL2	-0.143	-0.089	-1.222	-1.821	-2.747	-2.534	-2.283	-1.621	0.477	-0.154
GL3	0.3	-0.179	-0.185	-0.781	-2.706	-1.909	-1.658	-1.028	0.281	-0.344
GL1	-0.671	-2.644	-3.093	-3.703	-2.51	-3.333	-3.078	-2.951	1.321	0.651
GL4	0.074	0.164	-0.654	-1.253	-2.934	-1.652	-1.4	-1.268	0.683	0.048
IA3	-0.336	-0.495	-2.379	-2.991	0	-2.797	-2.542	-2.568	0.827	0.149
IA4	-0.127	-0.051	-1.89	-2.499	-1.613	-2.656	-2.402	-2.293	0	0
IA5	0.068	-2.132	-1.474	-2.082	-1.849	-2.943	-2.689	-2.073	0.785	0.123
IA8	-0.305	-0.369	-3.282	-3.89	-2.04	-2.893	-2.638	-3.508	0.996	0.333
IA1	-0.258	0.151	-2.091	-2.693	-2.146	-2.61	-2.357	-2.371	1.002	0.359
IA2	-0.086	-0.159	-1.855	-2.46	-2.685	-2.574	-2.321	-2.303	0.588	-0.066
IA9	-0.304	-0.21	-1.611	-2.214	-2.332	-2.694	-2.441	-1.844	0.932	0.285
IA12	-0.294	-0.136	-1.413	-2.023	-1.829	-1.763	-1.508	-1.647	1.073	0.402
IA6-1	-0.34	-0.025	-1.32	-1.929	-2.643	-1.662	-1.408	-1.509	0.726	0.06
IA6-2	-0.31	-0.338	-1.065	-1.615	-3.223	-1.632	-1.412	-1.336	0.222	-0.252
IA6-3	-0.216	-0.256	-1.131	-1.736	-1.233	-1.628	-1.374	-1.449	0.053	-0.601
IA7-1	-0.397	0.055	-1.41	-2.016	-2.537	-1.669	-1.415	-1.546	0.774	0.117
IA7-2	-0.065	-0.282	-0.752	-1.359	-2.577	-1.738	-1.484	-1.219	-0.2	-0.859
IA15	-0.464	-0.015	-2.041	-2.649	-2.695	-1.693	-1.438	-2.109	0.895	0.234
IA10	-0.474	-0.663	-1.79	-2.4	0	-2.408	-2.153	-1.844	0.764	0.095
IA11	-0.332	0.016	-1.392	-1.996	-2.254	-1.557	-1.303	-1.596	1.07	0.422
AA1	-0.622	-2.121	-3.426	-4.062	-2.869	-3.414	-3.157	-3.301	1.968	1.215
AA11	-0.632	-2.052	-3.401	-4.036	-1.695	-3.564	-3.307	-3.267	0	0
AA2	-0.132	-2.216	-1.566	-2.194	0	-3.565	-3.309	-1.941	0.683	-0.044
AA21	-0.242	-2.568	-1.75	-2.377	-3.052	-3.906	-3.649	-2.015	1.242	0.518
AA3	0.177	-2.53	-0.612	-1.233	0	-4.039	-3.783	-1.305	-0.026	-0.73
AA31	-0.029	-1.975	-1.02	-1.64	0	-3.433	-3.176	-1.509	0	0
AA6	-0.424	0	-2.296	-2.924	0	0	0	-2.378	0.474	-0.255
AA7	0.203	-1.563	-0.74	-1.355	0	-3.161	-2.905	-1.466	0	0
AA5	0.707	-1.115	0.707	0.087	-2.346	-2.764	-2.508	-0.516	0.775	0.073
AA51	0.12	-1.073	-0.409	-1.028	0	-2.723	-2.467	-1.048	0.242	-0.455
INI	-0.208	-1.306	-0.888	-1.492	-1.431	-3.065	-2.811	-1.215	0	0

Calculs thermodynamiques :
indices de saturation des minéraux dans les eaux souterraines

ANNEXE 8

CODE	Chalcedony	Cristobalite	Silicagel	Magnetite	Hematite	Maghemite	Goethite	Celestite	Rhodochrs(d)	SiO2(a)
FS2	-0.008	0.058	-0.551	-98.593	-70.067	0	0	-2.937	-2.34	-0.899
FS3	-0.045	0.019	-0.589	11.254	15.042	5.779	7.082	-3.805	-2.524	-0.935
FS4	-0.003	0.06	-0.547	9.784	14.798	5.518	6.952	-3.842	-2.865	-0.893
FS5	-0.007	0.058	-0.55	10.068	15.072	5.834	7.11	-3.748	-2.214	-0.898
FJ1	-0.112	-0.045	-0.656	9.986	14.538	5.384	6.885	-4.011	-3.11	-1.007
FJ3	-0.168	-0.102	-0.712	10.302	15.181	5.976	7.181	-3.881	-2.748	-1.061
FJ4	-0.225	-0.158	-0.769	10.649	15.341	6.162	7.274	-4.395	-2.754	-1.119
FJ5s	-0.176	-0.109	-0.72	9.551	14.539	5.36	6.873	-4.145	-3.518	-1.069
FJ5p	-0.194	-0.128	-0.739	9.32	14.397	5.218	6.802	-4.034	-3.425	-1.088
FJ6	-0.148	-0.083	-0.692	13.168	16.151	6.921	7.653	-3.966	-2.361	-1.039
FJ7	-0.538	-0.502	-1.071	8.764	13.737	3.343	5.864	-4.342	-3.237	-1.377
LIO1	-0.76	-0.685	-1.307	12.844	16.1	7.237	7.811	-4.008	-3.921	-1.668
LIO2	-0.8	-0.725	-1.347	12.84	16.364	7.5	7.943	0	-3.429	-1.708
MAL2	-0.68	-0.607	-1.226	11.921	15.528	6.604	7.495	0	-3.499	-1.585
J7-1	-0.461	-0.395	-1.005	0	0	0	0	-3.905	-2.234	-1.354
J7-2	-0.297	-0.232	-0.841	0	0	0	0	-3.779	-2.393	-1.19
J7-3	-0.299	-0.233	-0.843	0	0	0	0	-3.907	-1.429	-1.192
J8	-0.303	-0.242	-0.845	9.098	14.431	5.043	6.714	-2.971	-3.854	-1.187
J3	-0.214	-0.143	-0.759	15.36	17.689	8.662	8.524	-3.354	-1.505	-1.114
J2	-0.491	-0.419	-1.037	12.325	16.008	7.058	7.722	-4.173	-2.243	-1.395
J6	-0.73	-0.655	-1.277	11.428	15.608	6.77	7.578	-3.47	-3.855	-1.639
J4	-0.176	-0.111	-0.72	-104.56	-73.99	0	0	-2.969	-3.438	-1.067
J5	-0.121	-0.064	-0.662	0	0	0	0	-2.963	-3.641	-0.999
J1	-0.227	-0.157	-0.772	0	0	0	0	-3.449	-4.185	-1.127
TIL1	-0.267	-0.198	-0.812	12.245	15.941	6.846	7.616	-3.749	-4.035	-1.164
TIL2	-0.313	-0.246	-0.858	12.251	15.936	6.799	7.592	-3.445	-3.173	-1.209
FB1	-0.289	-0.22	-0.834	11.508	14.789	5.694	7.04	-3.172	-1.93	-1.186
FB2	-0.327	-0.255	-0.873	10.551	14.36	5.392	6.889	-3.6	-3.25	-1.23
FB3	-0.719	-0.647	-1.265	8.292	12.96	3.993	6.189	-4.97	-4.199	-1.622
FB4	-0.368	-0.294	-0.915	9.033	13.586	4.696	6.541	-3.569	-3.961	-1.274
FB5	-0.144	-0.072	-0.691	8.877	13.453	4.521	6.453	-3.719	-4.119	-1.049
FB6	-0.149	-0.082	-0.693	8.097	13.447	4.259	6.323	-3.202	-3.32	-1.042
FB7	-0.152	-0.077	-0.699	7.732	12.303	3.448	5.917	-3.445	-4.503	-1.06
FP1	-0.76	-0.679	-1.309	-86.388	-67.378	0	0	-4.887	-3.502	-1.679
SAR1	-0.674	-0.602	-1.221	10.484	13.599	4.657	6.522	-2.403	-5.271	-1.579
SAR2	-0.614	-0.542	-1.16	10.664	15.523	6.564	7.475	-2.586	-3.393	-1.517
GR1-1	-0.234	-0.164	-0.78	0	0	0	0	-1.681	-3.081	-1.135
GR1-2	-0.085	-0.014	-0.631	0	0	0	0	-1.121	-3.791	-0.986
GR1-3	-0.101	-0.03	-0.646	0	0	0	0	-1.669	-3.953	-1.001
A1-1	-0.062	0.011	-0.609	0	0	0	0	-1.596	-4.116	-0.967
A1-2	-0.014	0.059	-0.561	0	0	0	0	-1.556	-3.987	-0.92
A1-3	-0.036	0.037	-0.583	0	0	0	0	-1.633	-4.287	-0.941
BOR1	-0.812	-0.736	-1.359	-89.857	-69.679	0	0	-2.443	-4.857	-1.721
BOR2	-0.886	-0.81	-1.434	11.132	14.71	5.889	7.138	-2.524	-4.356	-1.796
SH1	-0.491	-0.42	-1.036	10.568	15.222	6.204	7.295	-3.27	-3.943	-1.391
D1	-1.334	-1.254	-1.883	12.36	15.71	7.082	7.734	-2.597	-3.337	-2.252
IT1	-0.667	-0.598	-1.213	0	0	0	0	-3.724	-4.249	-1.566
IT2	-0.547	-0.47	-1.095	0	0	0	0	-3.495	-4.689	-1.459
IP1	-0.536	-0.459	-1.084	0	0	0	0	-2.867	-4.022	-1.448
IC1	-0.226	-0.156	-0.772	0	0	0	0	-4.163	-3.657	-1.127
IB1	-0.107	-0.041	-0.651	0	0	0	0	-2.534	-3.905	-0.999
IB2	-0.565	-0.493	-1.112	0	0	0	0	-4.582	-5.06	-1.469
IG1	-2.121	-2.052	-2.667	-100.986	-71.996	0	0	-4.884	-2.919	-3.02
AT2	0.048	0.115	-0.497	11.675	16.292	7.137	7.762	-3.488	-2.483	-0.847
AT3	0.074	0.14	-0.471	-99.771	-70.414	0	0	-3.466	-3.479	-0.82
AT4	-0.006	0.061	-0.551	-102.33	-71.538	0	0	-3.694	-3.794	-0.901
ID1	-0.853	-0.782	-1.399	9.315	13.795	4.793	6.59	-4.544	-4.769	-1.755
ID2	-0.727	-0.662	-1.271	8.346	14.05	4.812	6.599	-4.198	-3.636	-1.618
ID4	-1.581	-1.501	-2.13	9.328	13.699	5.044	6.715	-4.584	-4.28	-2.498
ID5	-1.147	-1.071	-1.695	9.805	13.981	5.204	6.795	-4.518	-3.026	-2.059
ID3	-0.978	-0.902	-1.526	9.285	13.753	4.959	6.672	-4.328	-4.412	-1.889
T1	-0.073	-0.008	-0.617	0	0	0	0	-3.312	-3.974	-0.964
T2	-0.138	-0.07	-0.683	-104.359	-72.881	0	0	-3.383	-3.1	-1.035
T3	-0.169	-0.102	-0.713	6.748	12.754	3.583	5.984	-3.422	-3.332	-1.063
T4	-0.246	-0.178	-0.791	7.516	13.835	4.732	6.559	-3.467	-3.532	-1.143
SB1	-0.188	-0.122	-0.732	6.726	12.222	3.026	5.706	-3.355	-2.806	-1.081
SB2	-0.522	-0.453	-1.067	-91.376	-68.262	0	0	-3.917	-2.976	-1.421
SA1	-1.452	-1.374	-2.001	-93.4	-68.957	0	0	-4.906	0	-2.366
SA2	-1.611	-1.534	-2.16	-90.559	-68.027	0	0	-4.874	-4.826	-2.525
SA3	-1.352	-1.276	-1.899	-91.883	-68.274	0	0	-4.799	-3.213	-2.262

Calculs thermodynamiques :
indices de saturation des minéraux dans les eaux souterraines

ANNEXE 8

CODE	Chalcedony	Cristobalite	Silicagel	Magnetite	Hematite	Maghemite	Goethite	Celestite	Rhodochrs(d)	SiO2(a)
SE1	-0.512	-0.444	-1.056	9.602	14.209	5.08	6.733	-4.284	-4.065	-1.408
SD1	-0.351	-0.294	-0.893	12.283	15.152	5.632	7.009	-3.058	-3.085	-1.23
SC2	-0.189	-0.126	-0.732	11.349	15.526	6.196	7.291	-2.96	-2.873	-1.076
IK1	0.149	0.207	-0.392	10.344	14.919	5.407	6.897	-2.854	-2.748	-0.73
IK2	-2.175	-2.114	-2.717	12.602	16.239	6.826	7.606	-3.404	-2.018	-3.058
IK3	-0.255	-0.193	-0.798	14.082	17.137	7.791	8.088	-3.315	-1.706	-1.141
IK4	-0.097	-0.037	-21.993	-98.676	-71.723	0	0	-3.002	0	0
GP1	-0.162	-0.085	-0.711	-88.209	-69.666	0	0	-4.049	-3.633	-1.076
GP2	-0.176	-0.1	-0.724	9.207	14.052	5.266	6.826	-3.98	-2.849	-1.088
GP3	-0.196	-0.122	-0.743	-92.931	-69.597	0	0	-3.845	-4.383	-1.102
GI1	-0.026	0.034	-0.568	9.977	11.655	2.225	5.306	-2.913	-3.296	-0.909
GL2	-0.043	0.015	-0.584	-91.93	-68.796	0	0	-3.078	-3.446	-0.923
GL3	-0.092	-0.035	-0.633	-83.046	-67.072	0	0	-2.334	-3.406	-0.97
GL1	-0.344	-0.28	-0.887	-60.368	-61.654	0	0	-4.743	-3.198	-1.234
GL4	-0.06	-0.001	-0.602	-95.77	-70.227	0	0	-1.946	-3.631	-0.941
IA3	-0.208	-0.142	-0.752	6.404	12.218	2.997	5.691	-3.253	0	-1.099
IA4	-0.11	-0.046	-0.653	11.238	15.333	6.037	7.211	-3.164	-2.302	-0.998
IA5	-0.034	0.029	-0.578	-93.903	-69.933	0	0	-3.279	-2.539	-0.922
IA8	-0.118	-0.055	-0.661	6.931	12.296	2.991	5.689	-3.375	-2.729	-1.006
IA1	0.004	0.064	-0.538	8.816	13.838	4.409	6.397	-3.074	-2.841	-0.879
IA2	-0.008	0.054	-0.55	6.517	12.874	3.511	5.948	-3.4	-3.377	-0.893
IA9	-0.17	-0.11	-0.713	8.028	12.95	3.546	5.966	-2.958	-3.027	-1.054
IA12	-0.206	-0.142	-0.749	-92.268	-69.42	0	0	-1.743	-2.517	-1.096
IA6-1	-0.264	-0.2	-0.807	15.677	17.041	7.753	8.069	-1.595	-3.332	-1.153
IA6-2	-0.453	-0.417	-0.986	-78.331	-66.286	0	0	-1.575	-3.963	-1.292
IA6-3	-0.44	-0.378	-0.983	0	0	0	0	-1.709	-1.925	-1.326
IA7-1	-0.299	-0.237	-0.842	11.471	14.957	5.61	6.998	-1.568	-3.229	-1.186
IA7-2	-0.458	-0.396	-1.001	-86.435	-67.663	0	0	-1.902	-3.269	-1.345
IA15	-0.563	-0.5	-1.106	0	0	0	0	-1.362	-3.386	-1.45
IA10	-0.289	-0.225	-0.833	0	0	0	0	-2.591	0	-1.179
IA11	-0.213	-0.152	-0.755	8.395	13.102	3.706	6.046	-1.498	-2.947	-1.097
AA1	-0.76	-0.684	-1.308	-88.71	-68.811	0	0	-4.736	-3.535	-1.671
AA11	-0.781	-0.706	-1.329	11.95	15.065	6.253	7.319	-4.835	-2.362	-1.691
AA2	-0.727	-0.654	-1.273	-86.938	-68.712	0	0	-4.604	0	-1.631
AA21	-0.734	-0.662	-1.28	8.783	13.567	4.608	6.497	-4.974	-3.725	-1.637
AA3	-0.564	-0.495	-1.109	-95.75	-71.899	0	0	-5.033	0	-1.462
AA31	-0.576	-0.507	-1.121	9.209	13.872	4.769	6.577	-4.459	0	-1.473
AA6	-0.754	-0.681	-1.3	9.328	13.734	4.802	6.594	0	0	-1.658
AA7	-0.575	-0.509	-1.119	7.18	13.706	4.518	6.452	-4.153	0	-1.468
AA5	-0.357	-0.288	-0.902	-96.848	-72.598	0	0	-3.674	-3.025	-1.255
AA51	-0.363	-0.295	-0.908	10.016	14.185	5.073	6.73	-3.595	0	-1.26
IN1	0.07	0.131	-0.473	11.431	16.099	6.719	7.552	-4.113	-2.124	-0.815

ANNEXE 9

COMPILATION STATISTIQUE DES DONNEES PHYSICO-CHIMIQUES DES EAUX SOUTERRAINES DES AQUIFERES CARBONATES

Compilation statistique des données physico-chimiques ANNEXE 9
des eaux souterraines des aquifères carbonatés

Paramètre	unités	min	max	médiane	Nb. val.	n.d.	L.D.	val ≥ L.D.	
								Nb.	%
O2	%	4	180	110	82	0			
O2	mg/l	6.0	16.8	11.8	80	0			
Temp.	° C	3.3	14.1	8.8	119	0			
C.E. (20 °C)	µS/cm	122	640	346	110	0	1	114	104
Eh	V	0.210	0.520	0.440	95	1			
pH		6.5	8.0	7.2	117	0			
TSD	mg/l	96	849	345	115	0			
Dur. Total	°f	5.1	57.0	20.0	114	0			
Na+	mg/l	0.0	45.2	1.6	112	2	0.2	112	100
Mg++	mg/l	0.1	19.8	4.5	112	0	0.2	114	102
K+	mg/l	0.2	6.5	0.7	112	0	0.2	115	103
Ca++	mg/l	17.0	137.0	70.5	112	0	3	115	103
Sr++	mg/l	0.010	2.400	0.160	112	0	0.01	115	103
H4SiO4	mg/l	0.1	28.0	9.2	121	0	1.7	115	95
F-	mg/l	0.00	0.50	0.10	119	3	0.2	15	13
Cl-	mg/l	0.0	52.9	2.3	112	5	1	89	79
NO3-	mg/l	0.0	37.3	2.6	121	20	2	88	73
SO4--	mg/l	0.0	203.3	9.7	121	3	2	114	94
HCO3-	mg/l	48.8	373.1	204.3	121	0	4	121	100
Σ cat	méq	1.2	11.9	4.2	115				
Σ an	méq	1.3	11.4	4.3	124				
Force ion.		0.002	0.020	0.006	115				
Li	µg/l	0.0	8.1	0.9	112	2	de 1 à 10	58	52
B	µg/l	0.0	91.5	8.2	115	5	de 1 à 10	96	83
Al	µg/l	0.0	137.0	2.8	112	9	0.2	106	95
Sc	µg/l	0.0	1.3	0.1	112	37	0.2	45	40
Ti	µg/l	0.0	2.7	0.2	112	31	0.2	64	57
V	µg/l	0.0	1.4	0.4	112	11	0.2	91	81
Cr	µg/l	0.0	2.8	0.3	112	10	0.2	76	68
Fe	µg/l	0.0	4000	1.3	112	27	2	47	42
Mn	µg/l	0.0	36.9	0.8	112	9	0.2	96	86
Ni	µg/l	0.0	5.8	0.4	112	8	0.2	97	87
Co	µg/l	0.0	0.5	0.0	112	72	0.2	5	4
Cu	µg/l	0.0	50.8	0.3	112	35	0.2	63	56
Zn	µg/l	0.0	86.6	0.9	112	25	0.2	86	77
As	µg/l	0.0	1.4	0.2	112	15	1	1	1
Br	µg/l	0.0	95.6	2.7	112	11	de 1 à 10	73	65
Rb	µg/l	0.0	7.5	0.6	112	6	0.2	103	92
Mo	µg/l	0.0	10.7	0.3	112	6	0.2	74	66
Cd	µg/l	0.0	0.2	0.1	19	4	0.2	1	5
I	µg/l	1	82	36	112	0	de 1 à 10	105	94
Ba	µg/l	0.0	220.0	10.5	112	3	0.2	109	97
Pb	µg/l	0.0	6.0	0.3	112	26	0.2	70	63
U	µg/l	0.0	3.1	0.3	112	7	0.2	80	71

L.D. = Limite de détection analytique

n.d. = non détecté

ANNEXE 10

ANALYSES ISOTOPIQUES DU CARBONE 13 DANS LES EAUX SOUTERRAINES ET DANS LES EAUX DES SOLS DU SITE DE LA LIONNE

Code	Nom	Eaux souterraines $\delta^{13}\text{C} \text{‰ (PDB)}$
GR1-2	Grandchamp	-10.42
GR1-3	Grandchamp	-12.15
GR1-4	Grandchamp	-10.95
GR1-5	Grandchamp	-5.75
GR1-7	Grandchamp	-11.63
A1-2	LesAvants	-11.08
A1-3	LesAvants	-10.11
A1-4	LesAvants	-8.92
A1-5	LesAvants	-11.13
A1-6	LesAvants	-9.12
A1-7	LesAvants	-11.94
A1-8	LesAvants	-12.06
T1	Paolaccio	-14.75
T2	CadelFeree	-13.98
T3	Bossi	-13.76
T4	BucodellaSovaglia	-14.55
FP1	Bunant	-12.98
FJ3	Etoplois	-14.02
FJ4	Aldegrin	-12.98
FJ5s	Dard(tropplein)	-14.03
FJ5p	Dard(perenne)	-13.42
FJ6	LaDoye	-13.9
FJ7	Galantine	-11.58
SB2	SmolskaRaven	-11.13
SC2	Rizana	-13.06
SE1	Hotesk	-12.23
AT1	Lurbach	-15.48
AT2	Hammerbach	-11.237
AT3	Schmelzbach	-12.7
AT4	Laurin	-7.115
GI1	Kria	-11.42
GL2	Viros	-10.34
GP1	AspriGura	-7.98
GP2	Vrisokalamo	-9.253
GP3	Kranies	-8.79
GL4	AgiosGeorgios	-9.62
IA2	TanaBassa	-12.23
IA3	Vena	-12.23
IA6-1	PozzoAQUATER	-8.48
IA6-3	PozzoAQUATER	-9.62
IA7-2	PozzoAQUATER	-9.18
IA15	PozzoComune	-8.71
IA10	Pascelupo	-8.68
AA1	Tasso	-10.13
AA2	Sega	-7.7
AA3	Cauto	-8.87
ID1	Renzin	-6.97
ID2	Castei	-8.36
ID3	VinaldellAcqua	-3.78
ID4	Corpassa	-3.32
JUE 8 (13.9.1990)	source LIO	-6.28
JUE36 (déc 94)	source LIO	-15.00
JPS 7 (27.6.1990)	sol sous prairie	-2.11
JPS 8 (13.9.1990)	sol sous prairie	-4.38
JFS 7 (27.6.1990)	sol sous forêt	-1.29
JFS 8 (13.9.1990)	sol sous forêt	1.15
JFS36 (déc 94)	sol sous forêt	-12.54

ANNEXE 11

TABLEAU DE COMPILATION DES DONNEES AQUITYP POUR LES EAUX SOUTERRAINES

**Tableau de compilation des données
AQUITYP pour les eaux souterraines**

	MOLASSE				CALCAIRES				FLYSCH			
	n	10%	50%	90%	n	10%	50%	90%	n	10%	50%	90%
O2 (mg/l)	35	8.3	10.9	13.2	80	8.2	11.8	14.7	0			
Temp. (°C)	112	7.5	8.8	10.7	119	5.4	8.8	12.4	63	3.7	6.3	7.9
K20 (µS/cm)	112	283	444	648	110	186.0	345.5	513.0	70	211	291	419
Eh (V)	112	0.4	0.4	0.4	95	0.4	0.4	0.4	0			
pH	110	6.9	7.3	7.8	117	7.0	7.2	7.7	63	6.1	6.7	7.2
Ca++ (mg/l)	112	52.7	86.2	113.6	112	36.9	70.5	114.5	70	41.2	59.2	85.7
Cl- (mg/l)	112	1.1	3.3	24.4	112	0.4	2.3	11.5	68	0.3	0.7	2.0
F- (mg/l)	112	0.0	0.1	0.1	119	0.0	0.1	0.2	0			
H4SiO4 (mg/l)	112	10.0	20.9	30.7	121	2.5	9.2	17.1	70	3.6	5.9	9.0
HCO3- (mg/l)	112	164.1	295.0	406.5	121	125.8	204.3	336.7	70	146.6	192.7	277.6
K+ (mg/l)	112	0.5	0.8	2.0	112	0.3	0.7	2.3	70	0.3	0.5	1.3
Mg++ (mg/l)	112	4.4	14.9	28.4	112	1.3	4.5	13.6	70	2.5	4.2	10.8
Na+ (mg/l)	112	1.1	2.6	5.9	112	0.3	1.6	5.3	68	0.4	1.1	3.8
NO3- (mg/l)	112	2.5	8.2	32.6	121	0.0	2.6	9.0	70	0.0	1.5	5.3
SO4-- (mg/l)	112	4.3	13.4	46.9	121	2.5	9.7	94.7	70	4.7	10.9	33.3
Sr (mg/l)	112	0.11	0.23	0.53	112	0.0	0.2	1.0	70	0.27	0.44	1.10
Al (µg/l)	112	0.9	6.8	31.6	112	0.5	2.8	33.2	69	0.2	0.8	2.9
As (µg/l)	112	0.1	0.1	0.5	112	0.0	0.2	0.6	0			
B (µg/l)	112	1.6	3.3	8.1	112	1.1	7.7	25.9	70	3.1	8.3	34.7
Ba (µg/l)	112	8.5	27.4	74.7	112	2.5	10.5	42.5	70	12.6	30.8	71.8
Br (µg/l)	112	2.7	9.2	27.5	112	0.3	2.7	9.6	70	1.5	3.4	6.1
Cd (µg/l)	18	0.0	0.0	0.0	19	0.0	0.1	0.2	0			
Co (µg/l)	112	0.1	0.1	0.4	112	0.0	0.0	0.1	70	0.1	0.3	0.4
Cr (µg/l)	112	0.1	0.7	3.4	112	0.0	0.3	0.8	69	0.1	0.2	0.7
Cu (µg/l)	112	0.1	0.3	3.2	112	0.0	0.3	3.1	50	0.1	0.5	1.6
Fe (µg/l)	112	0.1	1.5	9.9	112	0.0	1.2	16.2	39	6.1	15.0	33.0
Ge (µg/l)	18	0.0	0.0	0.0	3	0.0	0.3	0.0	0			
I (µg/l)	112	4.5	9.4	25.3	112	11.5	35.9	60.0	70	0.4	0.9	2.2
La(µg/l)	0				4	0.0	0.2	0.0	70	0.0	0.1	0.1
Li (µg/l)	112	0.7	2.2	9.4	112	0.2	0.9	3.0	70	1.4	3.6	13.5
Mn (µg/l)	112	0.2	0.8	7.9	112	0.1	0.8	7.9	70	0.1	0.5	2.8
Mo (µg/l)	112	0.1	0.4	2.6	112	0.1	0.3	1.0	0			
Ni (µg/l)	112	0.1	0.5	1.2	112	0.1	0.4	2.3	53	0.3	0.8	1.5
Pb (µg/l)	112	0.1	0.1	0.6	112	0.0	0.3	1.9	0			
Rb (µg/l)	112	0.2	0.6	1.3	112	0.1	0.6	1.2	70	0.4	0.7	2.2
Sc (µg/l)	112	0.1	0.1	0.3	112	0.0	0.1	0.3	0			
Se (µg/l)	108	0.1	0.1	0.1	0				0			
Ti (µg/l)	112	0.1	0.2	0.5	112	0.0	0.4	0.6	0			
U (µg/l)	112	0.1	0.5	2.4	112	0.1	0.3	0.7	70	0.1	0.3	0.4
V (µg/l)	112	0.3	0.5	0.8	112	0.1	0.4	0.7	69	0.1	0.3	0.5
W (µg/l)	18	0.0	0.0	0.0	7	0.0	0.0	0.0	0			
Y (µg/l)	0				0				0			
Zn (µg/l)	112	0.1	1.0	5.8	112	0.0	0.9	6.2	42	0.1	1.0	4.3

n = nombre de valeurs

K20 = conductivité électrique corrigée à 20° C

0 = non détecté

**Tableau de compilation des données
AQUITYP pour les eaux souterraines**

	EVAPORITES				CRISTALLIN				AQUITYP			
	n	10%	50%	90%	n	10%	50%	90%	n	10%	50%	90%
O2 (mg/l)	0				0				115	8.2	11.5	14.2
Temp. (°C)	92	5.6	8.9	11.7	331	3.6	6.3	10.4	717	4.2	7.3	11.2
K20 (µS/cm)	92	1095	1710	2076	339	40	75	163	723	45	218	1282
Eh (V)	10	0.4	0.4	0.4	28	0.3	0.4	0.5	245	0.4	0.4	0.5
pH	10	7.0	7.0	7.2	100	6.2	7.3	7.8	400	6.4	7.2	7.7
Ca++ (mg/l)	91	256.2	442.0	542.0	345	8.0	12.9	29.5	730	9.3	39.6	277.5
Cl- (mg/l)	91	0.0	3.4	17.6	345	0.1	0.4	0.9	737	0.2	0.7	8.5
F- (mg/l)	85	0.0	0.1	0.3	345	0.0	0.2	2.1	661	0.0	0.1	0.9
H4SiO4 (mg/l)	90	6.4	10.2	15.6	275	6.8	10.1	14.0	668	5.2	10.2	20.8
HCO3- (mg/l)	91	150.1	234.9	330.6	341	22.0	32.9	63.0	735	24.4	128.1	319.9
K+ (mg/l)	91	0.7	1.7	5.1	345	0.2	1.2	2.8	730	0.3	0.9	2.8
Mg++ (mg/l)	91	30.3	57.1	123.0	345	0.2	0.6	1.4	730	0.3	2.3	39.2
Na+ (mg/l)	91	1.6	4.2	13.6	345	0.9	1.8	4.7	728	0.8	1.9	5.9
NO3- (mg/l)	91	0.0	0.0	3.2	345	0.0	0.3	1.6	739	0.0	0.9	8.7
SO4-- (mg/l)	91	551.0	1060.0	1440.0	345	5.1	9.0	36.7	739	4.7	11.7	681.0
Sr (mg/l)	91	3.86	8.24	11.54	345	0.00	0.04	0.19	730	0.01	0.14	5.15
Al (µg/l)	82	0.0	14.1	30.1	0				375	0.3	3.5	28.7
As (µg/l)	82	0.0	0.2	1.5	117	0.3	7.8	37.6	423	0.0	0.3	13.5
B (µg/l)	86	0.0	20.0	60.0	130	7.0	20.0	34.5	510	1.9	10.0	34.8
Ba (µg/l)	88	4.1	9.6	19.7	114	0.3	1.2	14.3	496	0.9	11.8	52.8
Br (µg/l)	82	0.0	7.6	29.0	0				376	0.7	4.7	21.0
Cd (µg/l)	83	0.0	0.2	0.6	0				120	0.0	0.1	0.5
Co (µg/l)	0				0				294	0.0	0.1	0.4
Cr (µg/l)	82	0.0	0.1	0.7	0				375	0.0	0.3	1.4
Cu (µg/l)	88	0.3	3.0	5.2	0				362	0.0	0.5	4.1
Fe (µg/l)	0				0				263	0.0	1.9	21.3
Ge (µg/l)	82	0.0	0.0	1.0	0				103	0.0	0.0	0.9
I (µg/l)	87	0.1	5.2	20.5	0				381	0.7	9.1	50.1
La(µg/l)	0				0				74	0.0	0.1	0.2
Li (µg/l)	91	16.0	20.0	40.0	345	0.0	2.9	11.0	730	0.1	2.8	20.0
Mn (µg/l)	83	1.4	12.7	22.2	0				377	0.1	1.0	15.6
Mo (µg/l)	0				117	0.8	5.4	99.4	337	0.1	0.7	31.6
Ni (µg/l)	87	1.0	3.0	5.3	0				364	0.1	0.7	3.9
Pb (µg/l)	0				0				224	0.0	0.1	1.0
Rb (µg/l)	87	7.8	17.4	28.9	117	0.2	0.7	4.5	498	0.2	0.8	16.6
Sc (µg/l)	87	1.7	2.7	4.3	0				311	0.0	0.1	3.0
Se (µg/l)	0				0				108	0.1	0.1	0.1
Ti (µg/l)	0				0				220	0.0	0.2	0.6
U (µg/l)	87	1.0	5.4	27.9	117	0.9	8.2	326.2	498	0.1	0.7	20.5
V (µg/l)	82	0.2	0.4	0.8	0				375	0.1	0.4	0.8
W (µg/l)	0				79	0.0	0.7	6.1	104	0.0	0.2	5.9
Y (µg/l)	82	0.2	0.6	0.9	0				82	0.2	0.6	0.9
Zn (µg/l)	88	0.0	2.0	6.1	0				354	0.0	1.1	5.5

n = nombre de valeurs

K20 = conductivité électrique corrigée à 20° C

0 = non détecté

