

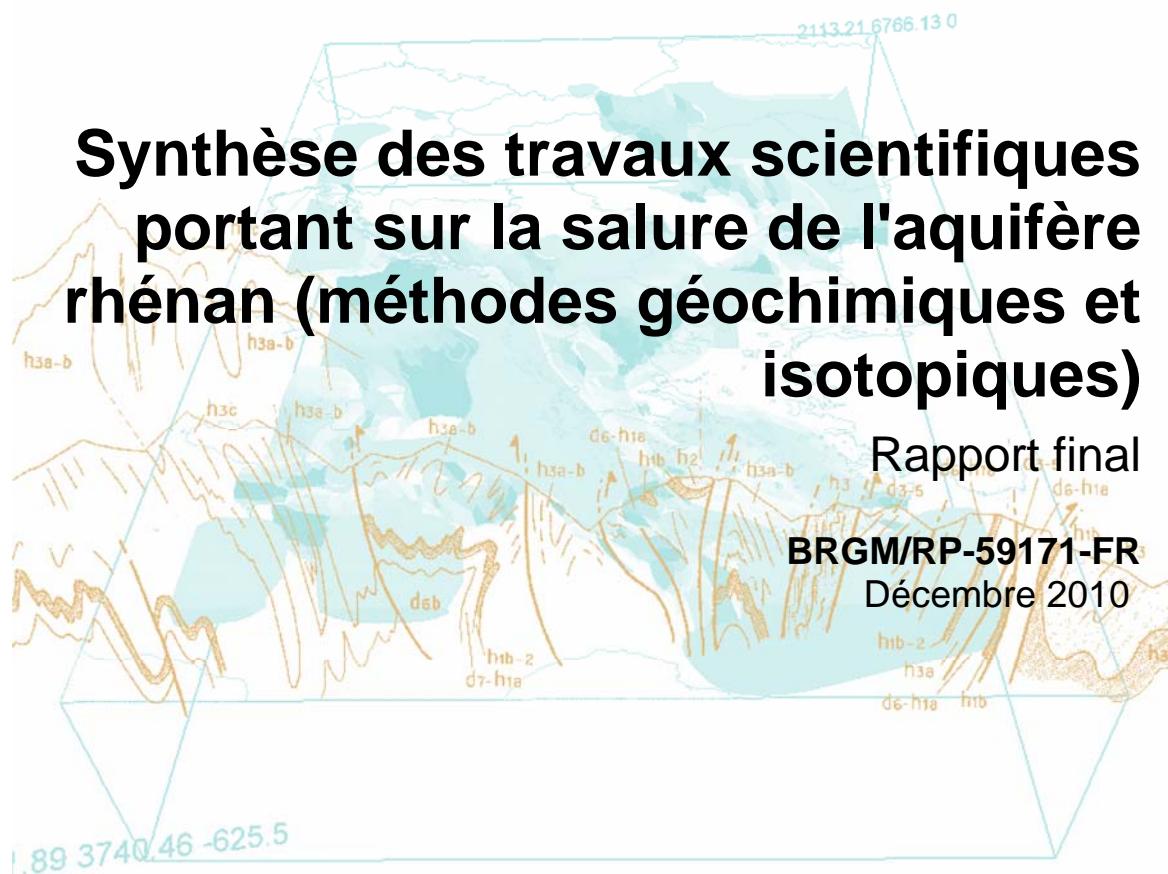


Synthèse des travaux scientifiques portant sur la salure de l'aquifère rhénan (méthodes géochimiques et isotopiques)

Rapport final

BRGM/RP-59171-FR

Décembre 2010



Synthèse des travaux scientifiques portant sur la salure de l'aquifère rhénan (méthodes géochimiques et isotopiques)

Rapport final

BRGM/RP-59171-FR

Décembre 2010

Étude réalisée dans le cadre des projets
de Service public du BRGM 10EAUK72

W.Kloppmann

Vérificateur :

Nom : P. Ollivier

Date : 10/12/2010

Signature :

Approbateur :

Nom : P. Weng

Date : 15/12/2010

Signature :

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

Mots clés : Salinité, Bassin potassique, aquifère rhénan, géochimie, isotopes, Alsace, chlorures

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

Kloppmann W. (2010) - Synthèse des travaux scientifiques portant sur la salure de l'aquifère rhénan (méthodes géochimiques et isotopiques). Rapport final BRGM/RP-59171-FR

© BRGM, 2010, ce document ne peut être reproduit en totalité ou en partie sans l'autorisation expresse du BRGM.

Synthèse

Des eaux salines de faciès très différents existent dans l'aquifère rhénan au sein du Bassin Potassique et cette salinité peut compromettre l'alimentation en eau potable dans certains secteurs de la vallée du Rhin aussi bien du côté français qu'allemand. Il est probable que des sources de salinité naturelles et anthropiques se superposent localement. A ces endroits, les saumures issues de la lixiviation des terrils peuvent se mélanger avec d'autres, naturellement présentes dans l'aquifère. Il existe en fait un fond géochimique complexe, compliqué de surcroît par des interactions de ces eaux salines avec la matrice de l'aquifère ainsi qu'un historique de contamination complexe par des multiples sources. La distinction de ce fond géochimique de l'apport du au lessivage des terrils, par des outils géochimiques est un enjeu majeur pour la gestion des ressources en eau des alluvions rhénans mais elle s'avère difficile. Le présent rapport présente une synthèse des travaux effectués sur l'identification géochimique et isotopique des mécanismes et source de la salinisation en Alsace, ainsi qu'une évaluation critique des méthodes et de leur pouvoir discriminant. Une stratégie d'étude géochimique du problème de la salure en Alsace est proposée.

Sommaire

1. Introduction.....	13
1.1. HISTORIQUE ET PROBLEMATIQUE DE L'EXPLOITATION DE LA POTASSE EN ALSACE ET DANS LE BADEN WÜRTTEMBERG ET DE SON IMPACT SUR LA NAPPE RHENANE	13
1.2. EXPOSITION DES ENJEUX ET QUESTIONS POSEES	16
2. Inventaire des sources de salure et voies de contamination	19
2.1. LA SALINISATION DES EAUX SOUTERRAINES, SYNTHÈSE	19
2.2. RESIDUS SOLIDES DE L'EXTRACTION/PRODUCTION DE LA POTASSE ..	21
2.3. SAUMURES PRODUITES LORS DE L'EXTRACTION/PRODUCTION DE LA POTASSE ET EN PROVENANCE DE LA DISSOLUTION ACCELEREE	23
2.3.1. Le "saumoduc"	23
2.3.2. Les bassins de stockage/décantation.....	24
2.4. RIVIERES CONCERNEES PAR LA SALINISATION.....	27
2.5. SAUMURES ISSUES DE LA DISSOLUTION NATURELLE DES SELS EN CONTACT AVEC LA NAPPE RHENANE	27
2.6. SAUMURES CONSERVEES IN SITU DANS LES DEPOTS DE SEL.....	29
2.7. REMONTES D'EAUX FORTEMENT MINERALISEES DU SOCLE ET DES SEDIMENTS SECONDAIRES ET TERTIAIRES	30
2.8. AUTRES SOURCES (SELS DE ROUTE, POLLUTION DIFFUSE D'ORIGINE AGRICOLE, ...)	31
2.8.1. Terrils d'Ochsenfeld.....	31

2.8.2. Pollutions agricoles.....	32
2.8.3. Stations d'épuration	33
2.8.4. Salage des routes.....	33

3. Synthèse des travaux géochimiques et isotopiques sur la salinité de l'aquifère rhénan et son encaissant (socle, sédiments secondaires et tertiaires) 35

4. Potentiel des outils géochimiques et isotopiques pour discriminer les sources naturelles et anthropiques de la salure dans le contexte spécifique du Rhin Supérieur..... 39

4.1. IONS MAJEURS, FACIES GEOCHIMIQUES, RAPPORTS IONIQUES.....	39
4.2. IONS MINEURS ET TRACES.....	46
4.2.1. Bromures	46
4.2.2. Le Bore	49
4.2.3. Sr/Rb.....	53
4.2.4. Terres rares	54
4.3. ISOTOPES STABLES.....	55
4.3.1. Les isotopes de l'eau $\delta^{18}\text{O}$ et $\delta^2\text{H}$	55
4.3.2. Les isotopes du bore	58
4.3.3. Les isotopes des sulfates ($\delta^{34}\text{S}$ et $\delta^{18}\text{O}$)	61
4.3.4. Les isotopes du strontium ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$)	64
4.3.5. Autres	66
a) Les isotopes du lithium ($\delta^7\text{Li}$).....	66
b) Les isotopes de l'uranium	67
4.4. INDICATEURS DU TEMPS DE RESIDENCE (RADIOISOTOPES ET AUTRES)67	
4.4.1. Indicateurs des temps de résidences longs (>1000 ans), ^{14}C , isotopes de l'eau ($\delta^{18}\text{O}$ et $\delta^2\text{H}$)... ..	67

4.4.2. Indicateurs de temps de résidence courts (<60 ans), CFCs, SF ₆ , ³ H, ⁸⁵ Kr...	69
--	----

5. Conclusions et proposition d'une stratégie d'étude géochimique de la salure en Alsace 73

5.1. CONCLUSIONS SUR LE POTENTIEL ET LES LIMITES DES OUTILS GEOCHIMIQUES ET ISOTOPIQUES DANS LE CADRE DU BASSIN POTASSIQUE	73
--	----

5.2. STRATEGIE D'ETUDES COMPLEMENTAIRES	75
---	----

5.2.1. Compilation de données existantes et analyse statistique	75
---	----

5.2.2. Acquisition de nouvelles données analytiques sur la nappe sur des échantillons existants.....	76
--	----

5.2.3. Meilleure caractérisation des sources de contamination	76
---	----

5.2.4. Etudes spécifiques ciblées	77
---	----

5.2.5. Projet de recherche complémentaire.....	78
--	----

6. Bibliographie..... 79

Liste des illustrations

Illustration 1 : panaches de pollution saline en Alsace et au Pays de Bade (Aprona, 2007).....	15
Illustration 2 : mécanismes naturels de la salinisation des eaux souterraines et voies potentielles de contamination naturelle pour la nappe d'Alsace.....	19
Illustration 3 : mécanismes anthropogéniques de la salinisation des eaux souterraines et voies potentielles de pollution pour la nappe d'Alsace	21
Illustration 4 : Inventaire des terriels en Alsace et Pays de Bade	23
Illustration 5 : position du saumoduc (en rose) et de la zone de contamination en aval suite aux fuites à partir de 1988, extrait de la carte de salure de 1995 (Daessle, 1996), concentration en Cl ⁻ en mg/L.....	24
Illustration 6: Bassins de stockage/décantation des saumures de traitement de la potasse (Kali und Salz, MDPA)	26
Illustration 7: quantités de NaCl transitant par les bassins de stockage/décantation des saumures de traitement de la potasse de l'île de Fessenheim (source des données: MDPA).....	26
Illustration 8 : (a) Diapirisme dans le Bassin Potassique (Fontes et al., 1991); (b) Diapirs de Meyenheim et Hettenschlag (Elsass et al. 1999). Les teneurs en chlorures des eaux de l'aquifère rhénan sont indiquées.	29

Illustration 9 : diagramme de Piper, saumures prélevées dans les mines en activité (concession Max), suintements et goutte à goutte (Dotsika & Poutoukis, 1991)	30
Illustration 10 : langue salée liée aux sites Thann (terril de l'Ochsenfeld) et Millenium en amont du Bassin Potassique. Extrait de la Carte de la salure moyenne sur le réseau élargi en 2007, Schomburgk et Elsass (2008)	32
Illustration 11 : teneurs en chlorures en fonction des teneurs en nitrates pour la nappe alluviale rhénane en France et Allemagne (Kloppmann et al., 2005), pour comparaison : rejets des stations d'épuration du Sundgau (Kloppmann, 2003).....	33
Illustration 12 : synthèse des travaux hydrogéochimiques et isotopiques multi-traceurs sur le fossé rhéna.....	36
Illustration 13 : diagrammes de Piper des lixiviats de sel (halite et sylvite), lixiviats des terrils et saumoduc (Regierungspräsidium Freiburg, 2008)	40
Illustration 14 : diagrammes de Piper des lixiviats des terrils et saumoduc ("saline waters"), eaux salines de la langue ouest et recharge naturelle, Ill, Rhin, rivières des Vosges(Lucas et al., 2010)	41
Illustration 15 : rapport molaire Na/Ca des campagnes 2002 et 2009 projetés sur la carte de la langue de sel d'Ungersheim (Kloppmann et al. 2009).....	42
Illustration 16 : valeurs de la capacité d'échange cationique (CEC) pour des minéraux argileux (Stumm et Morgan, 1996).....	43
Illustration 17 : corrélation sodium versus chlorures pour l'ensemble des eaux des langues rive droite et ouest (Bauer et al., 2005; Regierungspräsidium Freiburg, 2008; Kloppmann et al., 1999, Eichinger & Bauer, 1999; Regierungspräsidium Freiburg, 2002, Chabart, 2003, Kloppmann et al., 2009, Lucas et al., 2010). Pour comparaison : évaporation de l'eau de mer (Fontes et Matray, 1993), fluides profonds du socle et des aquifères du secondaire de Pauwels et al. (1993), Pauwels (1997) et d'Aquilina et al. (1997), saumures primaires de potasse in situ (Dotsika et Poutoukis, 1988).	45
Illustration 18 : corrélation des rapports équivalents (Na+K)/Cl versus chlorures. La ligne droite pointillée montre une dilution simple, la courbe une l'évolution chimique par dilution avec échange cationique (Bauer et al., 2005).	46
Illustration 19 : teneurs en bromures des sels solides dans le puits Heitersheim III (d'après Kötter, 1966 et Blanc-Valleron, 1991).....	48
Illustration 20 : teneurs en Br et Cl des eaux salines de la " langue rive droite " (Kloppmann et al. 1999, Regierungspräsidium Freiburg, 2008) et la langue ouest (Chabart, 2003, Kloppmann et al., 2009), des fluides profonds du Fossé Rhéna, et des saumures in situ des mines de MDP, saumures in situ de Dotsika et Poutoukis (1991), rapports Cl/Br de sel solide de Blanc-Valleron (1991), fluides profonds du socle et des aquifères du secondaire de Pauwels et al. (1993), Pauwels (1997) et d'Aquilina et al. (1997).....	49
Illustration 21 : teneurs en B et Cl des eaux salines de la "langue rive droite", des fluides profonds du Fossé Rhéna, et des saumures in situ des mines de MDP. Données de 1998 de Kloppmann et al. (1999), données de 2008 de Regierungspräsidium Freiburg, 2008), saumures in situ de Dotsika and Poutoukis (1988), fluides profonds du socle et des aquifères du secondaire de Pauwels et al. (1993), Pauwels (1997) et d'Aquilina et al. (1997)	52
Illustration 22 : teneurs en B et Cl des eaux salines de la langue ouest, (Chabart, 2003, Kloppmann et al., 2009),.....	53
Illustration 23 : concentration des lixiviats de sels du Bassin Potassique de Mulhouse (50 g sel sec dans 500 mL d'eau distillée; Regierungspräsidium Freiburg, 2008)	54

Illustration 24 : concentrations en terres rares de l'échantillon 192PZINF, normalisées au PAAS; pour comparaison : Saumures du socle cristallin et de la couverture mésozoïque (Tricca et al. 1999) dans le Fossé rhénan, ainsi que les eaux de surface du Rhin, des Vosges et de la plaine d'Alsace (Kloppmann et al., 2009)	55
Illustration 25 : diagramme des isotopes stables de l'eau ($\delta^2\text{H}$ vs. $\delta^{18}\text{O}$) dans la nappe rhénane (Kloppmann et al., 2009, reprenant des données de Hydroisotop, 1998 et Kloppmann, 2000)	57
Illustration 26 : répartition de la fraction de recharge par filtrat de rive du Rhin dans le secteur de Fessenheim-Breisach déterminée à partir des isotopes stables de l'eau (Bauer et al., 2005)	58
Illustration 27 : isotopes du bore vs. concentrations en Cl pour les nouveaux piézomètres de la langue ouest, les eaux salines de référence et des eaux de la langue rive droite (Kloppmann et al., 2001a, 2009), comparaison avec les saumures de dissolution de sel permien dans le bassin de l'Allemagne du nord (Kloppmann et al., 2001b)	60
Illustration 28 : composition isotopique des sulfates ($\delta^{34}\text{S}$, $\delta^{18}\text{O}$) dans les évaporites du Bassin Potassique (Fontes et al. 1991, Cendón et al. 2008) et dans les fluides du bassin (Rhin, eaux souterraines, saumoduc; Kloppmann et al., 1999, 2001, 2009).....	63
Illustration 29 : isotopes du strontium vs. concentrations en Cl pour la langue ouest (Lucas et al., 2010, Kloppmann et al., 2009) et pour la langue rive droite (Kloppmann et al., 2001a).....	65
Illustration 30 : rapports isotopiques du strontium en fonction de la profondeur pour la langue ouest (Lucas et al., 2010)	66
Illustration 31 : activités ^{14}C vs. $\delta^{18}\text{O}$ de l'eau pour la nappe rhénane	69
Illustration 32 : tritium vs. profondeur	71
Illustration 33 : outils géochimiques, processus mis en évidence, potentiels et limites de leur utilisation dans le contexte de la salure du Bassin Potassique	74

1. Introduction

1.1. HISTORIQUE ET PROBLEMATIQUE DE L'EXPLOITATION DE LA POTASSE EN ALSACE ET DANS LE BADEN WÜRTTEMBERG ET DE SON IMPACT SUR LA NAPPE RHENANE

En Alsace, l'exploitation du gisement de potasse dans les couches salifères de l'oligocène supérieur a débuté en 1910 avec l'ouverture de la mine Amélie. Deux ans plus tard, des forages dans le pays de Bade, à l'ouest de Buggingen, ont rencontré les mêmes strates de sylvinite avec une puissance de 4 m (Wirsing, 1997). L'exploitation à Buggingen, à partir de 1927, a été suivie, en 1964, par une activité minière à Heitersheim.

L'exploitation s'effectuait, du côté français, sous concession des "Mines Domaniales de Potasse d'Alsace" (MDPA) et du côté allemand par la "Kali und Salz AG". Du côté allemand, l'activité minière a été arrêtée en 1973 pour des raisons économiques, du côté français elle a duré jusqu'au 10 septembre 2002.

Le minerai du Bassin Potassique contenait 25 % de sylvinite (KCl), 65 % de halite (ou sel gemme NaCl) et 10 % d'insolubles (Elsass, 2007). Son exploitation et traitement engendrait comme résidus :

- des schistes argileux insolubles déposés en terrils à proximité des mines ;
- du chlorure de sodium (NaCl) également déposé sur les terrils au début de l'exploitation (1910-1933) puis, à partir de 1934, évacué vers le Rhin d'abord *via* un pipeline puis un canal ouvert (saumoduc).

Du côté allemand, la production de potasse a été inférieure d'environ un facteur 20 à celle en France (Wirsing, 1997). Contrairement à l'exploitation française, les galeries en pente des mines allemandes permettaient le refoulement d'une partie significative des résidus dans les parties abandonnées des mines. Ces faits expliquent la quantité relativement faible de stériles et NaCl résiduels qui se trouvent encore dans les deux seuls terrils allemands à Buggingen et Heitersheim.

La dissolution des résidus stockés en surface a engendré une pollution de la nappe sous forme de trois grandes langues de sel, deux du côté français, sur une longueur supérieure à 60 km, partant au Nord-Ouest de Mulhouse et se rejoignant à hauteur de Sélestat. Ces deux langues sont communément appelées "**langue ouest**" et "**langue est**". Du côté allemand, un panache de pollution saline part de Fessenheim et atteint les puits AEP de Breisach ; il est attribué à l'infiltration des saumures MDPA dans les bassins de stockage/décantation de l'île de Fessenheim (Regierungspräsidium Freiburg, 2002, 2008). On la nommera, dans le présent rapport, "**langue rive droite**". Deux langues salines partent des terrils de Buggingen et Heitersheim mais sont beaucoup plus restreintes dans l'espace (Illustration 1).

Cette pollution saline est connue quasiment depuis le début de l'exploitation. Les premières expertises sur la contamination de la nappe datent des années 1920 (Van Werveke, 1919 ; Briquet, 1922). Depuis, pour le seul côté français, environ 300 rapports et travaux scientifiques ont été publiés. Un suivi rapproché de la salure dans la nappe a été instauré à partir de 1971 (Contrôle de la salinité de la nappe phréatique dans le département du Haut-Rhin) avec des rapports trimestriels, puis annuels (dernier en date : Urban et Elsass, 2009). Des **études géophysiques** ont permis de caractériser finement les langues de sel, notamment en ce qui concerne leur structure verticale (synthèse récente sur la période 2002-2005 dans Elsass, 2005).

Les premières tentatives de **modélisation hydrogéologique** datent des années 1970 (Ungemach & Garnier, 1971 ; Babot, 1979) mais il fallait attendre les années 1990 pour disposer d'un premier véritable modèle multicouche de l'écoulement de la nappe des alluvions quaternaires et du transport de la salure issue des terrils du Bassin Potassique (Noyer *et al.*, 1998). Ce modèle a été affiné et sa version actuelle prend en compte les nouvelles conclusions sur la géométrie des couches, issues des études géophysiques, un historique précis des terrils et de leur impact en fonction des travaux de dépollution, et un maillage de 125 m contre 500 m auparavant (Noyer et Elsass, 2006a et 2006b). Du côté allemand, le programme INTERREG III a permis de mettre au point un modèle de transport régional prenant en compte l'ensemble des données sur la nappe des deux côtés du Rhin mais axé principalement, avec un maillage plus fin, sur la langue rive droite (Lang *et al.*, 2005, Regierungspräsidium Freiburg, 2008). Ce modèle éléments finis multicouche (4 couches) a permis, en régime transitoire, de simuler les effets de mesures de contrôle de la salure/décontamination dans le secteur rive droite.

Ces approches géologiques, hydrogéologiques et géophysiques sont complémentaires aux travaux de géochimie synthétisés dans le présent rapport, les derniers permettant de mieux comprendre les transferts de chlorures et autres solutés dans la nappe à partir de différents sources de minéralisation et ainsi fournir des contraintes supplémentaires, notamment pour les modèles de transport. Un intérêt particulier des méthodes géochimiques et isotopiques, prouvé dans des nombreuses études dans d'autres contextes de salinisation des nappes, serait leur capacité à discriminer des sources naturelles et anthropiques de la salure. Ce sujet est particulièrement sensible dans le contexte alsacien et, pour anticiper la principale conclusion de cette synthèse, particulièrement complexe, et nécessite l'utilisation conjointe d'une diversité d'outils et d'approches interprétatives.

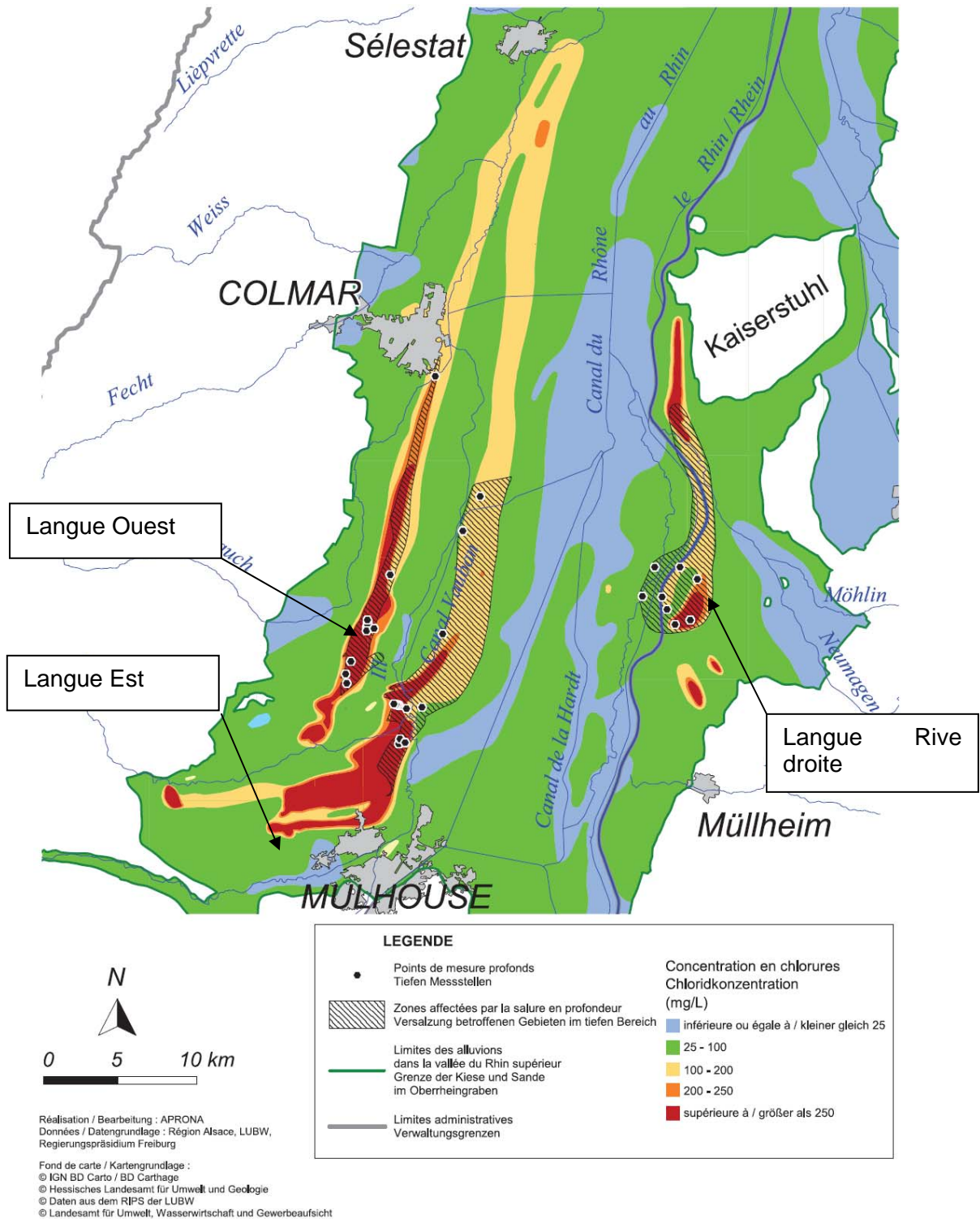


Illustration 1 : panaches de pollution saline en Alsace et au Pays de Bade (Aprona, 2007)

1.2. EXPOSITION DES ENJEUX ET QUESTIONS POSEES

Différentes combinaisons d'outils/traceurs géochimiques et isotopiques ont été utilisées avec succès pour discriminer les sources et mécanismes de salinisation des ressources en eau dans des contextes très divers (aquifères côtiers, lacs salins, bassins sédimentaires avec aquifères profonds, saumures dans le socle des boucliers cristallins..., voir synthèse dans Vengosh, 2003). Ces méthodes ont prouvé leur efficacité même dans des situations très complexes de superposition de sources de salinité et d'interactions des eaux salines avec leur encaissant (exemple des nappes de Camargue, De Montety *et al.*, 2008). Le Bassin Potassique d'Alsace a néanmoins quelques spécificités qui confèrent au problème de la discrimination des sources le caractère d'un vrai défi :

- la multiplicité des sources et des cheminements de la contamination saline naturelle dans un contexte de graben tectonique contenant des évaporites et des saumures sédimentaires d'âges très divers avec la possibilité de migration verticale sur des failles (chapitre 2.7).

Une grande partie des eaux profondes du fossé rhéan est saline. Dans les formations tertiaires, jurassiques et triasiques, ainsi que dans le socle prédominant des saumures qui peuvent atteindre 120 g/l de Cl (Pauwels *et al.*, 1993; Aquilina *et al.*, 1997). Le chimisme de ces eaux est très variable (Dreher, 1993) aussi bien en ce qui concerne les rapports ioniques des majeurs que les teneurs en éléments traces. Des saumures synsédimentaires ainsi que des saumures issues de la dissolution de différents types d'évaporites (halite, sels potassiques, gypse...) peuvent se mélanger avec les eaux de la nappe alluviale par différents vecteurs : remontées d'eaux thermominérales ou salines des aquifères sous-jacents *via* des failles, contact direct des eaux de la nappe alluviale avec des diapirs (Blanc-Valleron 1991; Larpin et Chery, 2003), et probablement aussi diffusion des aquicludes sous-jacents. Il en résulte un fond géochimique complexe, compliqué de surcroît par des interactions de ces eaux salines avec la matrice de l'aquifère (Bauer *et al.*, 2005) ;

- la forte anthropisation de la vallée du Rhin qui ajoute aux sources naturelles :
 - l'exploitation de la potasse induisant à elle seule une multiplicité de mécanismes de salinisation (tertils, saumures résiduelles, canaux de transport, bassins de sédimentation...);
 - l'agriculture avec l'utilisation de fertilisants minéraux contenant des chlorures ;
 - les eaux usées ;
 - le salage des routes faisant usage, en partie au moins, des résidus miniers ;
 - certaines activités industrielles générant des déchets salins stockés en surface ;
- l'historique long et complexe de la contamination anthropique liée à l'exploitation de la potasse.

Depuis 1910, différents procédés d'extraction et de traitement ainsi que divers modes de transport et de stockage des résidus liquides et solides se sont succédés ou superposés.

C'est surtout la gestion des déchets qui a pu impacter la nappe alluviale, *via* la mise en terril, l'évacuation vers les cours d'eau incluant le Rhin, le transport et le stockage temporaire/décantation dans des bassins en surface, induisant ainsi une multitude de foyers de contamination avec des durées de vie et des périmètres d'impact très variables.

- le défi le plus important à relever réside dans la filiation des sources de salinisation : un certain nombre parmi elles convergent vers une origine commune : les évaporites de l'éocène – oligocène du Bassin Potassique. En effet, c'est la dissolution de ces mêmes évaporites qui donne lieu à une grande diversité des chemins de contaminations : érosion des terrils, dissolution naturelle, saumures résiduelles du traitement, salage des routes etc... Ces évaporites ont une gamme d'âge restreinte et donc une signature géochimique et isotopique relativement proche. Il en résulte une signature isotopique similaire des saumures issues du lessivage des terrils en surface et celles issues de l'érosion souterraine des diapirs (Kloppmann 1999, 2000; Kloppmann *et al.*, 2001a, 2009). La distinction entre ce fond géochimique et l'apport dû au lessivage des terrils et aux apports directs de saumures issues de l'exploitation par des outils géochimiques s'avère, en conséquence, difficile. Le travail du géochimiste consistera donc en l'identification des variations plus subtiles des signaux liées :
 - aux différences entre les niveaux des dépôts salifères (niveaux potassiques exploités vs. niveaux sus- et sous-jacents) ;
 - aux altérations des signaux initiaux lors du traitement du sel et du transport et du stockage des déchets, marquant ainsi certaines voies de contamination ;
 - aux temps de résidence des eaux salines comparés à la chronologie des pollutions.

L'objet principal de ce rapport est d'identifier, sur la base de données publiées, des traceurs ou combinaison de traceurs chimiques et isotopiques, qui pourraient fournir des critères de distinction, directs ou indirects (datation), des sources naturelles et anthropogéniques dans le système et de proposer une stratégie pour des études localisées (puits ou groupe de puits) ou régionales (langue de sel).

2. Inventaire des sources de salure et voies de contamination

2.1. LA SALINISATION DES EAUX SOUTERRAINES, SYNTHÈSE

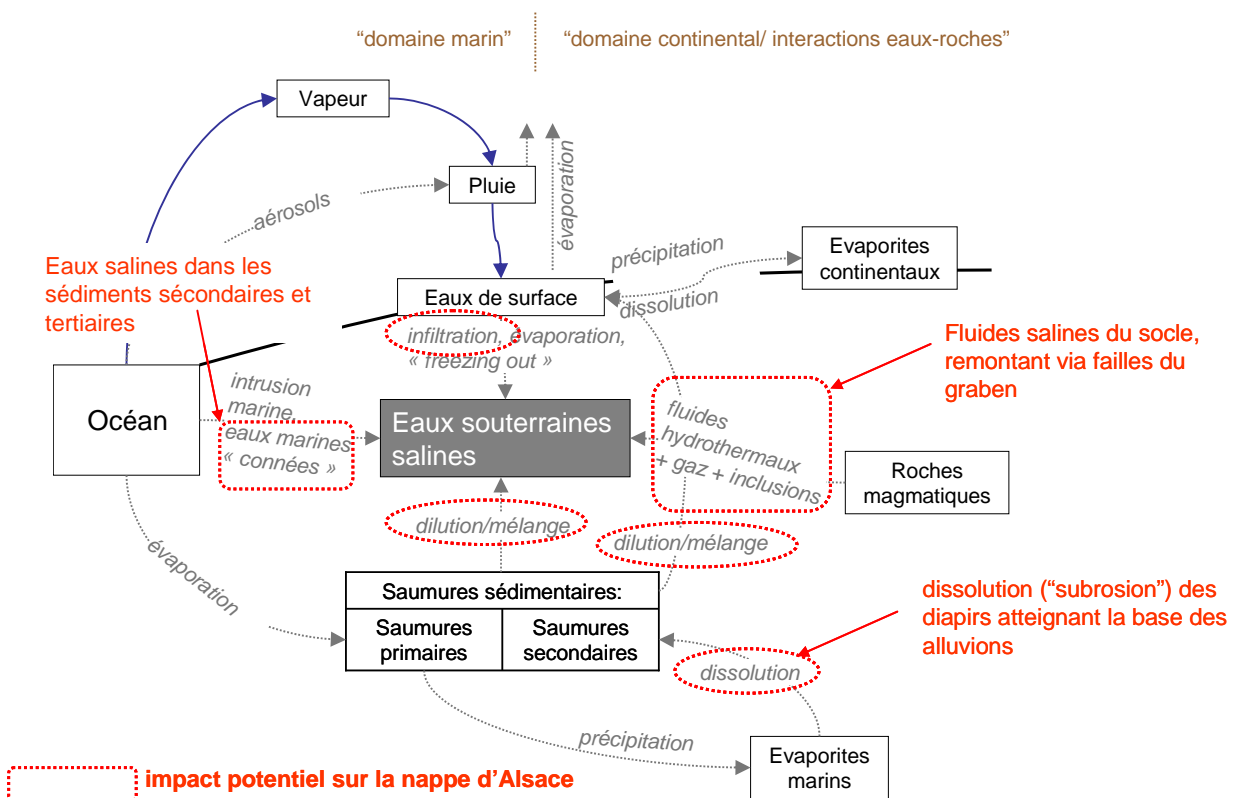


Illustration 2 : mécanismes naturels de la salinisation des eaux souterraines et voies potentielles de contamination naturelle pour la nappe d'Alsace

Le cycle de la salinité dans les eaux continentales (Illustration 2) peut être subdivisé en deux grands domaines, le domaine "marin" lié directement ou indirectement à l'eau de mer, et le domaine "continental/interactions eaux-roches" pour lequel les sels dissous sont issus essentiellement de l'interaction avec des roches sédimentaires (hors évaporites marines) et cristallines et concentrés par l'évaporation. Le cycle marin passe par les aérosols marins et précipitations qui s'infiltrent, après évaporation partielle, dans les nappes. Une autre voie est l'intrusion directe de l'eau de mer dans les aquifères côtiers. Les eaux marines syngénétiques des sédiments marins peuvent être préservées au sein même de ces sédiments (eaux connées). L'évaporation de l'eau de mer résulte en la formation de saumures sédimentaires, dites "primaires", qui peuvent donner lieu au dépôt de roches évaporitiques. Ces dernières, lorsqu'elles entrent en contact avec des eaux souterraines ou de surface peuvent se dissoudre, ce qui donne

naissance à des saumures dites "secondaires". Des faibles proportions de ces saumures mélangées aux eaux souterraines suffisent pour induire une salinisation significative des nappes, interdisant certains usages de l'eau souterraine comme l'AEP par exemple.

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

Malgré l'éloignement de la mer, le cycle "marin" joue un rôle prépondérant pour le Bassin Potassique. Différents types de saumures naturelles ont été observées dans les couches sous-jacentes de l'aquifère rhéna, des saumures primaires conservées en petites quantités au sein même des formations salifères (voir chapitre 2.6) que l'on peut attribuer *pro parte* à l'évaporation d'eaux de mer, ainsi que des saumures secondaires issues de la dissolution des évaporites marines (voir chapitre 2.5). Même les fluides géothermaux observés dans le socle cristallin du fossé rhéna trouvent probablement leur origine dans les couches sédimentaires sus-jacentes et donc dans l'interaction avec les couches salifères (triassiques à tertiaire) d'origine marine (voir chapitre 2.7) bien qu'ils aient été fortement modifiés dans leur chimisme par des interactions *in situ* avec leur encaissant de roches cristallines.

Un certain nombre d'actions humaines se superposent à ce cycle naturel des sels et de l'eau (Illustration 3). Ces actions ont tendance à renforcer certains mécanismes et donc à contribuer à la salinisation des nappes. L'exploitation des nappes par pompage génère en règle générale un changement du champ des flux qui peut engendrer des intrusions salines dans des aquifères côtiers (biseau salé) ou favoriser des échanges verticaux faisant remonter des eaux salines profondes. L'irrigation est un facteur majeur de la salinisation des sols et, en conséquence, des nappes dans les climats arides et semi-arides. Certaines activités produisent des flux riches en chlorures (eau usées, exhaustes minières, drainage des routes soumises au salage hivernal, exploitation de fluides profonds à des fins géothermales, exploitation de la potasse, dessalement) ou des déchets solides qui à leur tour peuvent se dissoudre et contribuer à la salinisation des nappes.

Ce dernier mécanisme est la cause principale de la salinisation de la nappe d'Alsace, avec la dissolution des déchets solides de l'exploitation de la potasse (chapitre 2.2) stockés en surface (terrils). Les saumures produites lors du traitement des sels bruts ont également contribué à la salinisation, notamment de la partie allemande dans la nappe, *via* les bassins de stockage temporaires de l'île de Fessenheim. Même si l'on recense une langue salée attribuable à des contaminations industrielles (Terrils d'Ochsenfeld, chapitre 2.8.1), les autres sources anthropiques de salinité jouent un rôle mineur, avec une pollution diffuse d'origine agricole (chapitre 2.8.2), des impacts localisés de certaines STEP (chapitre 2.8.3), et le salage des routes (chapitre 2.8.4).

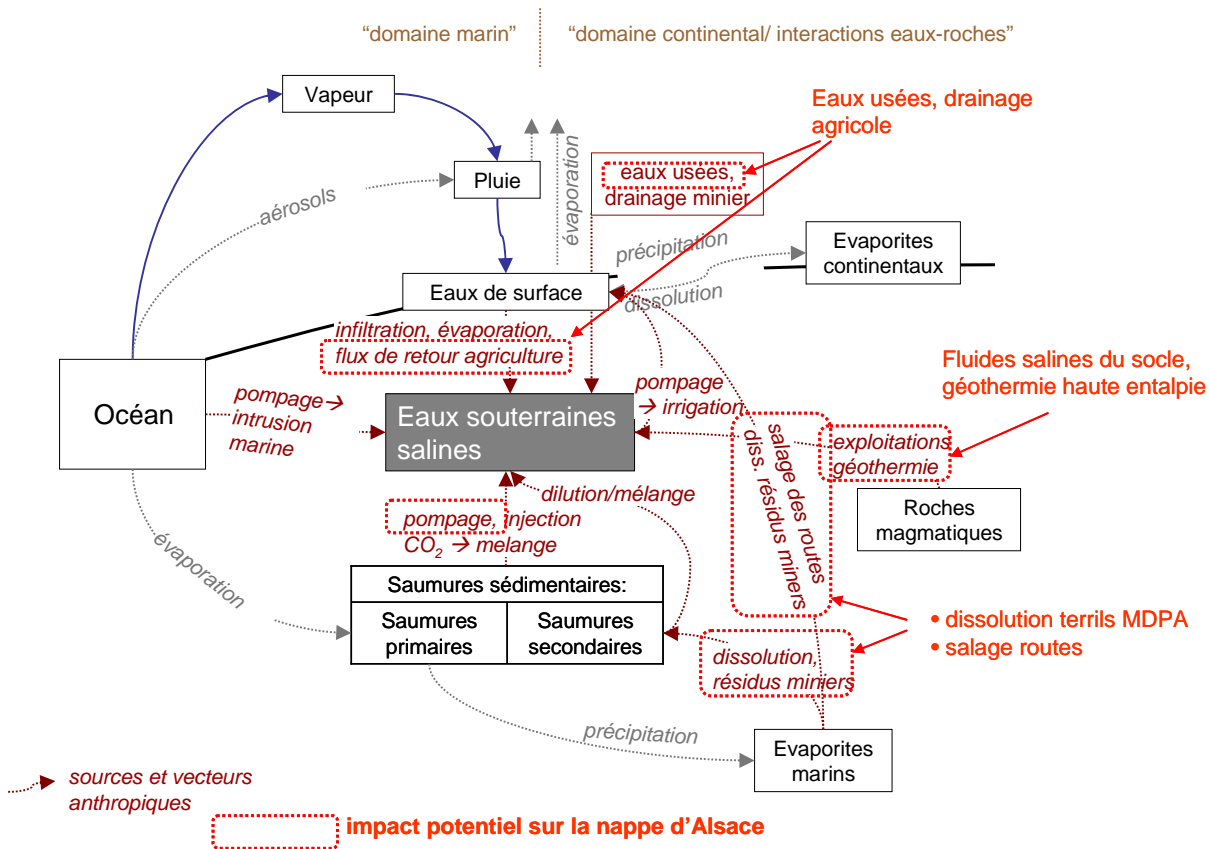


Illustration 3 : mécanismes anthropogéniques de la salinisation des eaux souterraines et voies potentielles de pollution pour la nappe d'Alsace

2.2. RESIDUS SOLIDES DE L'EXTRACTION/PRODUCTION DE LA POTASSE

Au début de l'exploitation du côté français, de 1910 à 1933 (Elsass, 2007), les sels résiduels du traitement de la potasse ont été systématiquement mis en terrils, à proximité des mines. Quinze terrils ont été édifiés à cette époque, deux terrils ont encore été créés ultérieurement dans les années 1959-1960 (Joseph-Else Est et Eugène). Le dépôt de sels résiduels solides a été arrêté en 1970, les derniers terrils en fonction ont été Marie-Louise (arrêt en 1999) et Amélie I Nord (arrêt en 2002). Le matériel de ces terrils comprend essentiellement des résidus peu solubles de l'exploitation et du traitement de la potasse (minéraux argileux) ainsi que de la halite (environ 65 % du minerai) et à des quantités moins importantes, des sulfates (gypse, anhydrite), des carbonates (dolomie) et des résidus de sylvinite. Un total de 64,5 millions de tonnes de résidus d'exploitation a été déposé sur les terrils français, comprenant 18,6 Mt de NaCl (11 Mt Cl).

Du côté allemand, la mise en terril a été moins systématique, puisqu'une partie des résidus de l'extraction/traitement a été refoulée dans les cavités des mines de potasse lors des arrêts de

l'exploitation. Au total, 300 000 t (150 000 m³) de solides ont été déposées à Heitersheim comprenant aussi le matériel du creusement d'un puits de mine et donc relativement peu de chlorures (45 000t). Les teneurs en chlorures sont plus élevées à Buggingen (Wirsing, 1997) avec 200 000 à 250 000 t de Cl sur 700 000 à 800 000 t de solides (350 000 à 400 000 m³). Les dépôts de sel du côté français sont donc d'environ 30 à 40 fois plus élevés que ceux du côté du Pays de Bade.

En percolant ces terrils, les eaux de pluie se sont chargées majoritairement en Na et Cl (rapport molaire de 1) jusqu'à des concentrations proches de la saturation en NaCl (357 g/L à 25°C). Ces saumures s'infiltrent à travers la zone non saturée dans la nappe, d'abord essentiellement verticalement, dû à leur densité élevée par rapport aux eaux douces puis, à la base imperméable de l'aquifère, les eaux salines se propagent horizontalement suivant le champ de flux régional tout en subissant une dispersion résultant en une dilution. Les deux panaches de pollution saline résultants (langues de sel "ouest" et "est") ont dépassé les 60 km d'extension et des concentrations supérieures à 100 mg/L sont observées jusqu'en aval de Colmar (

Illustration 1). Les deux panaches liés aux terrils allemands sont relativement limités dans l'espace et restent superficiels, alors que la langue salée principale rive droite du Rhin résulte de l'infiltration de saumures dans les bassins de stockage de l'île de Fessenheim (chapitre 2.3) et concerne surtout la nappe profonde où se trouvent encore des quantités importantes de saumures (Regierungspräsidium Freiburg, 2008).

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

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

L'illustration 4 est un tableau qui fait état des mesures prises sur les terrils français (Elsass, 2007) et allemands. L'assainissement du terril de Buggingen a été placé sous la responsabilité de la Kali und Salz AG par décision de la Cour Administrative de Baden Wurtemberg du 01/04/2008 alors que le terril de Heitersheim, relativement peu salé, a été étanchéifié.

Illustration 4 : Inventaire des terrils en Alsace et Pays de Bade

Dénomination du terril	Date d'édification	Date d'arrêt des dépôts	Date de fin du traitement	Type de traitement
France				
ALEX Terril ancien	1913	1933	1994	Dissolution accélérée
ALEX Terril mixte	1913	1969	2000	Dissolution accélérée
RODOLPHE	1930	1976	2002	Dissolution accélérée partielle Etanchement -Végétalisation
MARIE-LOUISE	1920	1999	prévu 2008	Dissolution accélérée partielle
AMELIE Nord	1924	2002	prévu 2009	Dissolution accélérée partielle
AMELIE Est	1913	1929	2003	Transféré sur Amélie Nord
AMELIE II	1913	1953	1998	Etanchement-végétalisation
JOSEPH-ELSE Ouest	1912	1969	2003-2004	Etanchement-végétalisation
JOSEPH-ELSE Est	1959	1969	2005	Dissolution accélérée
ANNA	1923	1974	prévu 2007	Dissolution accélérée
FERNAND	1913	1968	2006	Dissolution accélérée
EUGENE	1960	1986	2004	Etanchement-végétalisation
THEODORE	1913	1959	2002	Dissolution accélérée
ENSISHEIM Ouest	1920	1975	2000	Etanchement-végétalisation
ENSISHEIM Est	1923	1932	2001	Dissolution accélérée
ENSISHEIM Nord	1926	1961	2000	Végétalisation
Allemagne				
Buggingen	1926	1973		Obligation d'assainissement pour la Kali und Salz AG (décision Cour Administrative de Bade-Wurtemberg du 01/04/2008)
Heitersheim	1969	1973		Etanchement-végétalisation

2.3. SAUMURES PRODUITES LORS DE L'EXTRACTION/PRODUCTION DE LA POTASSE ET EN PROVENANCE DE LA DISSOLUTION ACCELEREE

2.3.1. Le "saumoduc"

A partir de 1934, la majeure partie des résidus du traitement de la potasse a été rejetée dans le Rhin puis dans le Grand Canal d'Alsace. Les rejets ont été effectués dans un premier temps, *via* un pipeline puis, à partir de 1964, *via* un canal ouvert bétonné, le "saumoduc". Il sert à l'état actuel au transport des saumures issues de la dissolution accélérée des terrils. Le saumoduc a été

source de contamination saline par des fuites apparues en 1988 (Elsass, 2007), visibles jusqu'à 2005 dans la répartition de la salinité dans la nappe (Illustration 5). Des travaux de réhabilitation de l'ouvrage et un programme de surveillance strict avec un programme de contrôles/entretiens mensuels, trimestriels (détection de fuites, encombrement, étanchéité) et annuels (campagne de géophysique, mise hors service et entretien) a été mis en place par les MDPA¹ et ont permis de résorber ces fuites.

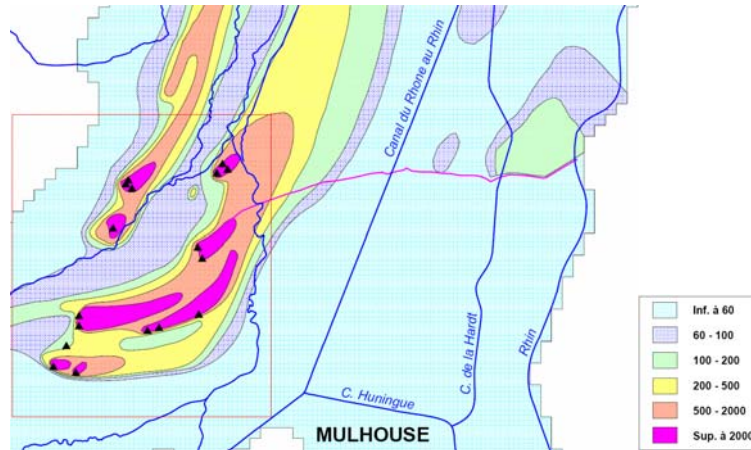


Illustration 5 : position du saumoduc (en rose) et de la zone de contamination en aval suite aux fuites à partir de 1988, extrait de la carte de salure de 1995 (Daessle, 1996), concentration en Cl⁻ en mg/L

2.3.2. Les bassins de stockage/décantation

Un certain nombre de bassins de décantation des fines et de stockage temporaire des saumures a été opérationnel à différentes périodes et avec un impact très inégal selon leur usage (voir tableau Illustration 6). Le dispositif le plus important a été celui des "bassins tampons" des MDPA sur l'île entre le Rhin et le Grand Canal d'Alsace avec 4 bassins sur 30 ha d'un volume total de 520 000 m³. Sa fonction principale a été le stockage temporaire des saumures issues de la production de la potasse lors des périodes d'étiage du Rhin afin de respecter les contraintes sur le flux salin vers le fleuve. Depuis 1976, les saumures, transportées par le saumoduc, sont directement injectées dans le Canal d'Alsace et rejoignent le Rhin au niveau du barrage de Breisach.

Le fond de ces bassins n'a jamais été étanche, malgré des apports volontaires d'argile et de limon et malgré le dépôt des fines des saumures de production. Les fuites ont été dues au fait que les alluvions sont très perméables. Les cycles d'infiltration-dessiccation n'ont pas permis l'établissement d'une couche de colmatage. Ils ont donc également contribué à la perméabilité des bassins. Le canal non étanchéifié les transportant sur une distance de 2 km était un autre vecteur d'infiltration de saumures. Des grandes quantités de saumures (apportant 10-12 kg NaCl/sec pendant les périodes d'utilisation, total de 7,4 Mt de NaCl, Daessle, 1980, MDPA) se sont infiltrées dans la nappe (Illustration 7). Les observations sur un réseau de puits ("Salzbrunnen"), dont certains ont atteint le substratum de l'aquifère rhénan, installés depuis 1966 et mesurés au moins

¹ <http://www.mdpa.fr/le-saumoduc-pour-rejeter-dans-le-rhin.html>

deux fois par an, ont permis de suivre l'enfouissement puis l'étalement des saumures sous l'influence conjointe de l'effet de densité et du flux régional. Des concentrations en Cl⁻ atteignant les 70 g/L ont été mesurées en profondeur (piézomètre Salz IX). En conséquence, plusieurs études (Wirsing, 1997, Regierungspräsidium Freiburg, 2002, 2008) ont conclu à un impact prépondérant des bassins de l'île de Fessenheim sur la langue "rive droite" par rapport aux autres sources possibles (terrils de Buggingen et Heitersheim, subsrosion des diapirs, bassins de décantation allemands). Ces conclusions ont été confirmées par un modèle de transport (Lang *et al.*, 2005) et par des mesures récentes (Miehe et Richalet, 2007, Regierungspräsidium Freiburg, 2008).

Illustration 6: Bassins de stockage/décantation des saumures de traitement de la potasse (Kali und Salz, MDPA)

Ouvrage	Durée d'utilisation	Quantité déposée/ infiltrée	Composition dépôt/ filtrat	Référence
France : Bassins de stockage de l'île de Fessenheim	1960-1976 (Première mise en eau des 4 bassins: novembre 1960 ; utilisation seulement du bassin 4 de 1965 à mars 1976)	Infiltration d'environ 7,4 Mt (voir Illustration 7)	Saumures type NaCl avec fines (minéraux argileux)	MDPA
France : Bassin à boues Alex	1923-1963			Elsass et Wirsing (2006)
France : Bassin à boues Enisheim	1932-1964	130 kt (tonnage sel à l'origine)		Elsass et Wirsing (2006)
Allemagne : Bassins sud Rheinwärterhaus: Autobahnkiesgrube	1959-1971	Dépôt d'environ 108 kt résidus de production	Boues de la production de potasse 5,4 kt NaCl (Autobahnkiesgrube) 3,3 kt Cl (5 bassins)	Wirsing (1997)
Allemagne : Bassins sud Rheinwärterhaus: 5 Bassins	1971-1973			

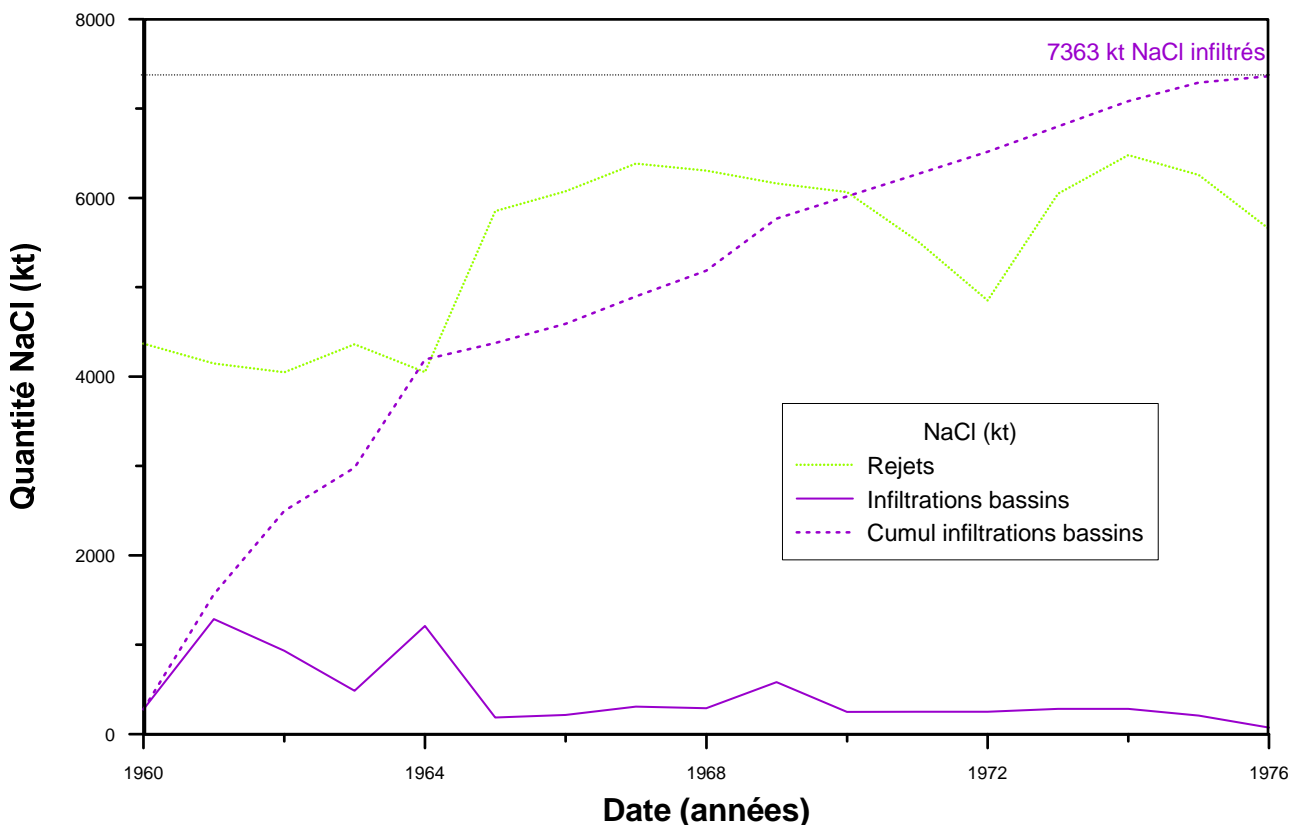


Illustration 7: quantités de NaCl transitant par les bassins de stockage/décantation des saumures de traitement de la potasse de l'île de Fessenheim (source des données: MDPA)

2.4. RIVIERES CONCERNEES PAR LA SALINISATION

Canal d'Alsace : les saumures, issues de la dissolution accélérée des terrils et transportées par le saumoduc vers le Grand Canal d'Alsace n'ont *a priori* pas d'impact sur la nappe dans le secteur entre le point d'injection et le barrage de Breisach puisque la base du canal est étanchéifiée.

Les chlorures dus à l'infiltration par des cours d'eau chargés en chlorures étaient importants en Alsace le long de la Thur et de l'Ill jusqu'en 1975, date de l'arrêt des rejets salins dans les cours d'eau du Bassin potassique alsacien. Les rejets dans le Rhin des chlorures issus de la production de la potasse ont longtemps été à l'origine d'une salinité élevée des eaux du Rhin, qui à son tour, entraînait une salinité élevée de la nappe à proximité du Rhin (Aprona, 2007).

2.5. SAUMURES ISSUES DE LA DISSOLUTION NATURELLE DES SELS EN CONTACT AVEC LA NAPPE RHENANE

Les chlorures d'origine géologique peuvent contribuer à la contamination de la nappe alluviale *via* la dissolution des évaporites présentes entre autres dans les terrains secondaires (Muschelkalk et Keuper) et tertiaires (Oligocène) du fossé rhénan. C'est notamment le cas dans le Bassin Potassique avec les gisements tertiaires de sel et de potasse qui peuvent apporter des chlorures à la nappe. Dans le Nord du Fossé (Rhénanie- Palatinat et Hesse), ce sont les eaux souterraines drainant les terrains secondaires des compartiments faillés de bordure du Fossé qui entraînent un fond géochimique chloruré et sulfaté (Aprona, 2007).

Un système de diapirs (Illustration 8) a été mis en évidence dans le Bassin Potassique par des études géophysiques (géoélectrique et sismique de réflexion haute résolution) et des sondages (Breusse & Astier, 1961; Elsass *et al.*, 1999). Ces structures suivent en partie les directions des failles du Fossé rhénan, zones de faiblesse qui favorisent une remontée de sel. Les diapirs atteignent les alluvions quaternaires, certains arrivent presque à la surface, la couverture alluvionnaire étant de faible épaisseur sur le sommet des structures (quelques dizaines de mètres sur le dôme de Hettenschlag). Du côté allemand, la grande structure du diapir de Weinstetten s'étend selon un axe SE-NO de Heitersheim-Eschbach en dessous du Rhin, vers Balgau (dôme de Balgau comme sous-structure, Lang *et al.*, 2005) et Vogelsheim.

La "subrosion" des diapirs de sel joue un rôle important dans la salinisation de certains aquifères. Des saumures d'origine naturelle, proches de la saturation en NaCl, directement liées à la dissolution du sel gemme des diapirs permien, ont été mises en évidence dans les dépressions qui accompagnent les diapirs du bassin de l'Allemagne du Nord (Kloppmann *et al.* 2001b). Dans le Bassin Potassique, le rôle éventuel de saumures issues de l'érosion souterraine des diapirs a été évoqué comme source potentielle de salure, notamment dans la discussion sur la langue "rive droite". Afin de caractériser les solutions salines des couches tertiaires, deux forages ont été effectués dans la zone du diapir de Weinstetten : la Salzbohrung Eschbach (n° archive du GLA 8111/116) et le forage Ro 8011/B4 (Wirsing, 1997). Les piézomètres multiples de Bremgarten-Sandbuck de 105 et 170 m de profondeur, de Balgau (4 niveaux crépinés jusqu'à 105 m) et de

Niederhergheim (4 niveaux jusqu'à 138 m), ont été effectués en 1997-1998 (Elsass *et al.*, 1999) dans l'objectif de mieux caractériser la salure en profondeur. Ils ont tous atteint le toit du tertiaire et se situent respectivement sur les flancs du diapir de Weinstetten et du dôme de Hettenschlag (Niederhergheim) mais aussi dans la zone d'influence potentielle de la langue "rive droite" (Bremgarten-Sandbuck, Balgau) et de la langue est (Niederhergheim). Ces ouvrages ne constituent donc pas une référence "salinité naturelle" sans ambiguïté.

Wirsing (1997) énumère les arguments suivants contre un impact majeur des saumures naturelles issues de l'érosion des structures diapiriques rive droite :

- les concentrations en chlorures mesurées dans les forages dédiés à la caractérisation des solutions salines des couches tertiaires (Eschbach et Ro 8011/B4) sont nettement inférieures (autour de 2 g/L) à celles dans les parties anthropisées en aval de l'île de Fessenheim (voir chapitre 2.3.2) ;
- les sédiments tertiaires sont beaucoup moins perméables et productifs que les parties jeunes des alluvions quaternaires ;
- les couches tertiaires sont couvertes en grande partie par des couches quaternaires basales peu perméables ;
- les niveaux piézométriques sont plus élevés dans les graviers quaternaires que dans les couches tertiaires sous-jacentes. Les gradients de potentiel dans les forages atteignant les couches tertiaires ne favorisent donc pas un apport de chlorures de ces dernières.

Sur la base d'arguments similaires, les deux approches de modélisation de la salure du côté français (Noyer et Elsass, 2006a, 2006b) et du côté allemand (Lang *et al.*, 2005) négligent expressément tout apport de salinité des diapirs ou des couches tertiaires.

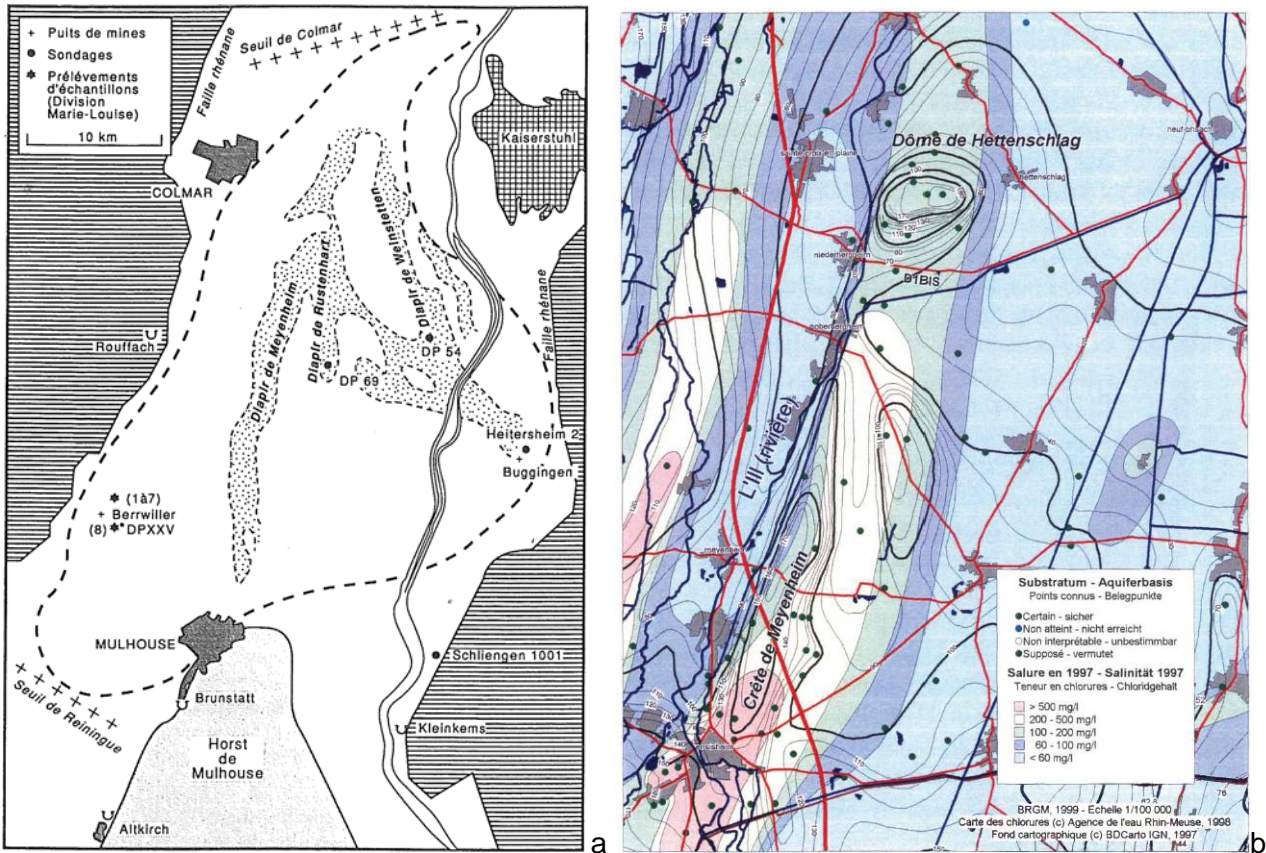


Illustration 8 : (a) Diapirisme dans le Bassin Potassique (Fontes et al., 1991); (b) Diapirs de Meyenheim et Hettenschlag (Elsass et al. 1999). Les teneurs en chlorures des eaux de l'aquifère rhénan sont indiquées.

2.6. SAUMURES CONSERVEES IN SITU DANS LES DEPOTS DE SEL

Des venues de solutions très concentrées ont été observées lors de l'exploitation de la potasse et caractérisées chimiquement et isotopiquement (Dotsika et Poutoukis, 1988). Ces venues de saumures, sur les fronts de taille ou sur les perforations des toits/murs des galeries², étaient de faible débit (suintement ou goutte-à-goutte) accompagnées par une évaporation rapide sous l'influence de la température et de la faible humidité de l'air des mines.

Les échantillons analysés provenaient des secteurs des puits d'Amélie I et d'Ungersheim. Les rapports Br/Cl plaident en faveur de saumures primaires, *i.e.* des saumures mères des évaporites, issues de l'évaporation d'eau de mer. Ces saumures sont en équilibre (saturées) avec le gypse,

² principalement les "degazeurs" de profondeur métrique destinés à drainer le méthane des schistes, et les "broches" métalliques qui renforçaient la stabilité.

l'anhydrite et la halite et montrent un faciès Ca-Cl (Illustration 9) et un enrichissement important en Li, Sr, mais aussi en K et Na par rapport à la courbe d'évaporation d'eau de mer. Le Mg et les sulfates, par contre, sont appauvris. Parmi les mécanismes évoqués pour expliquer l'enrichissement important en Ca (dissolution de carbonates, échanges cationiques avec des argiles, polyhalitisation, dolomitisation, voir chapitre 4.1), seule la dolomitisation peut expliquer une augmentation conjointe des concentrations en Ca et en cations monovalents accompagnée d'une diminution du Mg.

Ces saumures ont aussi été caractérisées isotopiquement (isotopes stables de l'eau ($\delta^{18}\text{O}$ et $\delta^2\text{H}$) et des sulfates ($\delta^{34}\text{S}$ et $\delta^{18}\text{O}$)). Les isotopes stables indiquent des apports d'eau continentale dans le Bassin Potassique, se mélangeant probablement à une eau marine avant évaporation (voir aussi la discussion dans Cendón *et al.*, 2008). Les signatures isotopiques des sulfates des saumures ($\delta^{34}\text{S}$ et $\delta^{18}\text{O}$) sont compatibles avec celles des évaporites (Fontes *et al.*, 1991) et s'expliquent par une remobilisation de sels permien par dissolution et reprécipitation, hypothèse en apparence incompatible avec la conclusion sur les teneurs en bromures.

Nous retenons qu'il existe, au sein des masses de sel, des saumures, probablement conservées *in situ* et sans mélange avec des eaux météoriques modernes depuis l'Oligocène, qui se caractérisent par un faciès Ca-Cl, accompagné d'un déficit en Mg. Il est peu probable, compte tenu de leur isolement au sein du sel, et de leur faible volume (poches sous pression), qu'elles aient contribué ou contribuent actuellement, de façon significative, à la salinisation des eaux de l'aquifère rhénan.

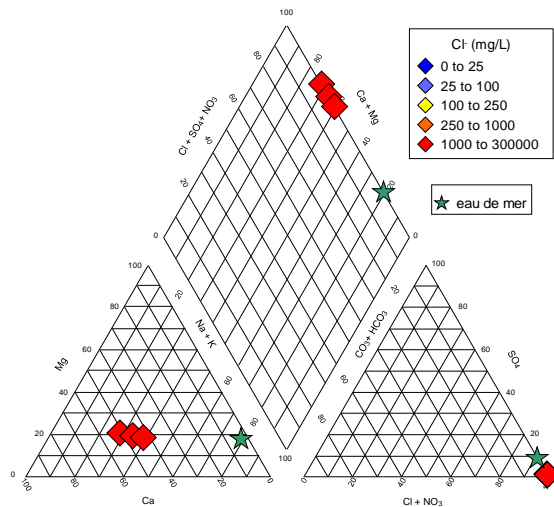


Illustration 9 : diagramme de Piper, saumures prélevées dans les mines en activité (concession Max), suintements et goutte à goutte (Dotsika & Poutoukis, 1991)

2.7. REMONTES D'EAUX FORTEMENT MINERALISEES DU SOCLE ET DES SEDIMENTS SECONDAIRES ET TERTIAIRES

Les saumures dans les couches tertiaires (Oligocène) et secondaires (triasiques et jurassiques) ainsi que dans le socle cristallin ont été caractérisées lors des travaux sur la géothermie à haute

enthalpie ainsi que sur l'exploitation pétrolière et sur les eaux minérales (Pauwels *et al.*, 1993, Pauwels 1997; Aquilina *et al.*, 1997, Sanjuan *et al.*, 2010). Les formations aquifères salines les plus importantes sont la Grande Oolithe (Dogger) avec des concentrations en NaCl de 10 à 200 g/L et le Buntsandstein du Trias inférieur, auquel s'associe, au Nord de Strasbourg, le Muschelkalk (Trias moyen). Dans le Buntsandstein, les teneurs en NaCl peuvent dépasser 100 g/L et des températures de 150°C.

Dans le Nord du bassin les eaux thermominérales circulent sur des fractures délimitant le Graben du Rhin vers les Vosges, et sont ainsi exploitées dans des stations thermales (Niederbronn-les-Bains, Morsbronn-les-Bains, Merwiller-Pechelbronn). Le fond géochimique de la nappe d'Alsace est par endroit marqué par la circulation de fluides salins d'origine profonde, probablement sur des failles (exemple: salinité dans le forage de Wolfisheim, Kloppmann 1999). De nombreux toponymes témoignent de l'importance historique des sources salines et de leur impact sur la qualité des eaux superficielles (Soultz-les-Bains, Soultz-sous-Forêts, Niedersoultzbach, Seltz, Sauer/Sürbach, Steinsoultz, Soutzmatt, Soultzeren,...).

2.8. AUTRES SOURCES (SELS DE ROUTE, POLLUTION DIFFUSE D'ORIGINE AGRICOLE, ...)

2.8.1. Terrils d'Ochsenfeld

Au débouché de la vallée de la Thur, en amont du Bassin Potassique, la pollution de la nappe à partir des terrils de la société Potasse et Produits Chimiques Thann et Mulhouse à Vieux-Thann (terrils de l'Ochsenfeld) et du site industriel Albemarle-ppc (site actuel Millenium) se caractérise, entre autres, par une concentration excessive en chlorures (Illustration 10). La mise en place, en 1980, d'une paroi étanche sur le flanc sud-est des terrils ainsi qu'un renforcement des pompages de fixation, a engendré une régression de la pollution au cours des années 1980 (Krebs, 1991).

A l'aval du secteur, les concentrations mesurées en 1998 sont en diminution par rapport aux fortes valeurs constatées depuis 1974 et notamment en 1991. Cette amélioration globale semble témoigner de l'efficacité des dispositifs de dépollution mis en place depuis 1974 au pied des terrils de l'Ochsenfeld, et contrôlés par la DRIRE dans le cadre du suivi des Installations Classées (Chabart & Elsass, 1999; BRGM, 1996).

La pollution persiste en 2007 (Schomburgk et Elsass, 2008, Schomburgk *et al.*, 2008) mais régresse par rapport à 2006 suite à la construction d'une paroi étanche des terrils en amont.

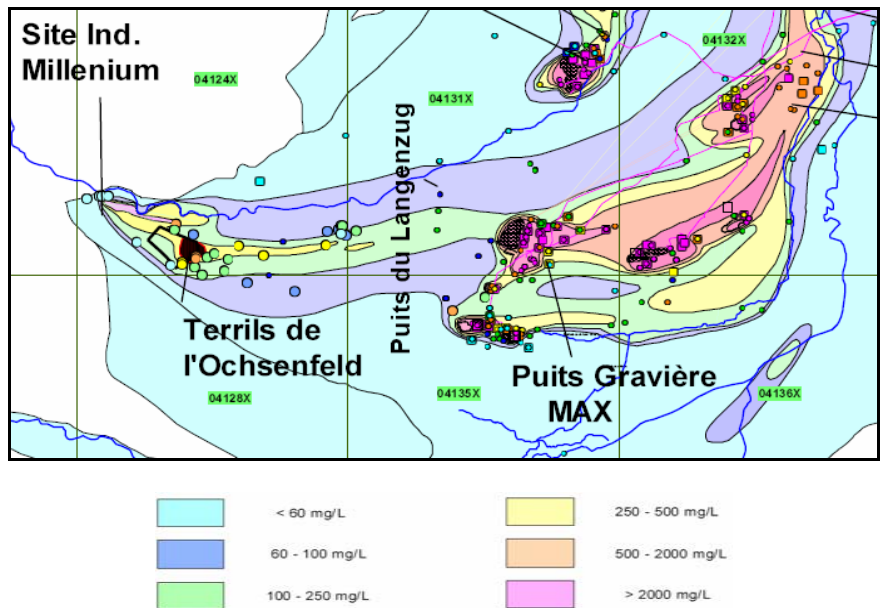


Illustration 10 : langue salée liée aux sites Thann (terril de l'Ochsenfeld) et Millenium en amont du Bassin Potassique. Extrait de la Carte de la salure moyenne sur le réseau élargi en 2007, Schomburgk et Elsass (2008)

2.8.2. Pollutions agricoles

Il existe une pollution diffuse saline d'origine agricole, car les engrais chimiques azotés contiennent des chlorures, en particulier sous forme de KCl. On observe ainsi une corrélation nitrates-chlorures dans les faibles concentrations des eaux de la nappe (Kloppmann et al., 2005).

L'ensemble des points sur le diagramme Cl vs. NO₃ (Illustration 11), hors contexte salure et en dehors de la zone d'influence des stations d'épuration, montrent une assez bonne corrélation des teneurs en chlorures avec les nitrates dans la gamme jusqu'à 100 mg/L, ce qui indique une origine agricole pour les deux composants. Il faut donc retenir que dans la gamme des chlorinités inférieures à 100 mg/L, une pollution diffuse par la fertilisation doit être prise en considération. Elle est susceptible de se superposer à la salure originaire de l'exploitation de la potasse à tout point du bassin utilisé en agriculture intensive. Des critères de différenciation de ces mécanismes ont été proposés dans le cadre des travaux sur le fond géochimique (Larpin et Chery, 2003).

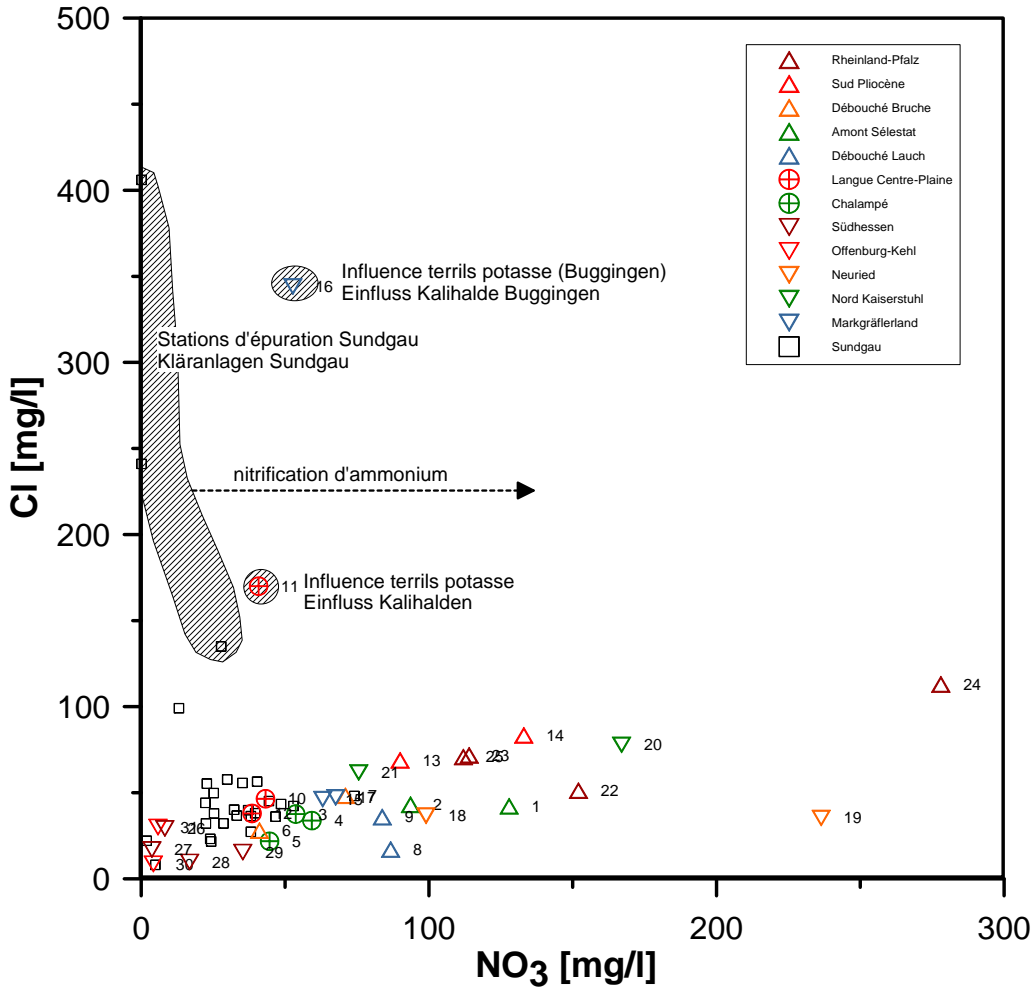


Illustration 11 : teneurs en chlorures en fonction des teneurs en nitrates pour la nappe alluviale rhénane en France et Allemagne (Kloppmann et al., 2005), pour comparaison : rejets des stations d'épuration du Sundgau (Kloppmann, 2003)

2.8.3. Stations d'épuration

Des fortes concentrations en chlorures ont été observées dans les rejets des stations d'épuration du Sundgau et certaines eaux souterraines en aval de ces STEPs sont marquées par les chlorures et éléments traces (B, Br) des effluents (Kloppmann, 2003). Les concentrations en chlorures atteignent les 400 mg/L dans les rejets et 100 mg/l en aval de certaines stations (Illustration 11). Les rejets ne sont pas forcément marqués par des fortes concentrations en nitrates puisque l'azote peut se trouver sous formes réduites (ammonium ou nitrites) qui peuvent s'oxyder rapidement dans la nappe en aval.

2.8.4. Salage des routes

Le salage des routes en hiver conduit à une pollution le long des grands axes de circulation et des nœuds autoroutiers (Aprona, 2007), de façon diffuse à l'échelle régionale (Thunqvist, 2004) ou

plus ponctuel aux endroits du stockage des sels (Ostendorf *et al.*, 2006). Pour la période de viabilité hivernale 2009/2010, 55 000 tonnes de sel ont été ainsi utilisées pour le réseau routier de 1660 km géré par la DIR Est qui comprend 12 départements dans les régions Champagne Ardenne, Lorraine, Alsace, Franche Comté (DIR Est, 2010). Le sel utilisé provenait en partie des résidus de l'exploitation de la potasse mais ces ventes ne représentaient qu'une fraction négligeable de la production annuelle de NaCl par les MDPA. Le traçage géochimique de ce type de pollution saline se révélerait donc difficile à cause d'une origine commune des sels (similitude probable des signatures avec les résidus stockés en surface).

3. Synthèse des travaux géochimiques et isotopiques sur la salinité de l'aquifère rhénan et son encaissant (socle, sédiments secondaires et tertiaires)

De nombreuses études hydrogéochimiques utilisant différentes combinaisons de traceurs isotopiques ont été conduites sur les **fluides et eaux souterraines du fossé rhénan** balayant une grande variété de thématiques, de la géothermie à haute enthalpie jusqu'à la pollution diffuse d'origine agricole. Les principaux travaux, les outils mis en application et leurs conclusions principales sont résumés dans le tableau suivant (Illustration 12). Nous disposons, en conséquence, d'une bonne connaissance du fond géochimique général sur le plan régional, en commençant par les cours d'eau, puis la nappe alluviale ainsi que son substratum, des sédiments tertiaires et secondaires et aussi des fluides dans les formations cristallines qui forment le cadre (Forêt Noire et Vosges) et du substratum profond du fossé rhénan. Cette bibliographie riche nous permet de mieux situer les données obtenues sur les zones concernées par la salure dans un cadre général, comprenant les eaux douces mais aussi les eaux salines d'origine naturelle.

La **géochimie des évaporites** est bien caractérisée, notamment par l'ouvrage de référence sur les évaporites paléogènes du Bassin Potassique (Blanc-Valleron, 1991). Fontes *et al.*, 1991 ont entrepris une première caractérisation isotopique ($\delta^{34}\text{S}$, $\delta^{18}\text{O}$ des sulfates, $\delta^{13}\text{C}$ des carbonates) de la série évaporitique. Grâce au travail de Dotsika et Poutoukis (1988) nous disposons de quelques références sur les saumures rencontrées au sein même des évaporites avec une caractérisation des ions majeurs, mineurs et traces (Br, B, Sr, Li, Rb), ainsi que des isotopes stables de l'eau et des isotopes du S et de l'O des sulfates. Cendón *et al.* (2008) ont caractérisé le niveau inférieur de la potasse (Sel IV, niveau Ci) et les niveaux sous-jacents du Sel IV avec des analyses des isotopes du Sr, S, O sur les évaporites solides et des analyses chimiques des inclusions fluides.

Concernant les **eaux souterraines de la nappe d'Alsace**, plusieurs synthèses, à l'échelle de la nappe, soit rive droite soit rive gauche, ont été entreprises.

L'état qualitatif patrimonial de la nappe d'Alsace, a été évalué à titre d'exemple, avec le but spécifique d'établir une méthodologie pour connaître le fond géochimique d'une masse d'eau, étape nécessaire pour mettre en œuvre la Directive Cadre sur l'Eau. Cette étude (Larpin et Chery, 2003) s'est basée sur une base de données très large et a appliqué des outils de statistique multivariée qui pourraient s'avérer utiles dans le cadre, plus restreint, de l'identification des sources de salinisation (voir chapitre 5.2.1)

Des **études plus spécifiquement liées à la salure** des deux cotés du Rhin, ainsi que sur les caractéristiques et l'origine des évaporites et des saumures associées ont permis d'apprécier la pertinence de certains outils ou combinaisons d'outils pour résoudre les questions sur l'origine et les mécanismes de la salinisation. Ce sont ces études qui constituent la base de la présente synthèse.

Une première présentation de la problématique de la langue rive droite a été donnée dans le rapport "Sachstandsbericht zur Grundwasserversalzung in der Oberrheinebene südlich des

Kaiserstuhls” préparé par le service géologique du Bade-Wurtemberg (Wirsing, 1997). La pollution des eaux souterraines par les chlorures a également été examinée au cours des inventaires transfrontaliers de la qualité de la nappe du Rhin supérieur de 1997 (projet Interreg) et 2003 menés par la Région Alsace (Région Alsace 2000, 2005).

Une étude détaillée des conditions géologiques et hydrogéologiques de la langue rive droite ainsi que des mécanismes de transport des saumures dans la nappe a été menée sur la période 1999-2001 dans le cadre du projet Interreg-II de “Reconnaissance transfrontalière de l’aquifère profond dans la bande rhénane entre Fessenheim et Breisach” sous maîtrise d’ouvrage allemande (Regierungspräsidium Freiburg, 2002). Ce projet s’est poursuivi par le Projet Interreg IIIA “Outil de gestion transfrontalier de la pollution saline des eaux souterraines entre Fessenheim et Burkheim” (Regierungspräsidium Freiburg, 2008).

Plusieurs études géochimiques se sont focalisées sur des questions spécifiques, notamment sur la provenance de la salinisation dans la langue ouest (Chabart, 2003, Kloppmann *et al.*, 2009) et dans la langue rive droite (Bauer *et al.*, 2005, Kloppmann *et al.*, 2002).

Illustration 12 : synthèse des travaux hydrogéochimiques et isotopiques multi-traceurs sur le fossé rhénan.

Contexte	Publications principales	Outils	Conclusions principales
Soultz, socle profond et couverture secondaire à tertiaire,	Pauwels <i>et al.</i> , 1993, Pauwels, 1997 Aquilina <i>et al.</i> 1997 Kloppmann <i>et al.</i> 2001 Sanjuan <i>et al.</i> , 2010	majeurs, traces, isotopes O, H, S, O, B, Nd, Sr, B, Li, U...	Saumures sédimentaires, circulations profondes dans le socle, forte interaction avec les roches cristallines
Caractérisation géochimique et isotopique des évaporites du Bassin Potassique	Blanc-Valleron, 1991 Fontes <i>et al.</i> 1991 Lucas <i>et al.</i> 2010 Cendón <i>et al.</i> , 2008 Oesterle (1974)	Majeurs, Br, Rb, Sr, Ba, U... Isotopes S et O des sulfates Isotopes C et O des carbonates Isotopes Sr	Historique complexe avec remobilisation de sels Permien ou Triasiques, contrastes géochimiques entre cycles d'évaporites
Caractérisation géochimique et isotopique des saumures <i>in situ</i> dans le Sel IV (mines MDP)	Dotsika <i>et Poutoukis</i> , 1991	Majeurs, Br, B, Sr, Li, Rb Isotopes O, H de l'eau et S, O des sulfates	Saumures primaires (évaporation eau de mer) et forte interaction avec l'encaissant (marnes, dolomitisation), saumures CaCl
Caractérisation géochimique et isotopique de la nappe des alluvions rhénanes (au-delà du contexte salure)	Kloppmann 1997, 1999, 2000 ; Kloppmann 2004. Travaux d'Hydroisotop Durand <i>et al.</i> (2005) Schmidt (1999)	Majeurs, traces, isotopes ¹³ C, et O, H de l'eau et S, O des sulfates, Sr, U, B Datations ¹⁴ C, ³ H	Composantes de recharge, communication Rhin-nappe, eaux fossiles & paléohydrologie, interactions eau-aquifère, salinisation

Synthèse des travaux géochimiques et isotopiques sur la salure de l'aquifère rhénan

Origine et vecteurs de la salure (langue rive droite, langue ouest)	Travaux Interreg II et III sur le secteur Fessenheim-Breisach (Regierungs-präs. Freiburg, 2002, 2008, Kloppmann et al., 2002, Bauer et al., 2005), Chabart, 2003, Kloppmann et al., 2009, Lucas et al., 2010...	Majeurs, traces (B, Sr, Br, Rb, U, Ba, Li, terres rares...), isotopes de O, H, C, S, O(sulf.), U, B, Sr. Datations ^{14}C , ^3H , CFC, SF6	Superposition de salure anthropogénique (terrils, bassins de stockage) avec une composante naturelle pour certains forages profonds. Importance des interactions eau-roche (échanges cationiques)
Pollution diffuse agricole	Kloppmann 2003, Kloppmann et al., 2005 Projet ISONITRATE	Majeurs, B, Sr, espèces azotés Isotopes N, O, H, B, Sr	Identification des différentes composantes de pollution azotée (fertilisants minérales, organiques, STEPs...)
Rivières des Vosges	Tricca et al. 1999, Travaux sur le BV du Strengbach	Majeurs, traces (B, Li, Rb, Sr, terres rares...) Isotopes Sr, Nd, B, Li	Interaction eau-sol-roche, signature de la composante de recharge superficielle

4. Potentiel des outils géochimiques et isotopiques pour discriminer les sources naturelles et anthropiques de la salure dans le contexte spécifique du Rhin Supérieur

4.1. IONS MAJEURS, FACIES GEOCHIMIQUES, RAPPORTS IONIQUES

Il est incontestable que des eaux salines de faciès chimiques très différents existent dans l'aquifère rhénan au sein du Bassin Potassique (à dominance soit alcalinoterreuse soit alcaline). Il est également probable que des sources de salinité naturelles et anthropiques se superposent localement, notamment en aval des terrils, dans des zones diapiriques. A ces endroits, les saumures issues de la lixiviation des terrils descendent, par effet de densité, au fond de l'aquifère et se propagent ensuite dans le sens de l'écoulement de la nappe pour former des panaches de salure. Ces saumures peuvent se mélanger avec d'autres, naturellement présentes dans l'aquifère, notamment là où les eaux météoriques entrent en contact direct avec des évaporites en les dissolvant.

Les faciès des saumures issues de la dissolution des sels solides et des résidus stockés sur les terrils montrent une prédominance des anions chlorurés avec une contribution maximale de sulfates de 20% (diagrammes de Piper,

Illustration 13 et Illustration 14). Les cations varient de façon beaucoup plus importante, d'un faciès (Na+K)Cl pur pour les lixiviats des sels purs (halite et sylvite) à jusqu'à 40% de Ca+Mg dans les saumures de dissolution des terrils. Cette variabilité paraît plus grande dans l'étude d'INTERREG III (Regierungspräsidium Freiburg, 2008) que dans l'étude de Lucas *et al.* (2010) où la proportion des cations bivalents n'excède pas les 25%. La variabilité des cations dans les saumures de dissolution est attribuée à l'hétérogénéité des matériaux stockés dans les terrils, comprenant des carbonates, sulfates, chlorures associés à des cations bivalents ou monovalents ainsi que les stériles non solubles (minéraux argileux). Les forages pour lesquels une composante géogénique a été identifiée ou paraît probable (Regierungspräsidium Freiburg, 2008) couvrent la même gamme de teneurs relatives des cations et anions que les saumures d'origine anthropique.

L'utilisation des rapports cationiques (Na+K/Ca+Mg) et cations sur chlorures a été évoquée comme outil potentiel de distinction des apports naturels et anthropiques en sel. La variabilité des cations majeurs dans les langues salées ouest et rive droite excède de loin la variabilité des pôles de contamination potentiels (Illustration 14). Il existe en effet des eaux salines de faciès Ca-Na-Cl voir même Ca-Cl dans la nappe alors que à d'autres endroits dominant les eaux Na-Ca-Cl voir Na-Cl (Illustration 15).

Comme l'ont démontré Bauer *et al.* (2005) ainsi qu'un grand nombre d'études dans d'autres contextes de salinisation (bassins sédimentaires, intrusions salines dans des aquifères côtiers), les rapports cationiques ne sont pas conservés. Ils évoluent par des interactions eau-roches dans l'aquifère salinisé, notamment par des processus d'échanges cationiques, d'albitisation et de

dissolution/précipitation de carbonates. Nous allons par la suite développer les origines potentielles des eaux du type Ca-(Na)-Cl afin d'illustrer la complexité de l'utilisation des rapports ioniques comme traceurs de la source de salinité (Larpin et Chery, 2003, Kloppmann *et al.*, 2009, Lucas *et al.*, 2010).

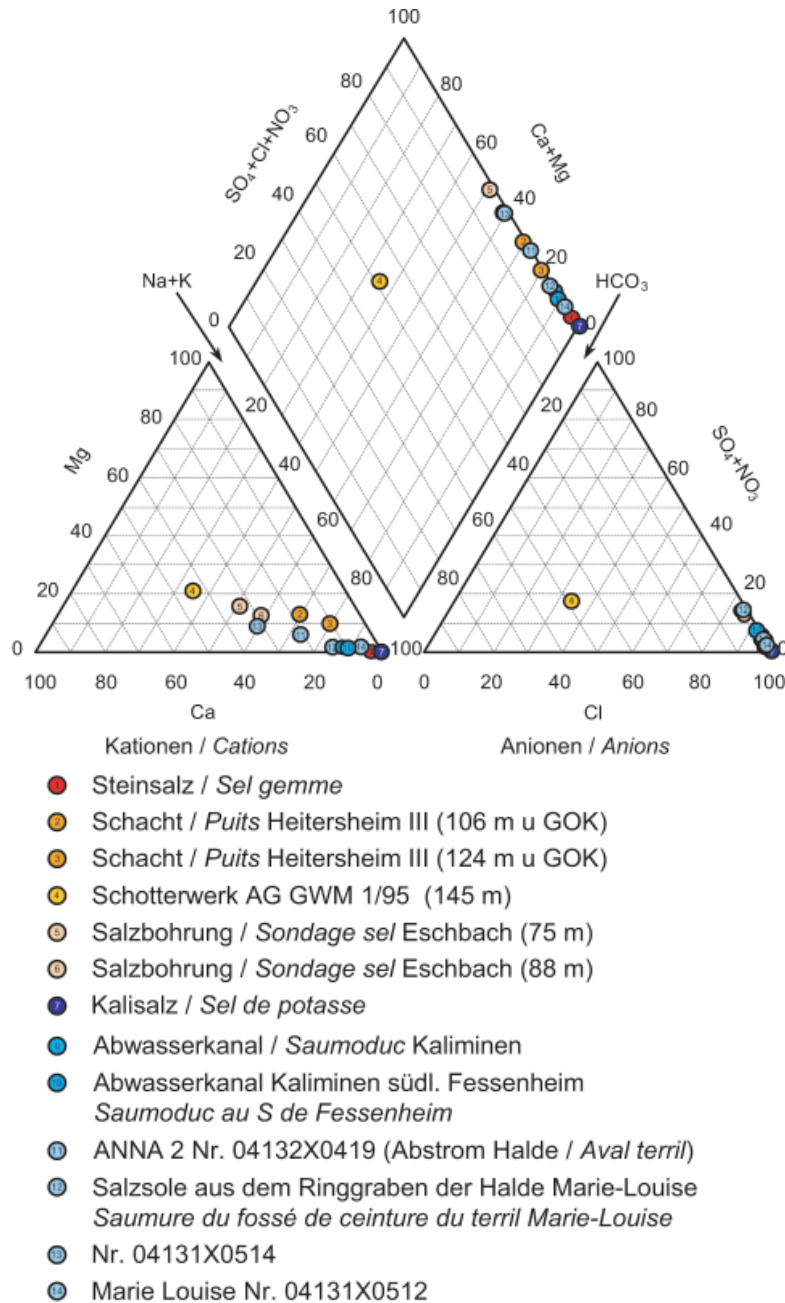


Illustration 13 : diagrammes de Piper des lixiviats de sel (halite et sylvite), lixiviats des terrils et saumoduc (Regierungspräsidium Freiburg, 2008)

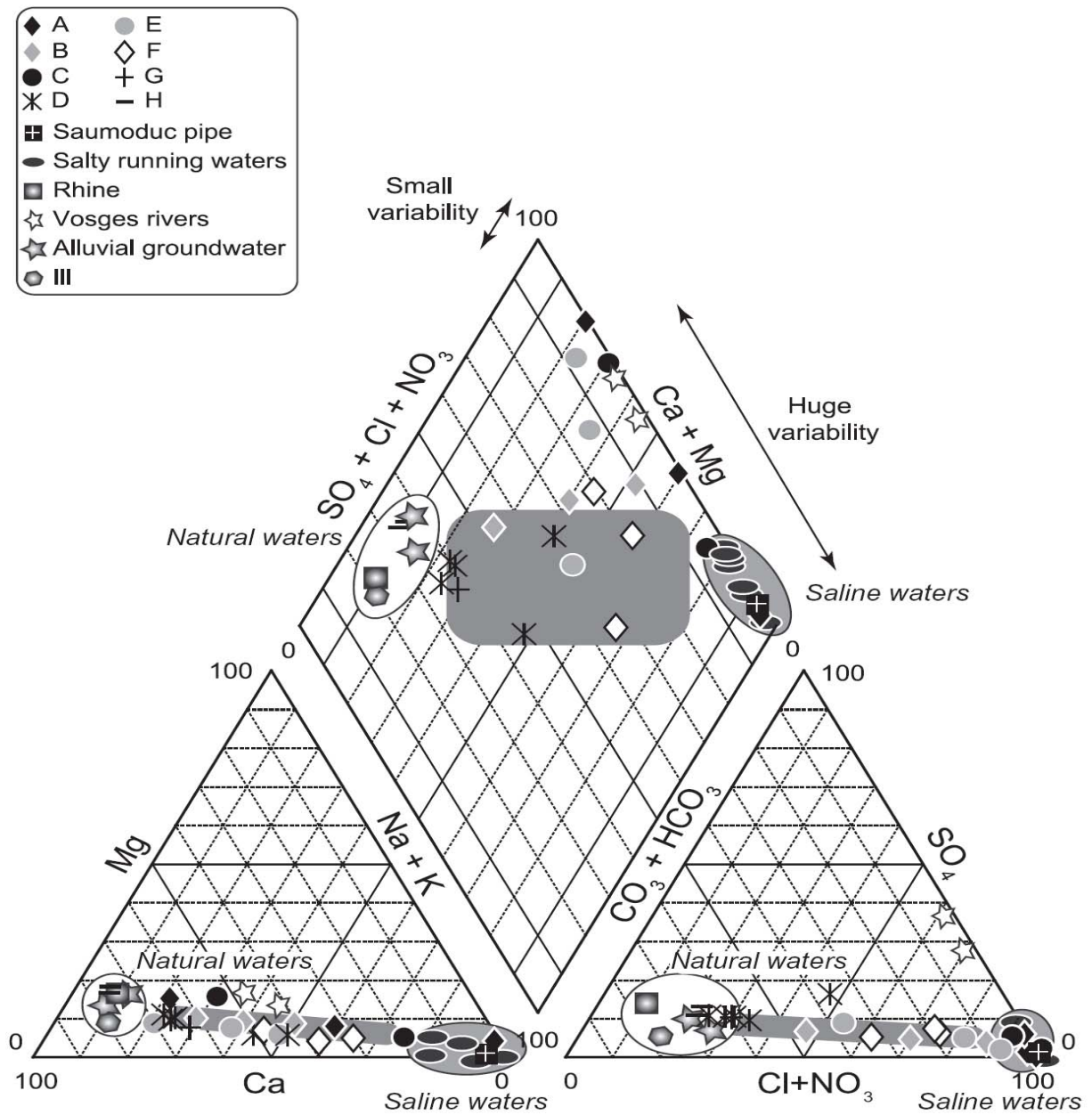


Illustration 14 : diagrammes de Piper des lixiviats des terrils et saumoduc ("saline waters"), eaux salines de la langue ouest et recharge naturelle, III, Rhin, rivières des Vosges (Lucas et al., 2010)

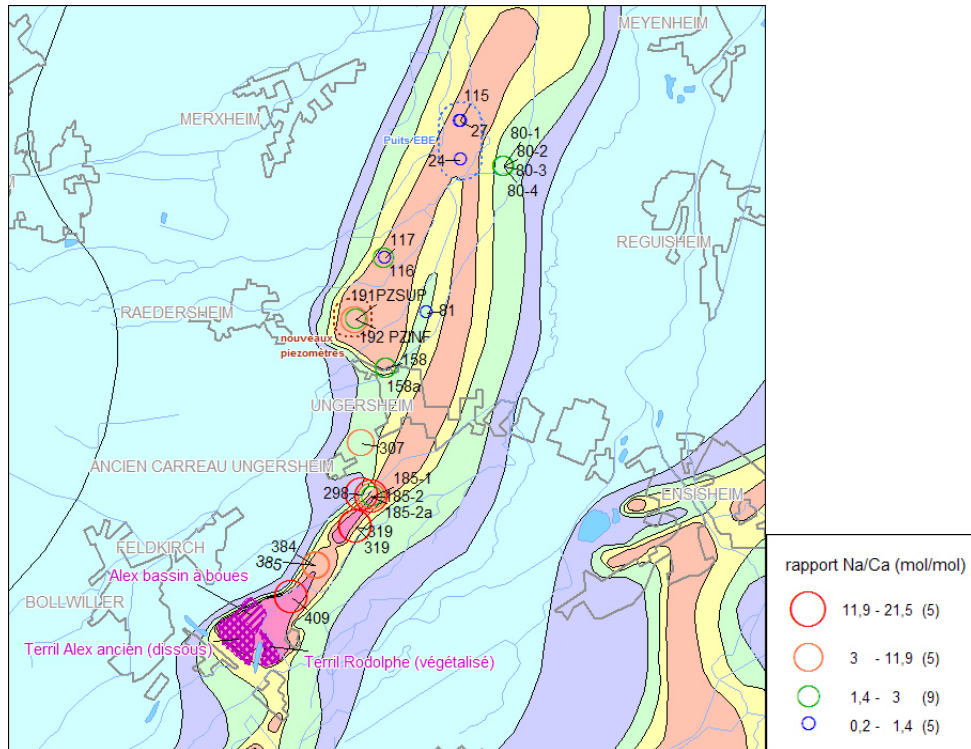


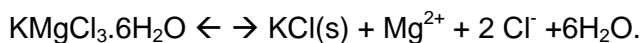
Illustration 15 : rapport molaire Na/Ca des campagnes 2002 et 2009 projetés sur la carte de la langue de sel d'Ungersheim (Kloppmann et al. 2009)

Origine des saumures et des eaux salines de faciès Ca-Cl : les saumures du type Ca-Cl sont très répandues dans les grands bassins sédimentaires mais également dans le socle des boucliers cristallins scandinaves et canadien (voir références dans Kloppmann *et al.*, 2002). Il existe une bibliographie abondante sur l'origine des saumures Ca-Na-Cl depuis l'article de base de Carpenter (1978).

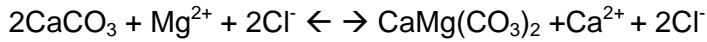
On peut citer les travaux de Wilson et Long (1993) qui s'intéressent particulièrement à ce type de saumures dans le bassin du Michigan. Ils évoquent les mécanismes suivants susceptibles de faire évoluer une saumure primaire ou secondaire vers un faciès Ca-Na-Cl :

- 1 : Dissolution de la halite et échange cationique ;
- 2 : Réactions avec les aluminosilicates et les carbonates :
Déjà évoquée par Carpenter (1978), la formation de K-aluminosilicates accompagnée par une dissolution des carbonates peut être invoquée comme mécanisme pour expliquer des déficits en K et un enrichissement en Ca dans des saumures sédimentaires. L'albitisation d'aluminosilicates (argiles) et la dissolution de carbonates engendrent une perte de Na⁺ et un gain de Ca²⁺ dans la solution (Das *et al.*, 1990) ;
- 3 : Diagenèse d'évaporites accompagnée par une dolomitisation de roches carbonatées :

La diagenèse de la carnallite peut être à l'origine de la formation de sylvinite et de saumures Mg-Cl selon :



Les saumures riches en Mg réagiront ensuite avec des Ca-carbonates selon



pour former des saumures Ca-Cl ;

4 : Variations de la composition de l'eau marine dans le temps (Wilson et Long, 1993, s'intéressant à des dépôts d'âge silurien).

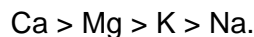
Cette liste, non exhaustive, montre que de nombreux mécanismes d'interaction eau-roche et de diagenèse peuvent modifier les rapports cationiques ainsi que les rapports cations/chlorures dans un aquifère. La dolomitisation des saumures primaires (issues de l'évaporation d'eau de mer), conservées *in situ* dans les mines MDPA serait à l'origine du fort enrichissement en Ca observé (voir chapitre 2.6) dans ces fluides du type Ca-Cl, accompagné d'un appauvrissement en Mg (Dotsika et Poutoukis, 1991).

Echanges cationiques dans des aquifères sédimentaires : Appelo et ses collaborateurs des années 1990, notamment dans la synthèse d'Appelo et Postma (2005), définissent l'échange cationique comme une réaction de surface (adsorption-désorption) sur des argiles, la matière organique ou des hydroxydes. Les cations impliqués dans ces réactions n'apparaissent donc nullement dans la formule chimique de l'échangeur. Les cations sont attirés sur la surface de l'échangeur par des charges négatives et fixés temporairement par des forces électrostatiques. La quantité de cations échangeables est déterminée par la capacité d'échange cationique (CEC), propre à chaque matériel. Ceci quantifie le nombre de moles de charges des cations désorbables (ce qui correspond à la somme des sites d'échange occupés par les cations Ca, Mg, K, Na, H et Al) par unité de masse du sédiment (exprimé en meq/100g de sédiment). Les argiles ont des capacités d'échange différentes (illustration 16). La capacité d'échange d'un aquifère dépend des teneurs en argiles ainsi que de leur composition minéralogique :

Mineral argileux	CEC (meq/100g)
Kaolinite	2.3
Illite	16.2
Montmorillonite	81.0

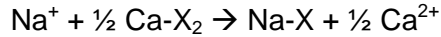
Illustration 16 : valeurs de la capacité d'échange cationique (CEC) pour des minéraux argileux (Stumm et Morgan, 1996).

Les argiles montrent une affinité différente pour différents ions, dans l'ordre (série de Hoffmeister) :



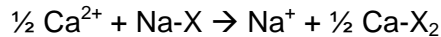
De très nombreuses études ont mis en évidence l'échange cationique comme mécanisme majeur qui détermine le chimisme des eaux salines dans les aquifères côtiers et continentaux. Lors d'une intrusion marine dans un aquifère côtier, des eaux salines entrent en contact avec des aquifères souvent riches en minéraux argileux. Deux cas de figure ont été observés (résumé dans Appelo et Postma, 2005) :

- (1) La salinisation (intrusion marine dans un aquifère d'eau douce) : les minéraux de l'aquifère ont été en contact avec des eaux douces continentales très majoritairement du type Ca-HCO₃ et les sites d'échange des argiles sont initialement occupés par les cations bivalents. Ces derniers sont remplacés par des monovalents quand l'eau marine (Na-Cl) entre en contact avec eux :



où X représente l'échangeur de cations. Cette réaction donne lieu à des eaux de type Ca-Cl fréquemment observées lors de l'intrusion d'eau de mer ;

- (2) L'adoucissement (« freshening ») d'un aquifère côtier, quand le niveau marin baisse ou quand, pour une autre raison, l'eau marine est remplacée par de l'eau douce continentale (de type Ca-HCO₃). Les sites d'échange des minéraux argileux sont initialement saturés par des monovalents (essentiellement Na) qui sont successivement échangés contre des bivalents (essentiellement Ca) selon :



Dans ce cas des eaux de faciès Na-HCO₃ ont été observées.

De nombreux exemples sont cités dans Appelo et Postma (2005), nous ajouterons quelques études récentes : Bianchini *et al.* (2005) ont observé des eaux Ca-Cl dans un aquifère côtier en Toscane, des bilans de masse montrent que l'excès en Ca est compensé par un déficit en Na avec le rapport molaire de 1/2 typique pour l'échange selon la formule précitée. Andersen *et al.* (2005) observent un processus d'adoucissement lent dans un aquifère danois qui conduit à une fixation de Ca et une libération de Na. De brefs épisodes d'intrusion marine lors des tempêtes conduisent à l'inversion des échanges. Les échanges cationiques ont également été observés dans des aquifères continentaux loin de l'influence marine où la salinité est dérivée d'autres sources comme la subsosion de diapirs de halite (Kloppmann *et al.*, 2001b). Ces phénomènes ont été par ailleurs étudiés aussi bien à l'échelle d'un aquifère (par exemple : Bennets *et al.*, 2006 ; Capaccioni *et al.*, 2005), d'un forage (Arcos *et al.*, 2003 ; Bjerg et Christensen, 1993) ou en laboratoire (Appelo *et al.* 1990).

Ce même mécanisme a été évoqué dans l'aquifère rhéan pour expliquer l'évolution progressive des rapports cationiques dans un panache de salinisation en aval de Fessenheim (Eichinger et Bauer, 1999, Regierungspräsidium Freiburg, 2002, Bauer *et al.*, 2005). Des études ont été spécifiquement menées dans le secteur en aval des terrils Alex et Rodolphe (Chabart, 2003, Kloppmann *et al.*, 2009 et Lucas *et al.*, 2010)). Dans un diagramme Na vs. Cl, un choix représentatif d'échantillons (environ 600 échantillons) des deux langues montre deux grandes tendances :

1. **Une simple dilution à rapport Cl/Na constant** : l'ensemble des fluides très salins montre un rapport Cl/Na proche de celui d'eau de mer : Lixiviat des terrils, saumoduc, fluides du socle, fluides des couches oligocènes et secondaires, à une exception près, les saumures prélevées *in situ* dans les mines de potasse. Ces dernières ont des compositions caractéristiques des saumures primaires, issues de l'évaporation de l'eau de mer au-delà de la précipitation de la halite. Une simple dilution des saumures secondaires rencontrées donne lieu à la droite de mélange appelée "Dilution conservative" dans l'illustration 17.

2. Une **dilution accompagnée d'échange cationique** Na vs. Ca. mène à une diminution des teneurs en chlorures et de sodium mais avec un déficit en sodium par rapport à la simple dilution. Ce phénomène a été rencontré par Bauer *et al.*, 2005 . Le déficit en Na et K est accompagné par un excès équivalent en Ca et Mg (Illustration 18).

Lucas *et al.* (2009) ont étudié spécifiquement le secteur en aval des terrils Alex et Rodolphe. Ils concluent également sur une dilution des saumures de dissolution des terrils accompagnée par un échange cationique bivalent contre monovalent. Leur modèle de transport réactif montre qu'une quantité relativement petite de minéraux argileux (1% de montmorillonite) peut être suffisante pour expliquer la perte observée en Na et le gain correspondant en Ca.

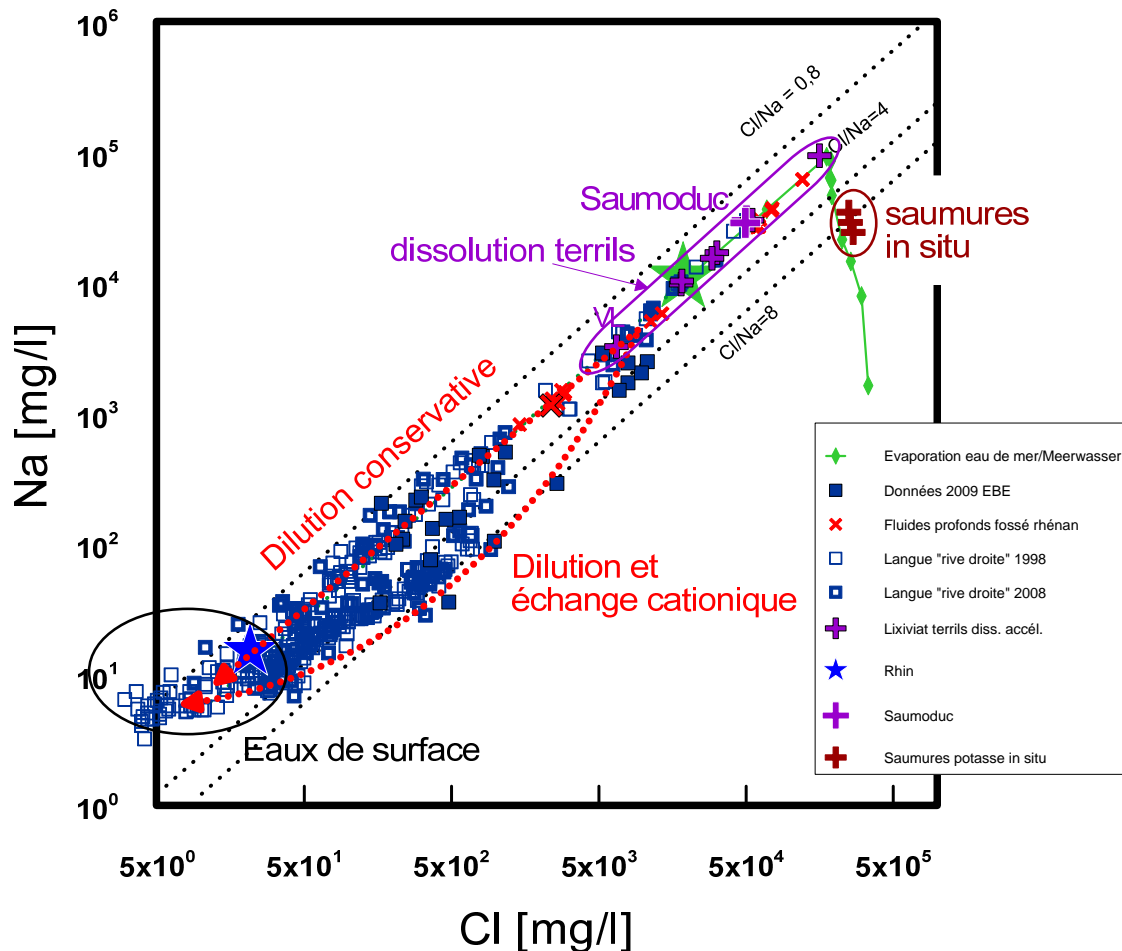


Illustration 17 : corrélation sodium versus chlorures pour l'ensemble des eaux des langues rive droite et ouest (Bauer *et al.*, 2005; Regierungspräsidium Freiburg, 2008; Kloppmann *et al.*, 1999, Eichinger & Bauer, 1999; Regierungspräsidium Freiburg, 2002, Chabart, 2003, Kloppmann *et al.*, 2009, Lucas *et al.*, 2010). Pour comparaison : évaporation de l'eau de mer (Fontes et Matray, 1993), fluides profonds du socle et des aquifères du secondaire de Pauwels *et al.* (1993), Pauwels (1997) et d'Aquilina *et al.* (1997), saumures primaires de potasse *in situ* (Dotsika et Poutoukis, 1988).

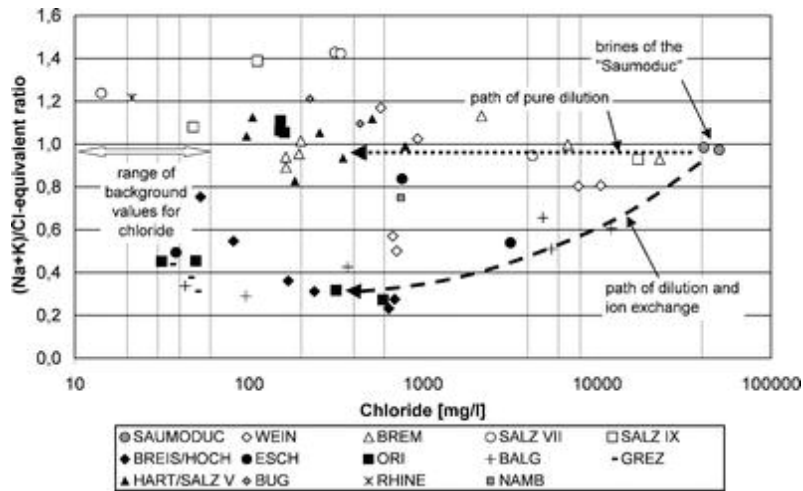


Illustration 18 : corrélation des rapports équivalents (Na+K)/Cl versus chlorures. La ligne droite pointillée montre une dilution simple, la courbe une l'évolution chimique par dilution avec échange cationique (Bauer et al., 2005).

4.2. IONS MINEURS ET TRACES

4.2.1. Bromures

Les rapports Cl/Br ont été très largement utilisés pour discerner les sources de salinité dans les eaux souterraines (synthèses dans Davis *et al.* 1998; Vengosh, 2003; Alcalá et Custodio, 2008; D'Alessandro *et al.*, 2008). Le comportement des deux halogénures, dont les espèces chimiques les plus communes sont très solubles dans l'eau, est proche de celui d'un traceur conservatif. En effet, il n'y a pas de sources de chlorures et de bromures dans les minéraux des roches aquifères (à l'exception des inclusions fluides dans les roches magmatiques et des roches évaporitiques) et aucun minéral contenant d'halogénures ne précipite dans une gamme de concentrations en dessous de la saturation en halite. Néanmoins, des sédiments riches en matières organiques peuvent relarguer des bromures (Davis *et al.*, 1998) et certaines études ont mis en évidence une sorption préférentielle de Br dans les sols.

Des sources anthropogéniques de salinité comme l'agriculture et les eaux usées se caractérisent par des rapports Cl/Br élevés.

L'eau de mer a un rapport massique Cl/Br de 290 g/g. Au fur et à mesure de l'évaporation de l'eau de mer, les bromures s'enrichissent en solution et ne sont intégrés dans les sels solides qu'à des faibles proportions jusqu'à un stade très poussé de l'évaporation (Fontes et Matray, 1993). Les sels sont donc systématiquement appauvris en Br par rapport aux saumures mères. Cependant, comme ces dernières s'enrichissent progressivement en Br, les sels des derniers stades d'évaporation sont plus riches en Br que les sels précipités auparavant. Cette règle est respectée pour les évaporites du Bassin Potassique comme le montre la synthèse exhaustive de Blanc-Valleron (1991) à partir de l'ensemble des données obtenues lors des travaux des MDPa et Kali

und Salz sur des forages au sein de la série évaporitique. Il peut être cité, à titre d'exemple, la courbe de Kötter *et al.*, 1966 obtenue sur le puits de Heitersheim III qui montre l'évolution des teneurs en Br dans la halite du niveau Sel III au Sel V (Illustration 19). Dans les évaporites sous- et sus-jacents de la potasse, les teneurs en Br se situent autour de 100 ppm dans du NaCl pur, elles augmentent à 300 ppm dans le Sel IV, un contraste significatif, confirmé par l'ensemble des autres études sur les sels solides du Bassin Potassique. Les rapports massiques Cl/Br varient donc d'environ 6000 (correspondant à un rapport molaire de 14000) dans la halite hors Sel IV à 2000 (i.e. un rapport molaire de 4500) dans Sel IV. Dans la sylvite, les concentrations en Br sont d'un facteur 10 plus élevées ce qui diminue les rapports massiques Cl/Br à 117 à 163.

Ces contrastes pourraient être utilisés comme indicateurs de la dissolution des sels à condition qu'ils soient conservés, au moins en partie, lors du traitement et du dépôt de la potasse. La séparation de la sylvite des autres phases lors du traitement engendre en toute probabilité un fractionnement chimique qui aurait *a priori* tendance à faire baisser les concentrations en Br et, par conséquent, augmenter le rapport Cl/Br. **Les eaux de la langue "rive droite"**, présentent un rapport massique Cl/Br relativement constant autour de 1000 (800 à 1260) à l'exception d'un point mesuré en 1998 (Bremgarten Mittlere Messstelle) avec un rapport proche de 500. Comme le montre l'illustration 20, les rapports de la majorité des points ne permettent pas de différencier les mécanismes anthropiques ou naturels responsables des salinités mesurées puisque dans ce groupe se situent des points *a priori* identifiés comme liés à la dissolution de diapirs (Diapir de Heitersheim, Balgau) et d'autres liés à la contamination par les bassins de Fessenheim.

Les rapports se situent entre la halite pure et la sylvite (Illustration 20). Même si l'on ne peut pas différencier au sein des eaux salines des couches quaternaires, on constate que certaines sources de salinité peuvent être exclues sur la base des rapports Cl/Br. Ainsi, les saumures type Ca-Cl observées au sein même des gisements potassiques (Dotsika & Poutoukis, 1988) se caractérisent par des concentrations en Cl et Br qui les placent sur la courbe d'évaporation de l'eau de mer (saumures primaires), avec des rapports massiques Cl/Br aussi bas que 43 à 58. Également, les fluides du socle se situent dans la gamme typique des roches cristallines (rapport Ca/Br de 100 à 300) et ne contribuent donc pas non plus à la salinisation de l'aquifère quaternaire de la rive droite (Pauwels *et al.*, 1993 ; Pauwels, 1997 ; Aquilina *et al.*, 1997).

Les variations des rapports Cl/Br dans la **langue ouest en aval des terrils Alex et Rodolphe** sont supérieures à celles observées dans la langue "rive gauche", surtout pour les basses concentrations en Cl proches de 100 mg/L. Le rapport Cl/Br est, pour la majorité des points, plus bas que sur la rive droite, plus proche donc des rapports de la potasse. Il ne semble pas possible de distinguer les deux parties de la langue ouest (langue partant des terrils et langue du Raedersheimer Buhl; Kloppmann *et al.*, 2009) sur la base des bromures.

Quelques constats sont possibles sur la base des rapports Cl/Br :

- les bromures ayant un comportement conservatif, les processus d'échange ioniques sur des argiles ne devraient pas affecter les rapports Cl/Br. Ceci explique la relative constance des rapports au sein de chacune des langues étudiées ;
- la dissolution *in situ* et la dilution des saumures infiltrées au sein de l'île de Fessenheim ne se différencient pas sur le plan des rapports Cl/Br ;

- les rapports mesurés dans la langue ouest sont d'un facteur 5 moins élevés que ceux de la langue rive droite. Cette différence pourrait être due à un mécanisme de salinisation différent. La lixiviation des sels solides conservés dans les terrils apportera plus de bromures que la contamination via des saumures résiduelles du traitement du sel. Ceci est peut-être lié à une teneur plus importante de résidus de potasse dans les terrils (teneurs en Br plus élevées que dans la halite). Cette explication pourrait être vérifiée par des analyses complémentaires des matériaux des terrils et de leurs lixiviats (chapitre 5.2.3).

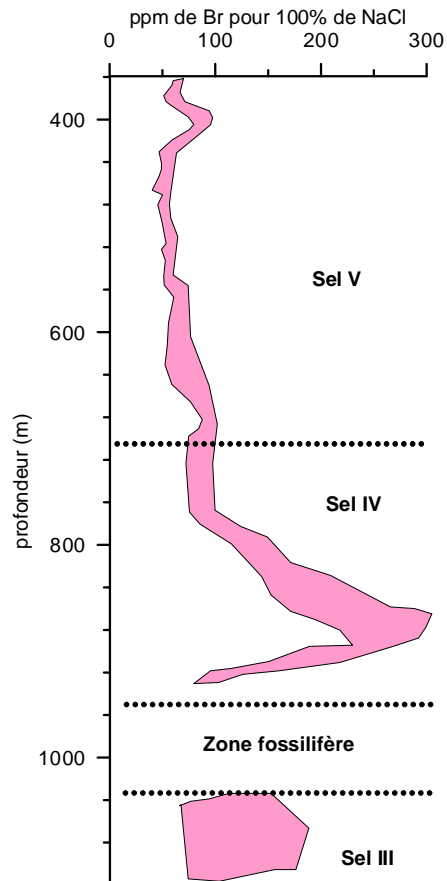


Illustration 19 : teneurs en bromures des sels solides dans le puits Heitersheim III (d'après Kötter, 1966 et Blanc-Valleron, 1991).

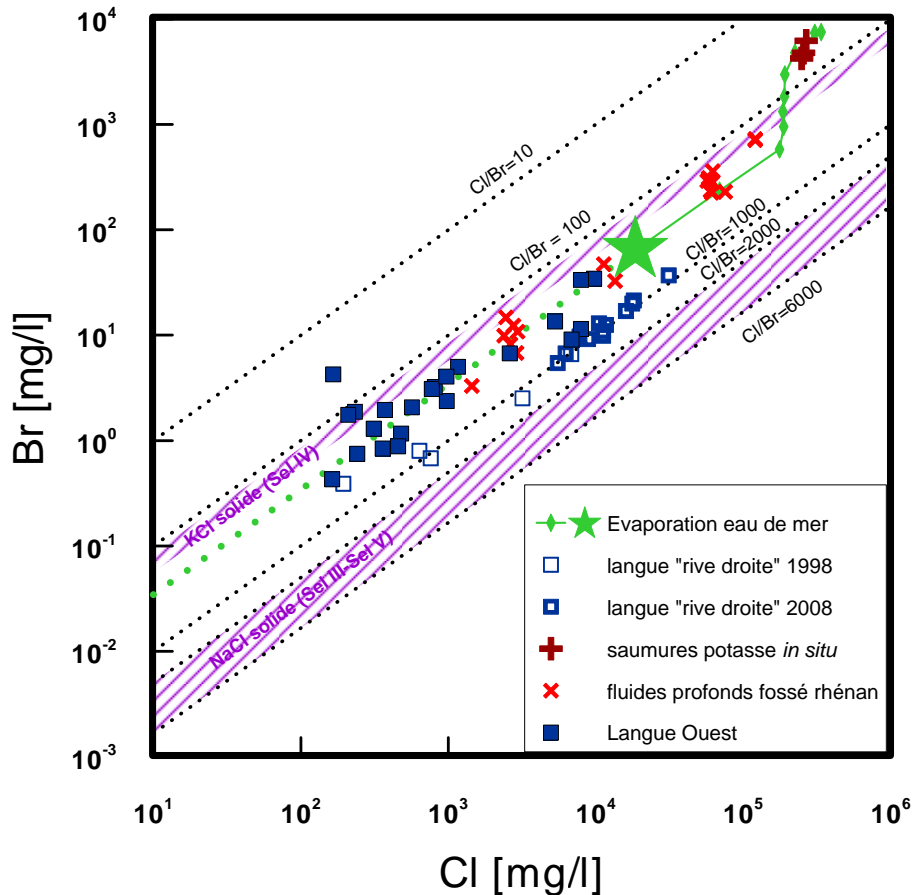


Illustration 20 : teneurs en Br et Cl des eaux salines de la "langue rive droite" (Kloppmann et al. 1999, Regierungspräsidium Freiburg, 2008) et la langue ouest (Chabart, 2003, Kloppmann et al., 2009), des fluides profonds du Fossé Rhénan, et des saumures in situ des mines de MDPA, saumures in situ de Dotsika et Poutoukis (1991), rapports Cl/Br de sel solide de Blanc-Valleron (1991), fluides profonds du socle et des aquifères du secondaire de Pauwels et al. (1993), Pauwels (1997) et d'Aquilina et al. (1997).

4.2.2. Le Bore

Le bore est un co-traceur de la salinité, très utilisé du fait de son ubiquité dans les roches et eaux continentales et marines et de sa grande mobilité qui fait de lui un traceur avec un comportement proche de celui des halogénures. Un facteur limitant à son utilisation comme traceur de salinisation est son affinité à la sorption sur des argiles et hydroxydes qui peut augmenter le rapport Cl/B dans l'eau. Différents types d'eaux salines se caractérisent par différents rapports Cl/B. Dans la gamme basse des rapports Cl/B se situent les fluides riches en B : les eaux hydrothermales, les eaux usées et les saumures résiduelles de l'évaporation de l'eau de mer (saumures primaires). Les saumures prélevées *in situ* dans les mines MDPA se situent dans ce domaine des saumures résiduelles (rapports massiques de Cl/B de 1500 à 3000). Les fluides du socle sont également riches en B (rapports entre 10³ et 10⁴) alors que deux fluides sédimentaires profonds montrent des rapports >10⁴.

Dans les eaux de la "**langue rive droite**" (Illustration 21) on distingue 3 pôles :

1. un pôle de faible concentration (<100 mg/L en Cl^-) avec des teneurs en B peu élevées typiques pour les eaux de surface et souterraines peu anthropisées ($\text{B} < 100 \mu\text{g/L}$). Le Rhin est représentatif de ce pôle ;
2. un pôle salin riche en B avec des concentrations en B jusqu'à $1667 \mu\text{g/L}$. Ce groupe est constitué par les forages Weinstetter Diapir, Salzbohrung Eschbach, Balgau profond, Heitersheim Eschbach (Tertiaire), qui ont en commun leur situation sur le diapir de Weinstetten et le fait qu'ils atteignent les couches Tertiaires. Il s'agit en fait des forages qui ont été spécifiquement destinés à la caractérisation des solutions salines des couches tertiaires ;
3. un pôle salin qui se caractérise par des concentrations en $\text{Cl}^- > 1000$ mg/L et des faibles concentrations en B dans la même gamme de $< 100 \mu\text{g/L}$ que les eaux souterraines douces non contaminées. Dans ce groupe se trouvent certains points en aval du site de Fessenheim et les niveaux peu profonds de Balgau. Le saumoduc (prélèvement en 2001) se caractérisait également par des concentrations en B très faibles ($16,6 \mu\text{g/L}$) et une salinité très élevée, ce qui confère à ce point le rapport massique Cl^-/B le plus élevé de tous les fluides mesurés ($3 \cdot 10^6$).

Le pôle 1 correspond au pôle non contaminé, pas ou peu influencé par la salure ou par des sources de bore anthropogéniques (eaux usées, certains fertilisants). Le pôle 2 semble, dans le cas de la langue "rive est", assimilable à des fluides salins d'origine naturelle à la base des couches quaternaires, dans la zone des diapirs. Le pôle 3 se caractérise par rapport au pôle 2 par un déficit en bore, une diminution jusqu'à 2 ordres de grandeur se traduisant par une augmentation du rapport Cl^-/B au-delà de 10^5 . Cette perte en B pourrait être le résultat de processus de sorption du bore sur la fraction argileuse du sel exploité, lors du traitement des sels ou après. Un processus comme celui de la flottation favoriserait le contact de la fraction fine avec la saumure et pourrait donner lieu à une sorption du bore sur les minéraux argileux. Le transport des saumures résiduelles contenant des fines ainsi que la décantation dans les bassins de stockage pourraient aussi favoriser une fixation d'une partie du bore en solution sur la phase solide. Une telle sorption partielle du bore devrait être accompagnée par un fractionnement isotopique, laissant la solution enrichie en ^{11}B . Ce phénomène a été observé pour certaines eaux en aval des bassins de Fessenheim (voir chapitre 4.3.2) mais pas pour les eaux du saumoduc.

Dans le cas de la **langue ouest en aval des terrils Alex et Rodolphe** (Illustration 22) on observe également deux tendances, 1- une augmentation des teneurs en chlorures pour des concentrations en bore constantes ou même décroissantes (vers une saumure type Saumoduc), et 2- une augmentation conjointe des teneurs en chlorures et en bore (Chabart, 2003 ; Kloppmann *et al.*, 2009). Les deux points qui se trouvent dans le champ de valeurs associées à la dissolution du sel des diapirs (langue rive est) se situent directement en aval du terril Alex et ont un faciès NaCl . La branche appauvrie en bore comprend les eaux plus loin en aval des terrils, qui se caractérisent par un faciès Ca-Na-Cl . Cette évolution a été attribuée à des échanges cationiques sur des argiles (Lucas *et al.*, 2010, Kloppmann *et al.*, 2009), processus qui pourrait aussi modifier les concentrations en bore.

Les concentrations en bore ainsi que les rapports B/Cl semblent prometteurs pour discriminer différents mécanismes de salinisation et distinguer des sources naturelles (diapirs) et anthropiques dans le cas de la contamination par des saumures du saumoduc *via* les bassins de décantation de Fessenheim. La voie spécifique de contamination par les saumures résiduelles issues du traitement de la potasse semble avoir appauvri de façon systématique les eaux salines en bore comparé aux chlorures.

L'exemple de la langue ouest montre que :

- la dissolution des sels solides des terrils peut mener à des rapports Cl/B similaires à ceux de la dissolution des diapirs *in situ* ;
- le rapport Cl/B peut augmenter au sein même de la nappe dû à la sorption du bore sur la phase argileuse de l'aquifère.

Une analyse plus fine des teneurs en bore en fonction de la localisation des points, la profondeur et la distance aux sources potentielles ainsi que la combinaison avec d'autres indicateurs des interactions avec des argiles ($\delta^{11}\text{B}$, rapports Na/Cl, Na/Ca) pourrait lever des ambiguïtés sur l'interprétation conjointe B vs. Cl (voir chapitre 4.3.2).

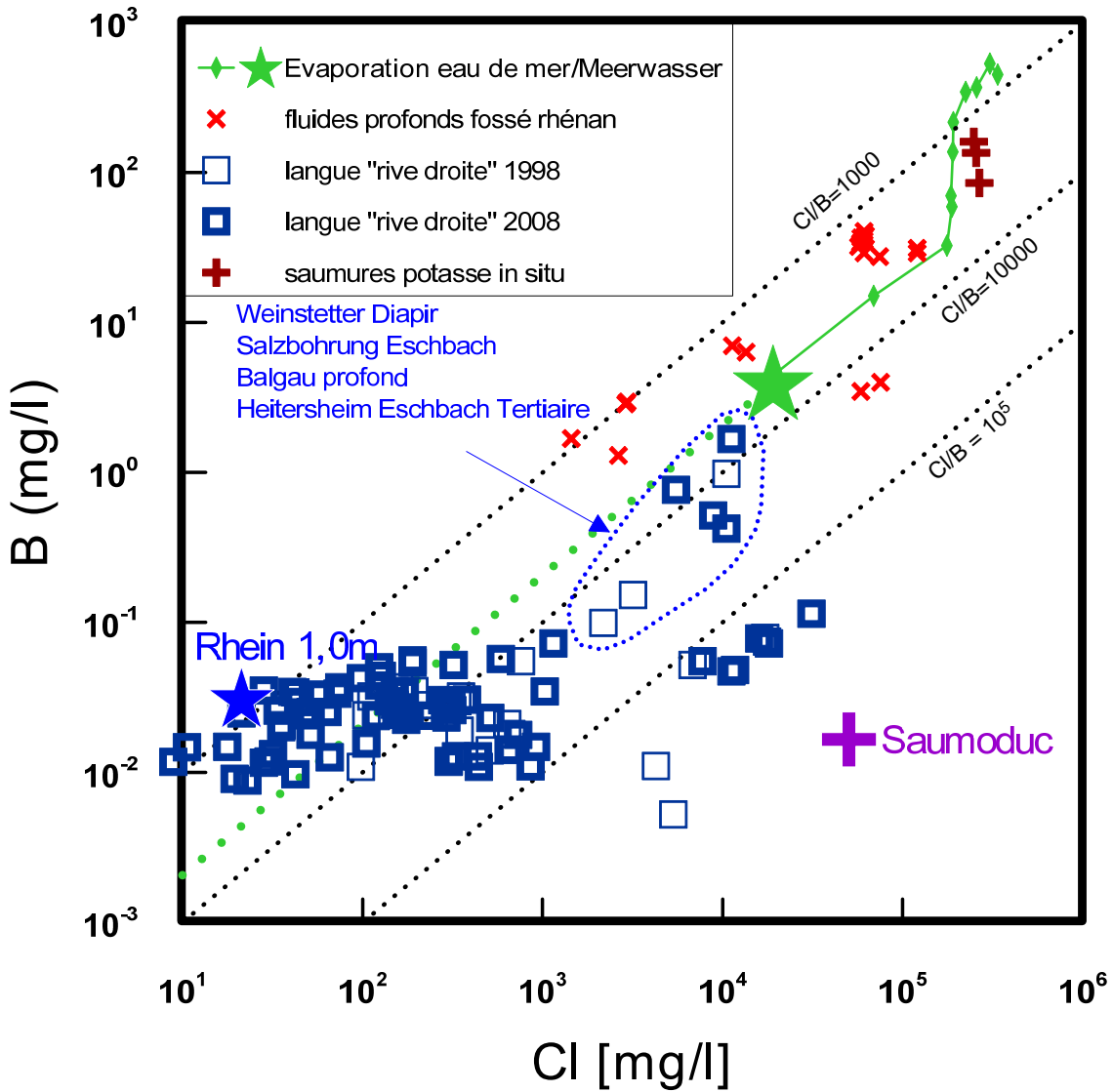


Illustration 21 : teneurs en B et Cl des eaux salines de la "langue rive droite", des fluides profonds du Fossé Rhénan, et des saumures in situ des mines de MDP. Données de 1998 de Kloppmann et al. (1999), données de 2008 de Regierungspräsidium Freiburg, 2008), saumures in situ de Dotsika and Poutoukis (1988), fluides profonds du socle et des aquifères du secondaire de Pauwels et al. (1993), Pauwels (1997) et d'Aquilina et al. (1997)

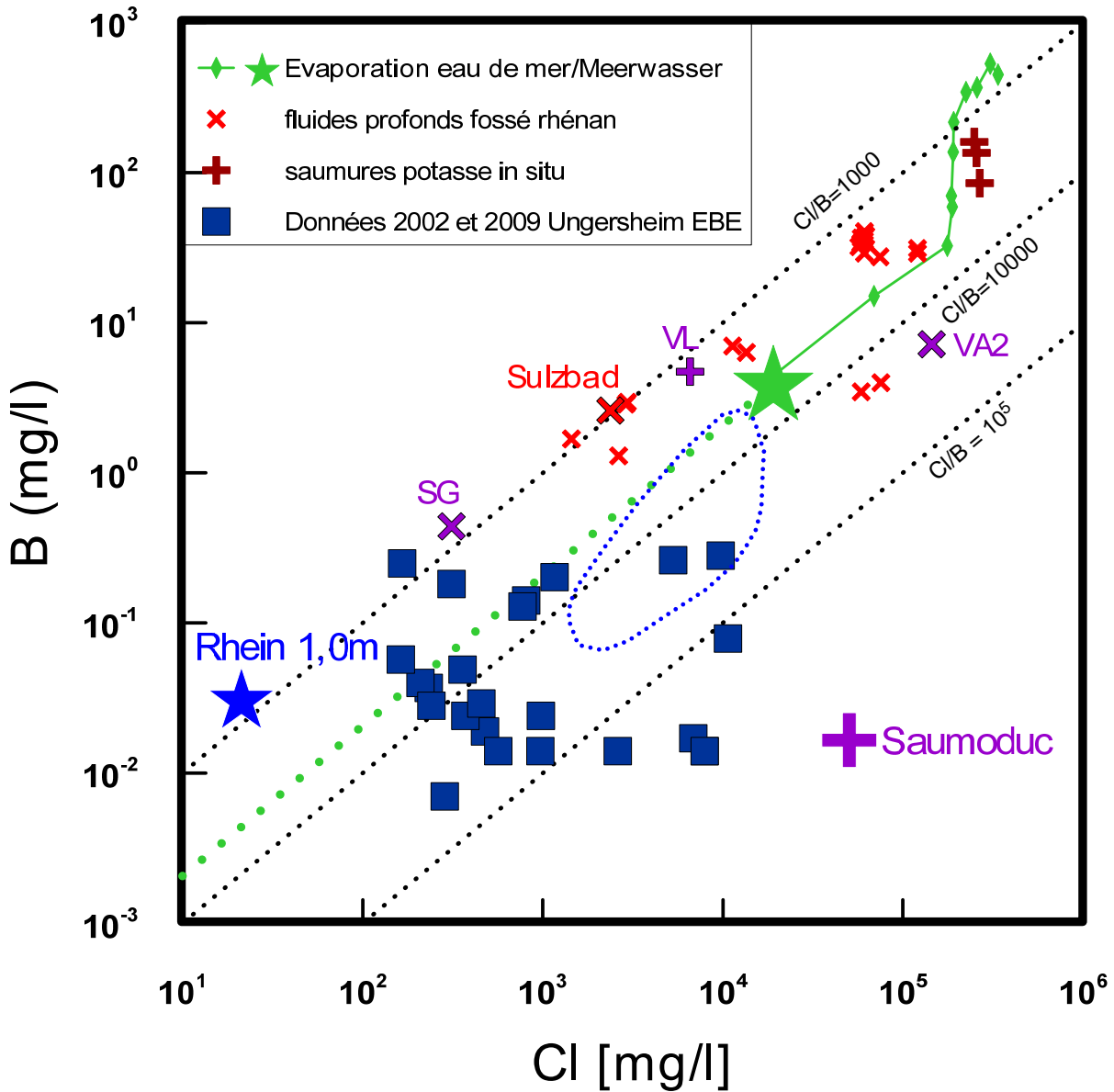


Illustration 22 : teneurs en B et Cl des eaux salines de la langue ouest, (Chabart, 2003, Kloppmann et al., 2009),

4.2.3. Sr/Rb

Les rapports Sr/Rb ont été identifiés comme marqueurs de la potasse et donc de l'impact anthropique dans le projet INTERREG III (Regierungspräsidium Freiburg, 2008). La potasse est en effet marquée par des teneurs très élevées en Rb (Illustration 23), les horizons de carnallite étant encore d'un ordre de grandeur plus riche en Rb que la sylvite (Blanc-Valleron, 1991). Ce contraste est très marqué et devrait être au moins en partie conservé lors du traitement des minerais et du

dépôt des résidus. Les rapports Sr/Rb ont été combinés avec les teneurs en tritium comme indicateur d'eaux jeunes, sur les piézomètres multiples atteignant le tertiaire au-dessus du diapir de Weinstetten de part et d'autre du Rhin. Il s'avère que les eaux proches de la base du quaternaire, avec des teneurs en tritium < 5 UT, montrent les rapports Sr/Rb les plus élevées (2000 à 4500) et que les eaux peu profondes et jeunes des mêmes points se caractérisent par des rapports moins élevés (< 1000). Cet outil est néanmoins à utiliser avec précaution et de façon plutôt qualitative que quantitative car ni le Sr ni le Rb ne peuvent être considérés comme traceurs conservatifs. Des processus d'échange cationiques (voir chapitre 4.1) peuvent fortement changer les rapports entre cations bivalents et cations monovalents, comme le démontre l'évolution des rapports Na/Ca lors du flux des eaux salines dans la langue "rive droite" (Bauer *et al.*, 2005). D'autres sources de Sr sont la dissolution des carbonates présents dans le matériel des alluvions. Des forts rapports Sr/Rb en combinaison à des faibles teneurs en ^3H peuvent donc également indiquer des interactions eau-aquifère prolongées.

Illustration 23 : concentration des lixiviats de sels du Bassin Potassique de Mulhouse (50 g sel sec dans 500 mL d'eau distillée; Regierungspräsidium Freiburg, 2008)

	Sr (mg/L)	Rb (mg/L)	Sr/Rb
Sel gemme (NaCl)	26,1	0,016	1544
Sylvite (KCl)	1,85	4,0	0,52

4.2.4. Terres rares

Les terres rares complétées par l'yttrium ont été utilisées dans différents contextes pour identifier les sources de salinité (diapirisme permien dans le Bassin de l'Allemagne du Nord, Möller *et al.*, 2008, fluides salins du rift du Jourdan, Möller *et al.*, 2006, 2007). Les signatures des terres rares reflètent la lithologie du réservoir sans que ces signatures évoluent au sein du même réservoir par dissolution/précipitation, à condition que la lithologie soit constante. La sorption des terres rares est importante et toute libération de terres rares par dissolution de minéraux est donc immédiatement compensée par une sorption (Möller *et al.*, 2007) laissant la composition initiale de l'eau intacte.

Les profils de terres rares ont été testés dans le cadre de l'étude sur les puits EBE de la langue de sel ouest du Bassin Potassique (Kloppmann *et al.*, 2009). Les teneurs en terres rares du niveau inférieur du nouveau piézomètre 192PZINF sont représentées sur l'illustration 24, normalisées au standard PAAS (Post Archean Australian Shale). Bien que plus diluées, elles montrent une similitude certaine avec les profils des saumures sédimentaires profondes des couches mésozoïques du Fossé rhénan. Dans les deux cas, une légère anomalie négative en europium apparaît. L'anomalie positive en gadolinium est trop faible pour conclure à un impact des eaux de surface, contaminées par des eaux usées (Rabiet *et al.*, 2005). Une plus ample caractérisation des lixiviats des terrils et de certains forages pour lesquels la salinité a été attribuée à des sources naturelles serait nécessaire pour pouvoir juger du pouvoir de discrimination des terres rares dans le contexte salure.

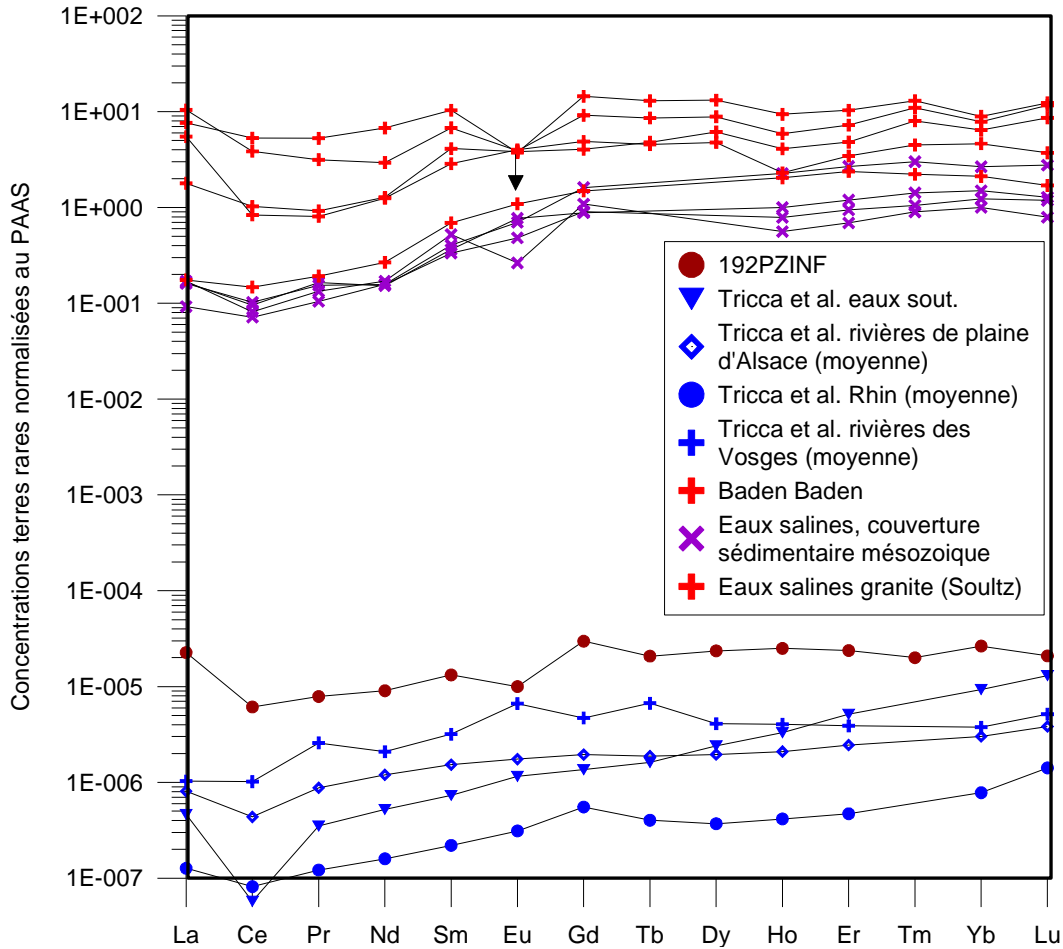


Illustration 24 : concentrations en terres rares de l'échantillon 192PZINF, normalisées au PAAS; pour comparaison : Saumures du socle cristallin et de la couverture mésozoïque (Tricca et al. 1999) dans le Fossé rhénan, ainsi que les eaux de surface du Rhin, des Vosges et de la plaine d'Alsace (Kloppmann et al., 2009)

4.3. ISOTOPES STABLES

4.3.1. Les isotopes de l'eau $\delta^{18}\text{O}$ et $\delta^2\text{H}$

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

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

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

Ces résultats sont illustrés dans les figures suivantes (*Illustration 25, Illustration 26*). La première montre les groupes d'eaux qui se dessinent sur la droite météorique locale, avec la recharge locale, la nappe alluviale hors de l'influence du Rhin, la nappe contenant >30 % de filtrat de rive et les quelques points (exemple : Oberrimsingen) pour lesquels une composante pléistocène est probable. Ce cas sera aussi discuté dans le chapitre sur la datation des eaux anciennes (chapitre 4.4).

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

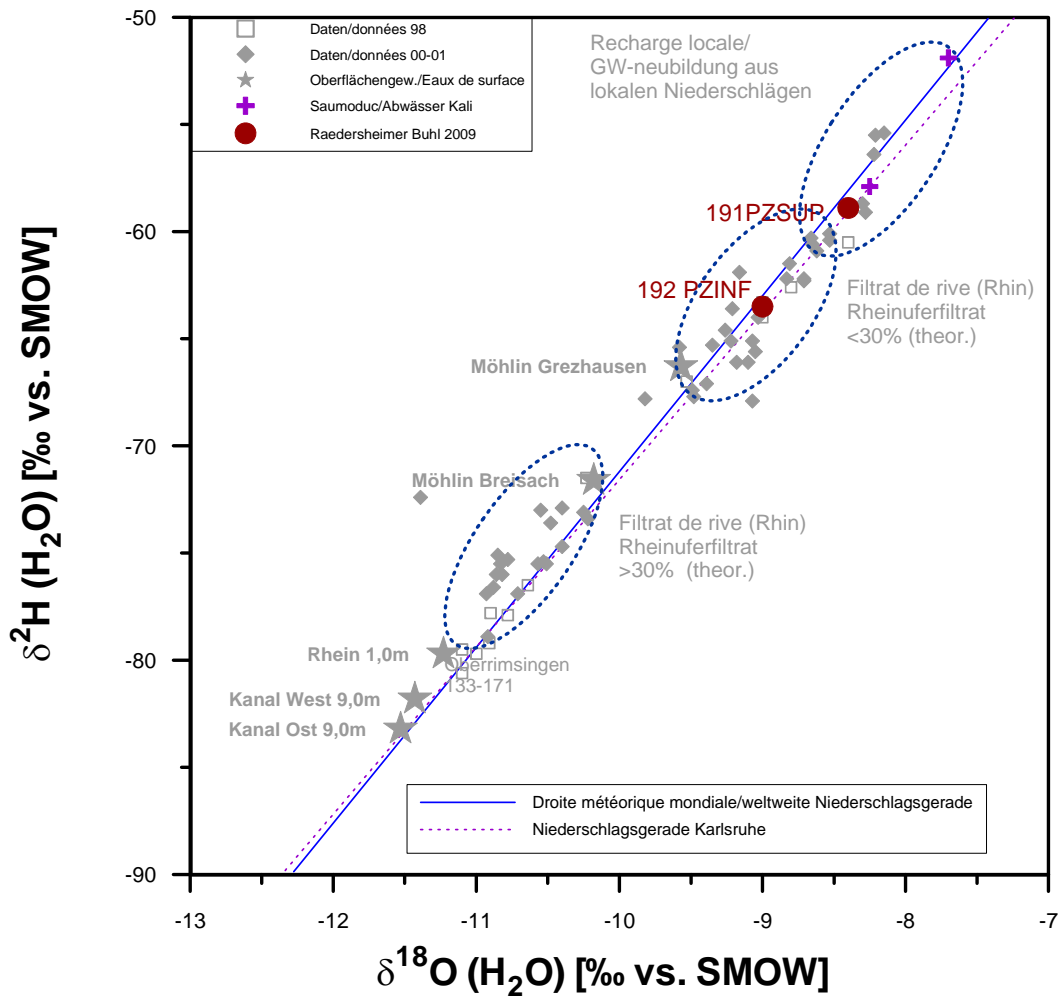


Illustration 25 : *diagramme des isotopes stables de l'eau (δ^2H vs. $\delta^{18}O$) dans la nappe rhénane (Kloppmann et al., 2009, reprenant des données de Hydroisotop, 1998 et Kloppmann, 2000)*

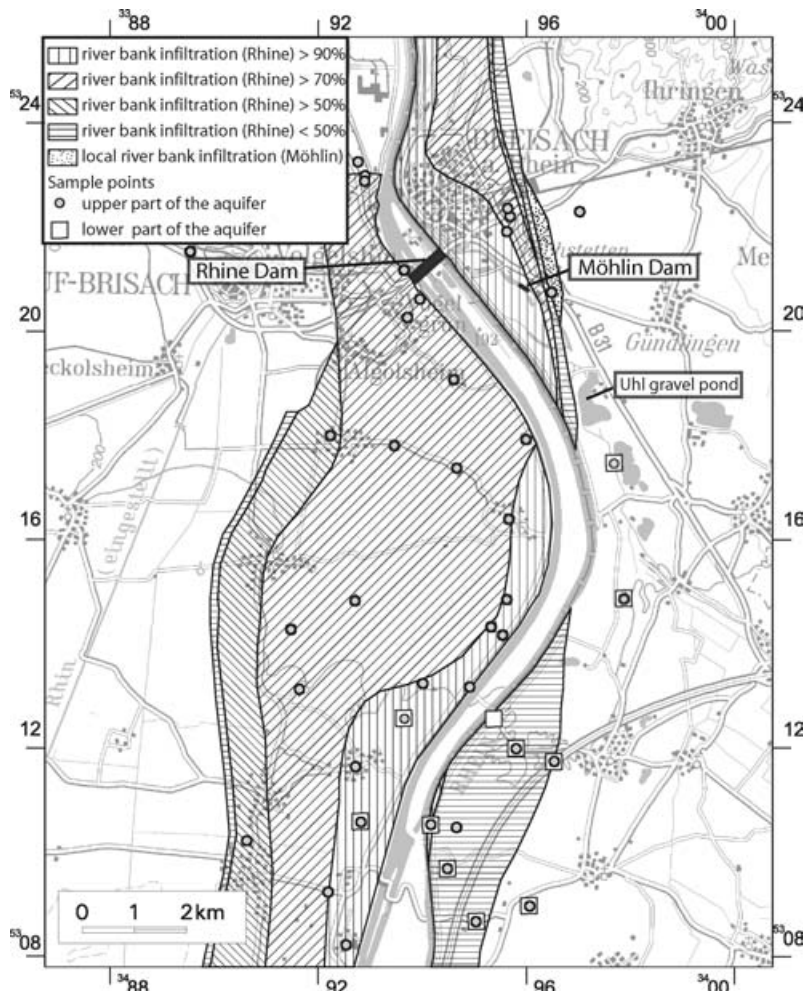


Illustration 26 : répartition de la fraction de recharge par filtrat de rive du Rhin dans le secteur de Fessenheim-Breisach déterminée à partir des isotopes stables de l'eau (Bauer et al., 2005)

4.3.2. Les isotopes du bore

Le bore est un élément omniprésent dans les eaux souterraines dont les sources peuvent être naturelles (interactions eaux roches) ainsi que anthropiques (les lessives contenant des perborates, les eaux usées domestiques en sont chargées jusqu'à des concentrations d'environ 1 mg/L). Ses deux isotopes, ^{10}B et ^{11}B ont été utilisés dès les années 1990 afin de tracer les origines de la salinité dans des eaux superficielles et souterraines (Vengosh *et al.* 1991a, 1991b, 1994, 1995, 1998, 2000, 2005, Vengosh, 2003). Les isotopes du bore ont été appliqués à l'investigation de l'érosion souterraine des diapirs de sel Permien dans le bassin de l'Allemagne du Nord (Kloppmann *et al.*, 2001) ainsi qu'aux questions de salure dans le Bassin Potassique (Kloppmann *et al.*, 2000, 2009). Ils ont un comportement conservatif dans les nappes souterraines, à l'exception près de son adsorption sur certaines phases solides (matière organique, argiles principalement) qui auraient tendance à fixer le ^{10}B et laisser les eaux enrichies en ^{11}B .

Les valeurs de $\delta^{11}\text{B}$ mesurées dans la nappe rhénane (Illustration 27) s'échelonnent sur une gamme exceptionnellement élevée allant de 3.7 ‰ (vs. NBS951) pour le Rhin à presque 60 ‰ pour deux eaux souterraines salines. Les valeurs obtenues en 1998 pour Bremgarten GWM1 (2030/02-3, 105-158 m) et en 2000 pour SalzIX (0253/020-0 125m) sont en fait parmi les plus élevées jamais mesurées pour des fluides naturels. Des valeurs comparables n'ont été décrites que pour des milieux extrêmement salins comme la mer morte (57,4 ‰, Vengosh et al., 1991a).

Les eaux salines avec une probable composante naturelle (forages d'Eschbach et du diapir de Weinstetten) et les saumures du saumoduc, du puits de mine Amélie 2 ainsi que celles en provenance de la dissolution accélérée se situent dans une gamme assez étroite de valeurs $\delta^{11}\text{B}$ de +25 à +35 ‰. C'est la même gamme qui a été déterminée pour des saumures issues de la dissolution d'évaporites triasiques (Barth, 2000) ou permienes (Kloppmann et al., 2001). Dans l'illustration 27, des saumures (>10 g/L) du diapir permien de Gorleben (Allemagne du Nord) se situent entre +20 et +35 ‰. On peut en conclure que:

- les signatures mesurées pour les eaux les plus salines de la nappe d'Alsace sont compatibles avec la dissolution d'évaporites (Permien ou plus jeunes) ;
- les signatures isotopiques du bore ne permettent pas de distinguer la dissolution naturelle (diapirs de Heitersheim et Eschbach, puits d'Amélie 2) et les saumures d'origine anthropique (saumoduc, dissolution accélérée).

L'enrichissement extrême en ^{11}B de la nappe profonde en aval de l'île de Fessenheim constitue un élément très intéressant de l'étude sur la langue rive droite. Les expériences de Vengosh *et al.* (1992) ont montré que les saumures résiduelles évaporées jusqu'au stade de la précipitation des sulfates magnésiens et potassiques peuvent être enrichies jusqu'à un $\delta^{11}\text{B}$ de +54,7 ‰ alors que les sels associés ne dépassent pas les 36 ‰. Les valeurs proches de + 60 ‰ ne peuvent donc pas être expliquées avec la dissolution de sels marins. L'hypothèse d'un mélange avec des saumures évaporitiques résiduelles est néanmoins incompatible avec les rapports B/Cl faibles (Illustration 21).

L'hypothèse la plus probable est donc une adsorption du bore sur des minéraux argileux pendant ou après la décantation de la saumure dans le bassin ou dans la nappe. L'adsorption préférentiel du ^{10}B sur des argiles enrichit la phase liquide en ^{11}B et fait donc augmenter le rapport $\delta^{11}\text{B}$ tout en diminuant le rapport B/Cl. Ce mécanisme a été évoqué pour expliquer les $\delta^{11}\text{B}$ très élevés de la mer morte (Vengosh et al., 1991a) et des lacs salés australiens (Vengosh et al., 1991b).

L'adsorption du bore a pu avoir lieu pendant le traitement des minerais (la procédure par flottation aurait mis en contact les saumures avec des fines, argileux, dispersés en grande quantité). Lors du stockage temporaire des saumures dans les bassins de l'île de Fessenheim, les fuites se seraient effectuées par la base des bassins, partiellement colmatée par les fines, ce qui constitue une autre occasion pour une fixation d'une partie du bore. Une analyse isotopique de ces fines pourrait révéler un enrichissement en ^{10}B et donc confirmer cette hypothèse.

On peut conclure que les isotopes du bore sont un indicateur d'un certain type de pollution anthropique, celle par des saumures issues du traitement des minerais, *via* des bassins de décantation.

Une autre observation intéressante est la signature isotopique du nouveau piézomètre profond (3786X0192) près d'Ungersheim dans cette branche énigmatique de la langue ouest (Kloppmann *et al.*, 2009). Elle s'apparente le plus à celle de Sulzbad, peut être le signe d'une saumure d'un autre type que celles observées dans le reste du Bassin Potassique, à confirmer par un nouveau prélèvement dans ce puits (voir chapitre 5.2.4).

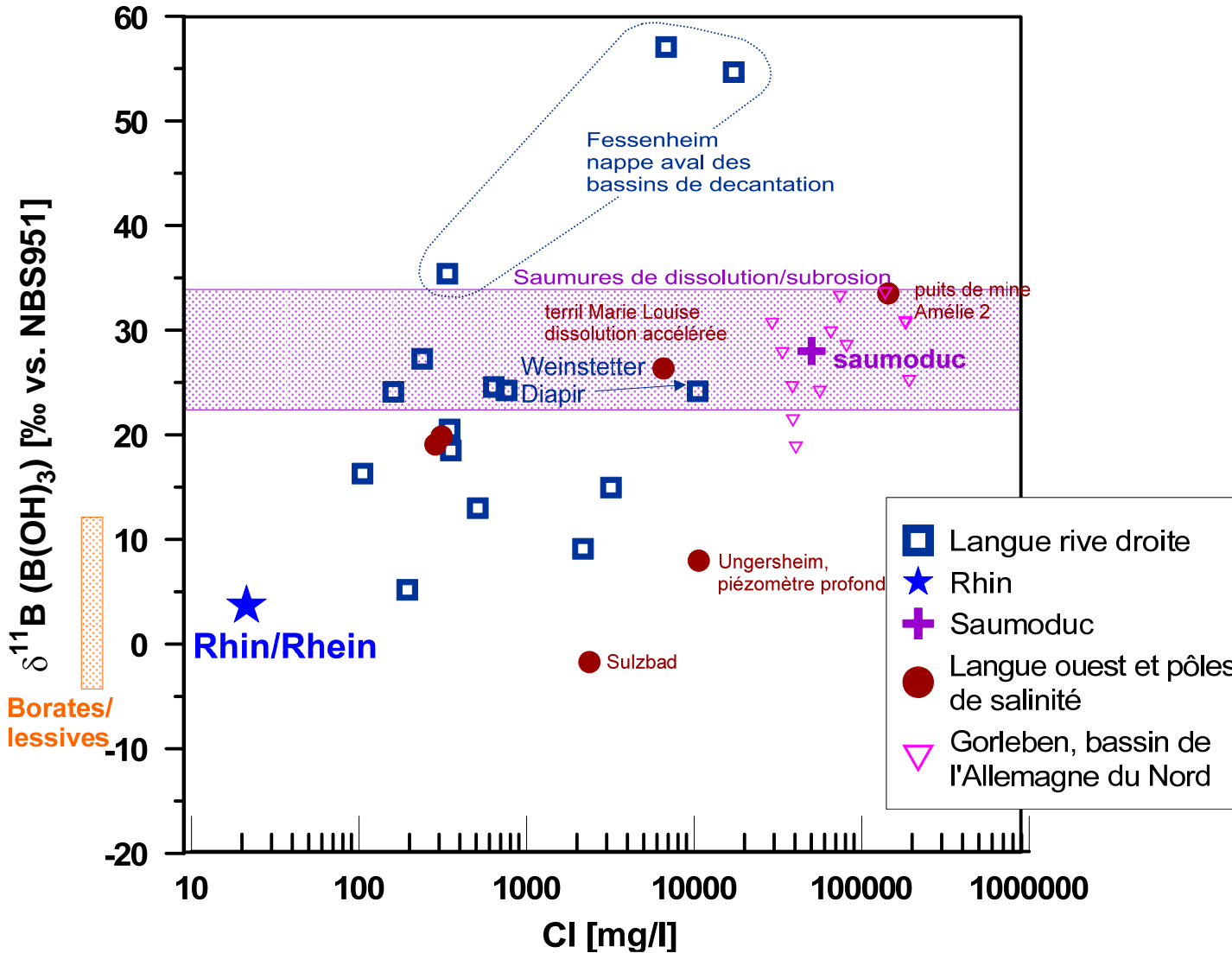


Illustration 27 : isotopes du bore vs. concentrations en Cl pour les nouveaux piézomètres de la langue ouest, les eaux salines de référence et des eaux de la langue rive droite (Kloppmann *et al.*, 2001a, 2009), comparaison avec les saumures de dissolution de sel permien dans le bassin de l'Allemagne du nord (Kloppmann *et al.*, 2001b)

4.3.3. Les isotopes des sulfates ($\delta^{34}\text{S}$ et $\delta^{18}\text{O}$)

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

- oxydation des sulfures et de soufre organique ;
- réduction bactérienne ;
- précipitation de minéraux sulfatés ;
- dissolution d'évaporites (gypse ou anhydrite) ;
- contribution des pluies impactées par la pollution de l'air en SO_x ;
- contribution des fertilisants minéraux.

Comme les teneurs isotopiques des séries évaporitiques varient en fonction de l'âge de la formation, on peut obtenir des informations sur le type et l'âge de sulfates avec lesquels l'eau a été en contact (Claypool *et al.*, 1980, Pearson *et al.*, 1991). On observe également, au sein des gisements évaporitiques, des contrastes des signatures importants qui peuvent être liés aux conditions de dépôt (évaporation progressive, réduction des sulfates avant précipitation, recyclage de sels plus anciens). Ces contrastes peuvent être exploités pour la distinction de mécanismes de salinisation des nappes (érosion ou subsidence naturelle des sels vs. vecteurs anthropiques) dans la mesure où la signature spécifique des gypses et anhydrites contenus dans les couches potassiques devrait être conservée lors de l'extraction et du dépôt des résidus. Ceci est vrai dans la mesure où les sulfates sont relativement peu solubles et que la dissolution partielle ne modifie pas la signature isotopique.

Otero et Soler (2002) ont appliqué la signature isotopique des sulfates dans le cadre d'une étude sur le Bassin Potassique de Llobregat (Nord-Est de l'Espagne, voir chapitre 3) qui présente de nombreuses similitudes avec le Bassin Potassique Alsacien (âge tertiaire, recyclage potentiel de sels permo-triasiques, impact des terrils, incertitude sur l'origine anthropique ou naturelle de la salinité des eaux souterraines). Le contraste isotopique entre les différentes unités évaporitiques est significatif ($\delta^{34}\text{S}$ +18 ‰ à +22 ‰ pour la série contenant la potasse, +10 à +14 ‰ pour les séries évaporitiques sus-jacentes, proche de 0 ‰ pour les fertilisants). La plupart des eaux salines avec une origine naturelle avérée montre la signature de ces séries supérieures hors potasse. En combinant le $\delta^{34}\text{S}$ avec des rapports cationiques (Na/K), une discrimination des sources anthropiques (exhaures, terrils) directement liées à la potasse et des sources naturelles (érosion des halites en contact avec les nappes) est possible pour le bassin de Llobregat (Soler *et al.*, 2002). Le pouvoir discriminant de la signature des sulfates devrait s'accroître en combinant $\delta^{18}\text{O}$ et $\delta^{34}\text{S}$, les deux étant bien différenciés dans le sous-bassin Potassique du bassin de l'Ebre (Cendón *et al.*, 2003).

Les évaporites du voisinage du gisement potassique ont une composition isotopique clairement différente de la composition de l'océan à l'époque de leur formation (21 ± 1 ‰ pour le $\delta^{34}\text{S}$ et $14,5 \pm 1$ ‰ pour le $\delta^{18}\text{O}$, Claypool *et al.*, 1980) (Fontes *et al.*, 1991; Cendón *et al.*, 2008; Illustration 28). Les évaporites du gisement de potasse *sensu stricto* (Sel IV, horizons Ci et Mi) se situent dans un domaine assez restreint dans le diagramme $\delta^{34}\text{S}$ vs. $\delta^{18}\text{O}$. Les évaporites sous-jacentes au gisement (Sel I-III, horizons inférieurs du Sel IV) se montrent enrichies en ^{34}S (valeurs de $\delta^{34}\text{S}$ > +16 ‰). Ces échantillons ont été prélevés sur des forages dans les diapirs de Weinstetten et de Rustenhardt (Sel I-III, Fontes *et al.*, 1991) et du forage Max (Sel IV, horizons S, S1, S2, Cendón *et*

al., 2008). Fontes *et al.* (1991) ont également déterminé les signatures des évaporites sus-jacents au gisement dans le sud du bassin (marnes au sel du Sel V).

Ces évaporites sus- et sous-jacents aux couches potassiques occupent des domaines distincts dans le diagramme $\delta^{34}\text{S}$ vs. $\delta^{18}\text{O}$ qui se superposent néanmoins entre eux et avec celui de la potasse dans une zone restreinte autour de $\delta^{34}\text{S} = +12 \text{ ‰}$ et de $\delta^{18}\text{O} = +16 \text{ ‰}$ (Illustration 28).

La composition des évaporites reflète l'historique complexe des sels de potasse avec dissolution/reprécipitation de sels triasiques ou permien antérieurs, réduction de sulfates et d'effets diagénétiques après sédimentation (Blanc-Valleron, 1991, Fontes *et al.* 1991, Cendón *et al.*, 2008).

La saumure du saumoduc se situe dans le domaine du gisement potassique ce qui démontre la conservation de la signature potassique à travers les différentes étapes de l'extraction/traitement/déposition/dissolution des terrils. Les eaux du Weinstetter Diapir (RO80/11 B4) et d'Oberriemsingen se situent sur la même tendance que les sels des diapirs (Sel I-III, Sel IV sous les horizons de sylvinite). La situation géographique du niveau profond du forage de Salz IX près de Bremgarten est similaire au forage RO80/11 B4, sur l'axe du diapir de Weinstetten. Dans le diagramme $\delta^{34}\text{S}$ vs. $\delta^{18}\text{O}$, il montre une signature type "salifère inférieur-moyen" alors que le niveau intermédiaire du même multi-piezomètre se situe sur la droite de mélange avec les saumures type saumoduc. Dans les 4 cas, les datations ^{14}C ont mis en évidence une composante ancienne et le rapport Interreg III (Regierungspräsidium Freiburg, 2008) conclut sur un chimisme géogénique. Pour Oberriemsingen, les salinités restent inférieures à 100 mg/L en Cl mais l'origine des sulfates pourrait être géogénique.

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

En conclusion, les isotopes stables des sulfates pourraient aider, utilisés conjointement avec d'autres traceurs, à l'identification du pôle "géogénique". Les couches de potasse se caractérisent par des signatures spécifiques qui sont conservées lors des transformations de la potasse et lors du dépôt des résidus. Une identification n'est possible que sous deux conditions :

- que les signatures isotopiques ne se situent pas dans la zone de superposition des différentes séries évaporitiques ;
- que les sulfates ne sont pas significativement réduits dans des parties anoxiques de la nappe. Des conditions fortement réductrices n'ont été rencontrées que rarement dans les forages de l'aquifère rhénan. Un critère simple pour identifier les conditions propices à la réduction des sulfates sont les mesures du potentiel d'oxydo-réduction, de l'oxygène dissous et des nitrates dont la présence ne pourrait coïncider avec la réduction de sulfates.

L'ensemble des eaux impactées par la potasse devraient se situer sur la droite de mélange entre les eaux de surface et les saumures type "saumoduc". L'identification du pôle "anthropique" n'est

néanmoins pas sans ambiguïté car la signature du saumoduc se situe justement dans la zone de superposition des signatures du salifère inférieur, moyen et supérieur (potasse et marnes à sel).

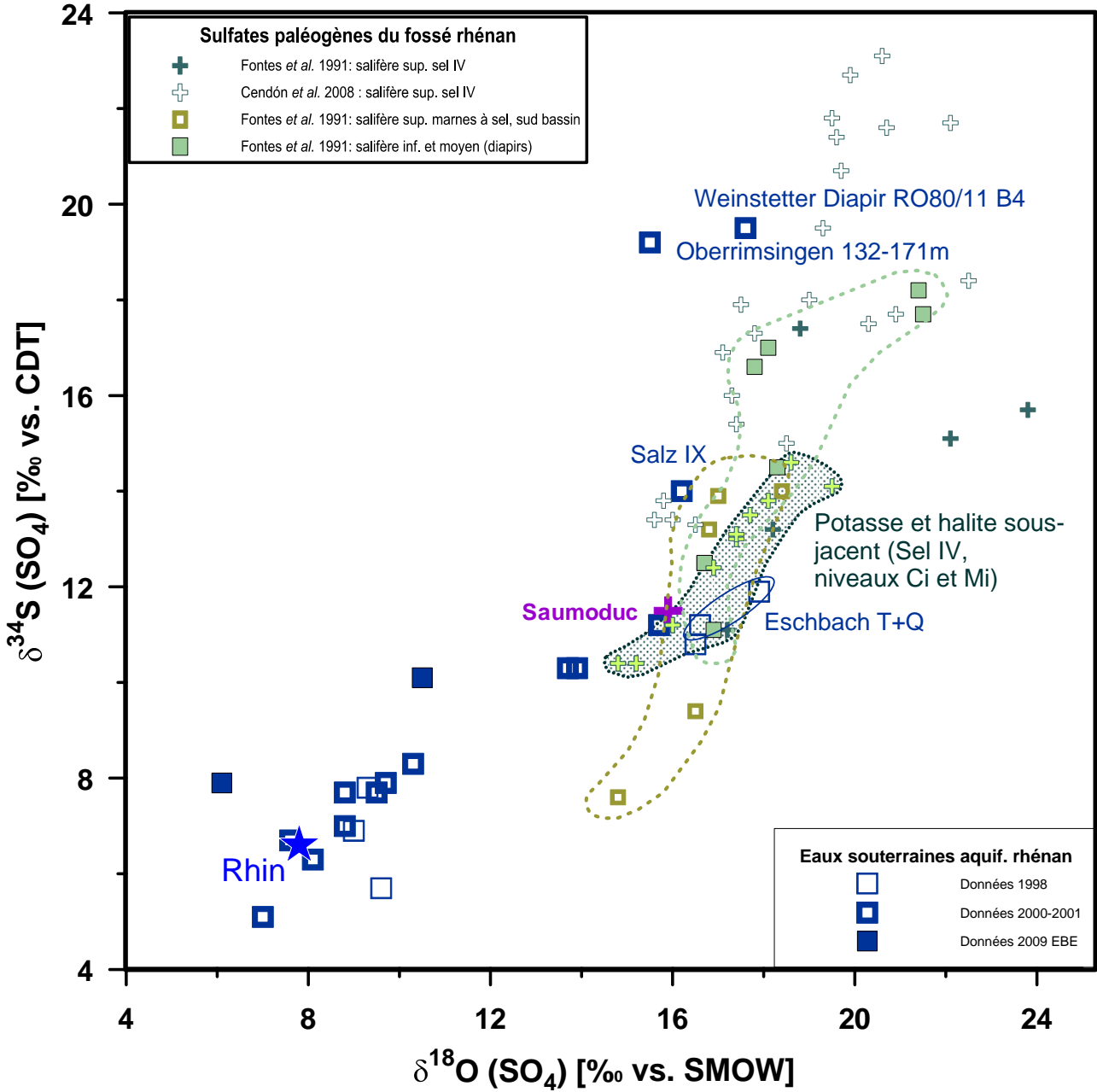


Illustration 28 : composition isotopique des sulfates ($\delta^{34}\text{S}$, $\delta^{18}\text{O}$) dans les évaporites du Bassin Potassique (Fontes *et al.* 1991, Cendón *et al.* 2008) et dans les fluides du bassin (Rhin, eaux souterraines, saumoduc; Kloppmann *et al.*, 1999, 2001, 2009)

4.3.4. Les isotopes du strontium ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$)

Les isotopes du strontium dans les eaux naturelles témoignent essentiellement 1- pour les eaux de surface, des interactions avec les minéraux, du bassin versant (Tricca *et al.*, 1999), 2- pour les eaux souterraines, des caractéristiques de l'aquifère, et 3- des mélanges entre les eaux. Les isotopes du Sr ont été également utilisés pour mettre en évidence certains types de pollution anthropogénique, notamment par les engrais (Widory *et al.*, 2004, Kloppmann *et al.*, 2003). Les isotopes de Sr ne montrent pas de fractionnement isotopique du fait du faible contraste des masses atomiques 86 et 87 mais on ne peut pas pourtant en déduire que ce traceur ait un comportement conservatif.

L'application de cet outil à la langue ouest (Lucas *et al.*, 2010 ; Kloppmann *et al.*, 2009) comparée à la langue rive droite (Kloppmann *et al.*, 2001) a démontré que :

- la signature du saumoduc et des saumures issues de dissolution accélérée est bien homogène entre 0,7090 et 0,7095 (Illustration 29) ;
- elle est similaire à celle des eaux salines du diapir de Weinstetten, *a priori* à dominante naturelle ;
- les deux signatures, anthropique et naturelle, se situent dans le domaine des évaporites de Sel IV (niveau principal de sylvite et halite sous-jacente, Cendón *et al.*, 2008) ;
- la signature isotopique des évaporites n'est très rapidement plus distinguable en profondeur et avec l'éloignement des sources de contamination (terrils) du fait d'interactions avec le matériel de l'aquifère.

Ce dernier point est illustré par l'illustration 30 (Lucas *et al.*, 2010) qui montre que la signature typique des saumures de dissolution n'est observée dans la nappe qu'à proximité immédiate des terrils et s'approche de la signature de la nappe non contaminée très rapidement, aussi bien dans le sens de l'écoulement latéral, dans l'axe de la langue ouest, que verticalement en s'approchant de la base de l'aquifère. Cette évolution n'est pas attribuable à un simple mélange avec la nappe alluviale mais nécessite un apport supplémentaire de Sr par interaction avec l'aquifère. A titre d'exemple, le piézomètre 192PZINF à Ungersheim (Kloppmann *et al.*, 2009) montre une concentration élevée en Sr (12 mg/L). La signature isotopique est néanmoins celle de la majorité des eaux peu salines de l'aquifère rhénan, signe d'une origine du Sr dans l'aquifère même. Cela conforte l'hypothèse d'un échange cationique poussé à l'origine des concentrations en cations bivalents élevées.

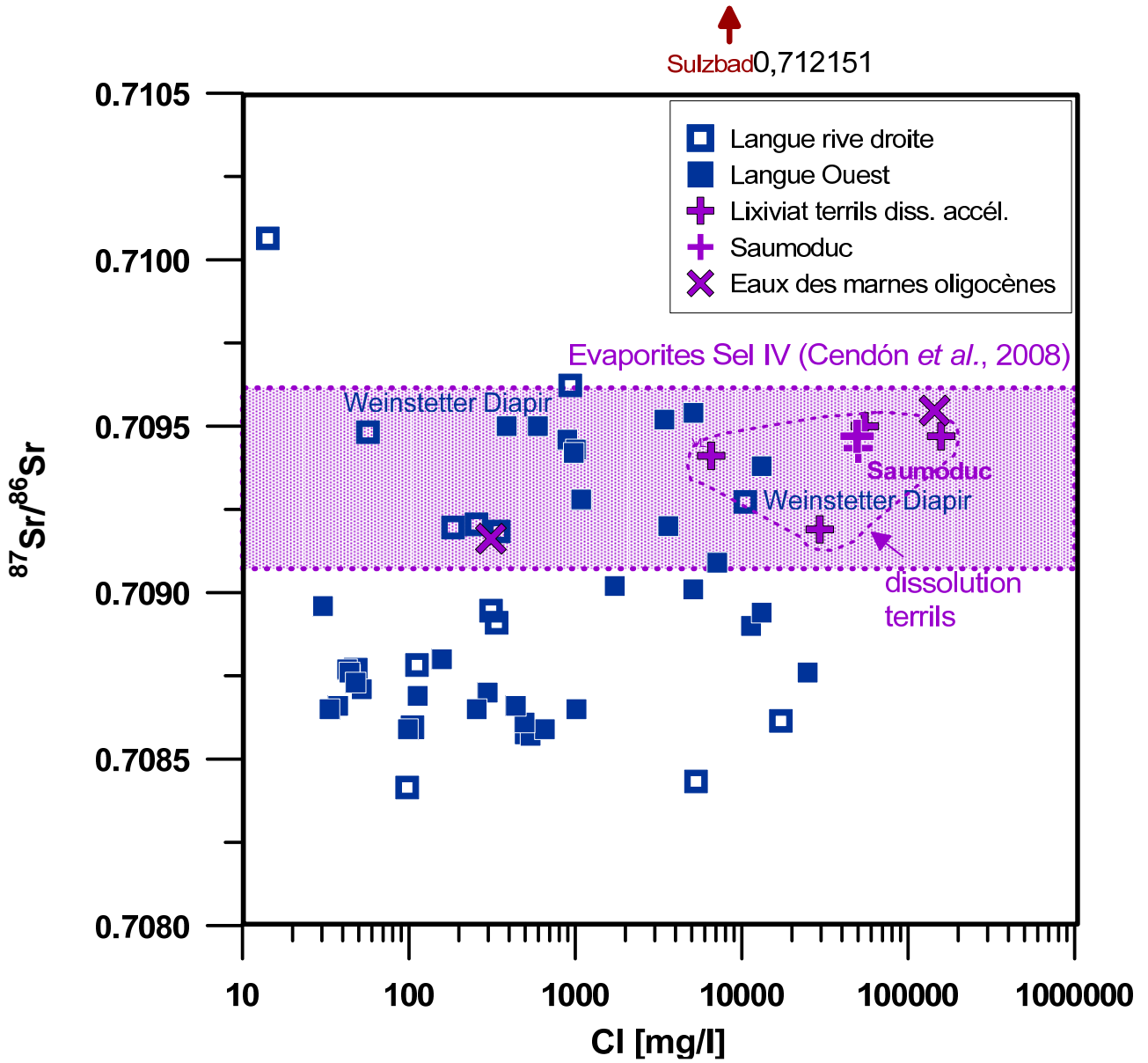


Illustration 29 : isotopes du strontium vs. concentrations en Cl pour la langue ouest (Lucas et al., 2010, Kloppmann et al., 2009) et pour la langue rive droite (Kloppmann et al., 2001a)

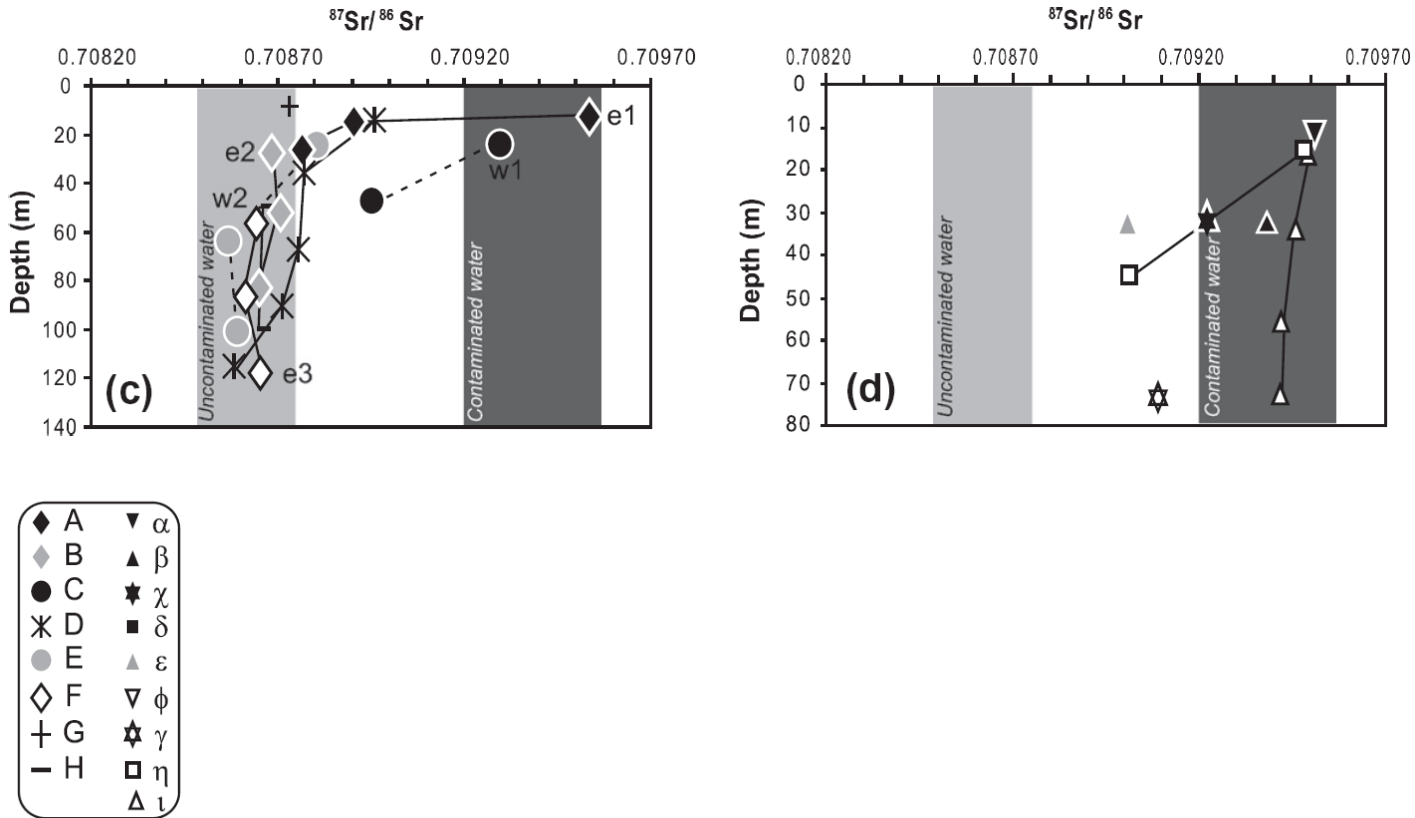


Illustration 30 : rapports isotopiques du strontium en fonction de la profondeur pour la langue ouest (Lucas et al., 2010)

4.3.5. Autres

a) Les isotopes du lithium ($\delta^7\text{Li}$)

Dans le contexte du fossé rhénan, les isotopes du Li n'ont été testés que sur des fluides profonds, en provenance du forage géothermique GPK2 de Soultz (Millot et Négrel, 2007, Sanjuan *et al.*, 2010). Ces études concluent sur l'utilité des isotopes du Li comme géothermomètre (le fractionnement isotopique entre la roche et l'eau est dépendant de la température des interactions), et sur l'importance des interactions avec les sédiments triasiques bien que ces saumures aient été rencontrées dans le socle.

Dans le cadre de notre problématique de salure dans l'aquifère alluvial, les effets de température jouent un rôle négligeable. On peut, par contre, s'attendre à observer un fractionnement isotopique important, dû à des échanges cationiques partiels du Li sur des argiles. Il est en effet probable que le Li se comporte de façon similaire au Na, c'est à dire s'échange contre des cations bivalents sur la fraction argileuse de l'aquifère.

L'utilisation des isotopes du Li pourrait donc confirmer l'échange cationique comme mécanisme d'importance majeur dans l'aquifère rhéan. La signature particulière lors de la dissolution des évaporites, par contre, ne devrait pas se conserver si une fraction significative du Li est échangée contre Ca^{2+} et Mg^{2+} . Comme le bore, le Li pourrait se révéler un traceur intéressant des saumures de traitement de la potasse infiltrées par les bassins de décantation.

b) Les isotopes de l'uranium

Durand *et al.*, 2005 mettent en évidence une signature spécifique des eaux souterraines profondes (Buntsandstein) dans le fossé rhéan avec des rapports $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ élevées, contrairement aux eaux des alluvions peu profondes. Les signatures des rivières en Alsace témoignent d'une contribution variable des eaux souterraines de différentes profondeurs. Les isotopes de l'uranium ont été utilisés comme traceurs de la salure dans le cadre de l'étude de Lucas *et al.* (2010) sur la langue ouest. Les saumures de dissolution accélérée sont très enrichies en ^{234}U avec des rapports $^{234}\text{U}/^{238}\text{U} > 3$, fait rarement observé dans des eaux naturelles. Cette signature particulière n'est pas conservée dans la nappe, même en aval immédiat des terrils, où les valeurs $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ ne sont que légèrement plus élevées que la nappe non saline. Outre les mélanges entre eaux salines et la nappe non contaminée, des pertes en uranium sont attribuées aux échanges cationiques et la diminution des rapports $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ à la dissolution de minéraux proches de l'équilibre séculaire ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}=1$).

Les isotopes de l'uranium constituent donc un traceur non conservatif dont le comportement dans la nappe rhénane reste à investiguer dans ses détails.

4.4. INDICATEURS DU TEMPS DE RESIDENCE (RADIOISOTOPES ET AUTRES)

4.4.1. Indicateurs des temps de résidences longs (>1000 ans), ^{14}C , isotopes de l'eau ($\delta^{18}\text{O}$ et $\delta^2\text{H}$)...

Nous pouvons, *a priori*, partir de l'hypothèse que, si des saumures d'origine géogénique existent dans le système aquifère, ils auraient participé relativement peu à la dynamique de la nappe alluviale. Dans le cas contraire, l'eau de nappe constamment renouvelée en contact avec les diapirs aurait rapidement érodé et évacué les sels solubles, les interactions avec le sel ayant une cinétique rapide. Des saumures naturelles existeraient donc plutôt dans des zones de faible perméabilité et des endroits confinés de la nappe, probablement proche des diapirs et, sous l'effet de densité, au fond de l'aquifère. Des saumures de ce type ont été observées dans le voisinage des diapirs de l'Allemagne du Nord (Kloppmann *et al.*, 2001b). Cette dynamique lente rend intéressant l'utilisation du radio-isotope ^{14}C , fréquemment employé pour la datation des eaux ayant des temps de résidence de l'ordre de milliers voir de dizaines de milliers d'années.

Dans le cas de la nappe rhénane, la datation radiocarbone a mis en évidence des zones dans l'aquifère qui contiennent une composante de recharge ancienne avec un temps de résidence supérieur à 10 000 ans. On serait donc en présence d'eaux qui ont été rechargées à la fin du Pléistocène, lors de la dernière glaciation et sous un climat significativement plus froid que l'actuel.

Les isotopes stables de l'eau ($\delta^{18}\text{O}$ ou le $\delta^2\text{H}$) sont un indicateur de paléo-températures très sensible, il paraît alors pertinent de les associer à la datation au radiocarbone (voir chapitre 4.3.1).

L'illustration 31 montre les activités ^{14}C ($A^{14}\text{C}$, en pourcentage de carbone moderne, pmc) mesurées lors des études de la nappe d'Alsace (Göppel et Eichinger, 1997, Eichinger et Bauer, 1999, Kloppmann, 2000, Kloppmann *et al.*, 2001a, Bauer *et al.*, 2005, Kloppmann *et al.* 2009) en fonction du $\delta^{18}\text{O}$ mesuré dans ces eaux. Le diagramme $A^{14}\text{C}$ vs. $\delta^{18}\text{O}$ met en évidence un groupement distinct des eaux souterraines dominées par la recharge locale ($\delta^{18}\text{O}$ de -8 ‰, $A^{14}\text{C}$ de 90 pmc) et qui se mélangent d'une part avec les eaux de filtrat de rive (-10,5 ‰, 90-110 pmc), et, d'autre part, avec une composante pléistocène (<-11 ‰, <10 pmc). A l'exception du site d'Oberriemsingen, l'ensemble de ces eaux contient des teneurs en tritium mesurables, ce qui est en faveur de l'hypothèse d'un mélange entre une composante ancienne avec un temps de résidence de quelques milliers d'années et une composante jeune. Bauer *et al.* (2005) considèrent des eaux avec des activités >65 pmc comme récentes ; des eaux dans la gamme d'environ 35 à 65 pmc contiendraient une composante ancienne avec des temps de résidence supérieurs à 10 000 ans. Ceci expliquerait également la tendance d'appauvrissement de ces eaux en ^{18}O du fait des paléo-températures de recharge inférieures aux températures actuelles (pour la composante pléistocène).

L'illustration 31 permet également d'apprécier la salinité de ces groupes d'eau. Des concentrations >250 g/L sont essentiellement observées dans deux groupes, le groupe de recharge actuelle (*via* précipitations et écoulement) et le groupe intermédiaire ($A^{14}\text{C}$ de 30 à 60 pmc) entre recharge actuelle et recharge pléistocène. Ces eaux mixtes proviennent essentiellement des parties profondes de la nappe dans le périmètre du diapir de Heitersheim et leur salinité est en toute probabilité, au moins en partie, géogénique. Une saumure récente, avec une activité de ^{14}C et une teneur de tritium (voir chapitre 4.4.2) élevée aurait, par contre, plutôt une origine anthropique.

L'utilisation de cet indicateur indirect de la source de salinité a pourtant ses limites pour les eaux de salinité faible à modérée : une petite quantité de saumure très concentrée suffit en effet pour augmenter la salinité, sans pour autant impacter l'activité ^{14}C même si cette saumure est ancienne. Nous pouvons, par contre, l'utiliser pour identifier une composante géogénique dans des eaux à forte salinité et donc mettre en évidence ce type de saumures dans des secteurs où elles sont soupçonnées de contribuer à la salinisation. Ceci est le cas en amont des puits EBE dans la langue ouest (Kloppmann *et al.*, 2009). Les deux échantillons d'Ungersheim montrent des activités ^{14}C contrastées, de 99 pmc pour le piézomètre supérieur et 71 pmc pour le piézomètre inférieur. Le prélèvement profond se situe, par son activité ^{14}C et son $\delta^{18}\text{O}$ à la limite supérieure des eaux de mélange qui pourraient contenir une composante ancienne (>10 000 ans). La conductivité de cette eau montre bien qu'il s'agit d'un mélange et pas de la saumure concentrée rencontrée lors du forage et documentée par la diagraphie. La forte proportion en eau douce et jeune (dilution d'un facteur 3 au moins) explique les teneurs en tritium, en CFCs (voir chapitre 4.4.2) et l'activité ^{14}C relativement élevée. Il n'est pas exclu que la saumure d'origine soit plus ancienne mais il serait nécessaire d'obtenir un échantillon plus représentatif, avec une salinité plus élevée, pour asseoir cette hypothèse. On pourrait en effet observer, pour un piézomètre donné, des salinités différentes selon l'endroit et la durée de prélèvement correspondant à des taux de mélange variables entre saumure et eaux douces. Si dans ce cas, une corrélation inverse entre $A^{14}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$ et la salinité existe, on peut conclure sur une saumure ancienne comme source de salinité.

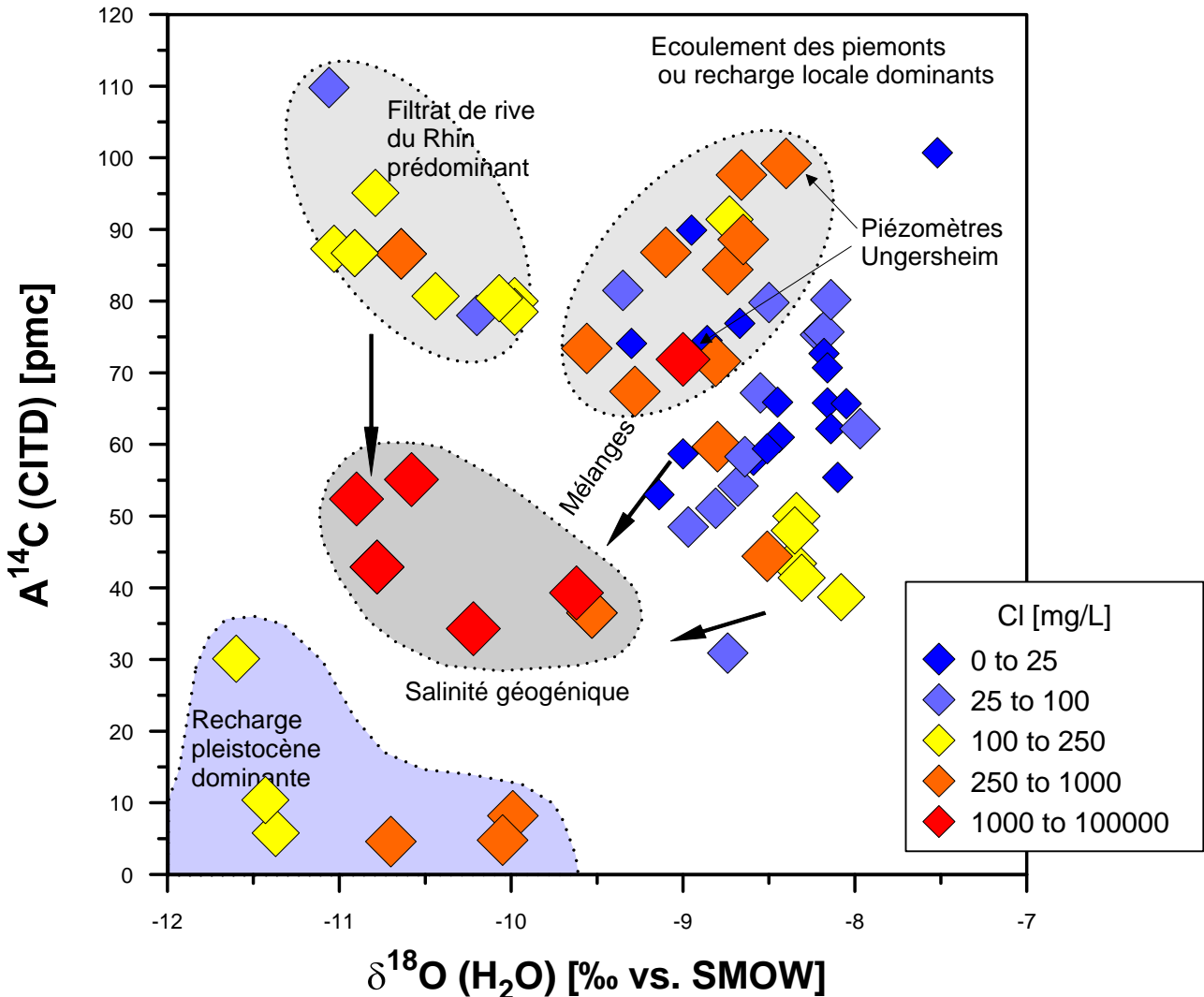


Illustration 31 : activités ^{14}C vs. $\delta^{18}\text{O}$ de l'eau pour la nappe rhénane

4.4.2. Indicateurs de temps de résidence courts (<60 ans), CFCs, SF_6 , ^3H , ^{85}Kr ...

Les traceurs d'eaux "jeunes" avec des temps de résidence entre l'actuel et environ 60 ans (tritium, ^{85}Kr , CFCs et SF_6) ont pour point commun leur origine anthropique. Le tritium et le ^{85}Kr sont des isotopes radioactifs alors que les CFCs et les SF_6 sont des traceurs gazeux chimiques (IAEA, 2006).

Le tritium a été introduit dans l'atmosphère, de façon globale et en grande quantité, lors des essais thermonucléaires en surface des années 1950 à 1970. Ce "peak" de tritium constitue en effet un essai de traçage hydrogéologique involontaire à l'échelle planétaire. Il a permis de nombreuses études sur la dynamique de la recharge à travers la zone non saturée et sur les vitesses des flux dans les nappes. Compte tenu de son temps de demi-vie de 12,3 ans et vu sa faible production

par les centrales nucléaires, l'utilisation du tritium est devenu difficile. Les valeurs atmosphériques se rapprochent des valeurs naturelles et les contrastes entre eaux actuelles, récentes et plus anciennes deviennent moins marquants. Le tritium reste le seul traceur de datation dans cette gamme d'âges dont le comportement se rapproche de celui de l'eau dont il est constituant. Seul, il est actuellement utilisé de façon plutôt semi-quantitative pour définir des gammes d'âge ou identifier l'existence d'une composante jeune. Sa combinaison avec l'hélium-3 permet, en revanche, la datation précise d'eaux qui ont quelques années de résidence dans l'aquifère. Mais cette méthode se heurte à des complexités d'échantillonnage et d'analyse.

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

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

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

Nous disposons de nombreuses analyses de tritium dans la nappe rhénane (Kloppmann *et al.*, 1999, Eichinger & Bauer, 1999, Regierungspräsidium Freiburg, 2002, Bauer *et al.*, 2005). La répartition, en 1998-2000, des teneurs en ^3H avec la profondeur (Illustration 32) démontre une forte dynamique verticale dans la nappe avec des eaux récentes atteignant les 140 m. Des eaux exemptes de tritium constituent une minorité. Cette figure illustre aussi la répartition de la salinité avec la profondeur avec une prédominance des eaux très salines à la base de l'aquifère. Parmi ces eaux salines (>1 g/L) et profondes se dessine une répartition des âges entre des eaux récentes et des eaux contenant une composante >50 ans. La combinaison avec le ^{14}C permet de confirmer l'existence d'eaux avec une salinité à prédominance géogénique, même si le mélange d'un faible volume de saumures modernes et très concentrées avec une eau ancienne ne peut être exclu pour aucun des points sur la base seule de deux traceurs de temps de résidence.

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

La combinaison d'outils de datation, si elle est appliquée à des secteurs à problème et sur un nombre de points plus important, balayant différentes profondeurs et distances aux sources

potentielles de salure, peut permettre une meilleure compréhension du champ des flux locaux. On devrait pouvoir évaluer les échanges entre la surface, les eaux souterraines participant à la dynamique de la nappe alluviale et, éventuellement, des eaux anciennes (salines ou non) conservées dans des secteurs confinés de l'aquifère.

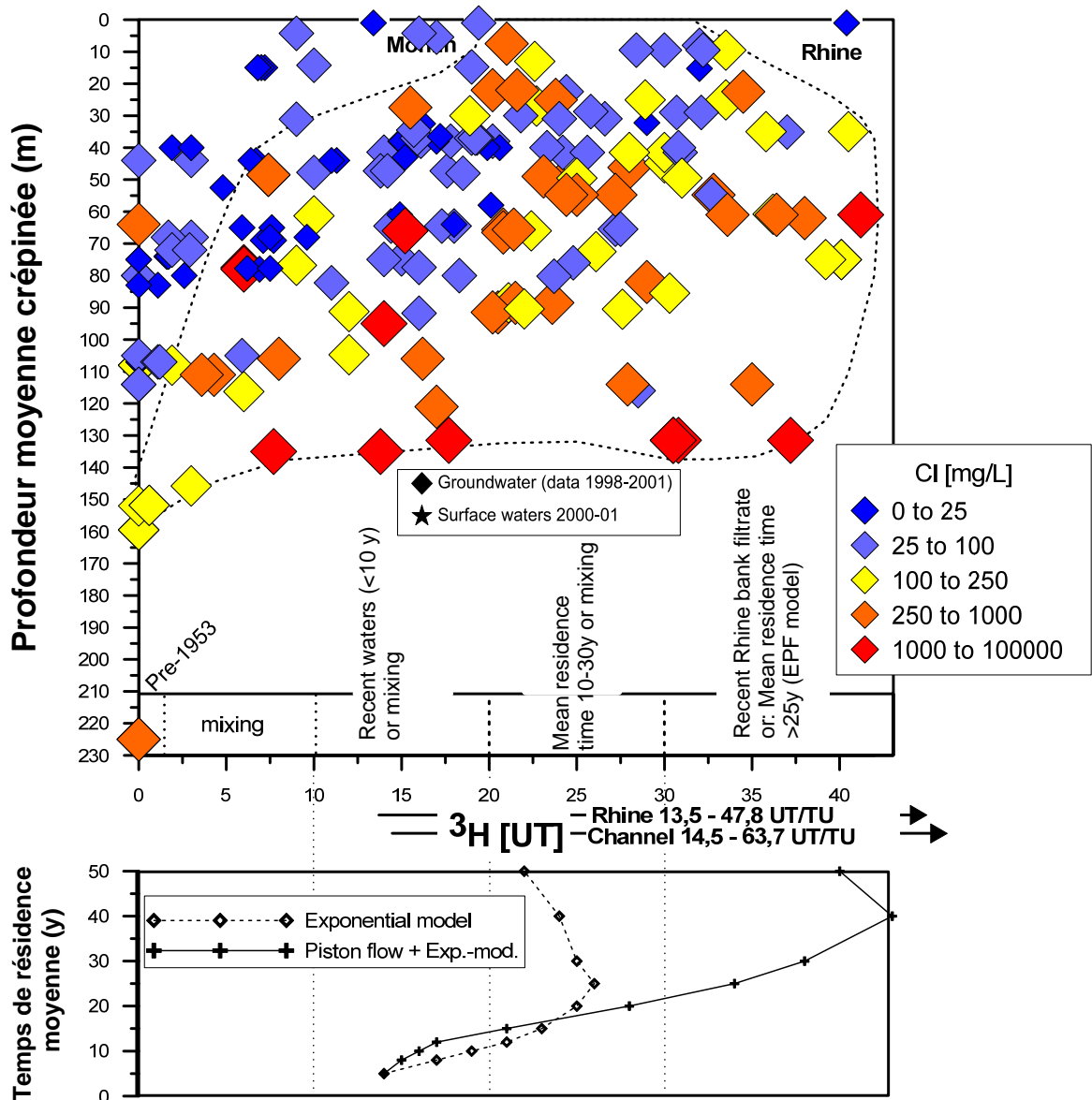


Illustration 32 : tritium vs. profondeur

5. Conclusions et proposition d'une stratégie d'étude géochimique de la salure en Alsace

5.1. CONCLUSIONS SUR LE POTENTIEL ET LES LIMITES DES OUTILS GEOCHIMIQUES ET ISOTOPIQUES DANS LE CADRE DU BASSIN POTASSIQUE

Nous ne disposons, dans l'état actuel des connaissances, d'aucun traceur géochimique et isotopique capable à lui seul de différencier les nombreuses sources et vecteurs de salure dans la nappe rhénane. Diverses combinaisons de traceurs ont été testées dans le cadre d'études de la salinisation, principalement sur la langue rive droite (projets INTERREG II et III) et sur la langue ouest. Grâce à ces études, combinées avec des investigations géophysiques et des modèles hydrodynamiques, nous disposons maintenant de connaissances assez précises sur les processus qui se déroulent en aval des sources de contamination, et qui déterminent le chimisme des eaux souterraines.

Certains traceurs ont démontré leur pouvoir de discriminer des sources et des vecteurs distincts au sein d'une langue de sel. La distinction entre la subrosion naturelle des diapirs de sel et l'érosion des terrils et les saumures qui se sont infiltrées par les bassins de stockage reste le défi majeur sur le plan de la gestion de la ressource. Parmi les plus prometteurs, nous citons les isotopes des sulfates ($\delta^{34}\text{S}$ et $\delta^{18}\text{O}$) qui paraissent suffisamment contrastés au sein des dépôts salifères pour marquer les couches de potasse exploitées et pour distinguer les résidus de l'exploitation des sels des diapirs pénétrant l'aquifère (voir aussi l'exemple du Bassin Potassique de Llobregat, Espagne, Otero et Soler, 2002). Les isotopes du bore semblent un bon marqueur des saumures des bassins de décantation de l'île de Fessenheim. Les outils pour estimer les temps de résidence de l'eau ont été utilisés avec succès pour identifier des zones de préservation de saumures anciennes, notamment dans le périmètre du diapir de Weinstetten. La détection d'eaux jeunes jusqu'à la base de l'aquifère témoigne d'une forte dynamique verticale dans la nappe, probablement accentuée par des effets de flux densitaire sur l'influence de la salinisation en surface (bassins, terrils). Le tableau suivant (Illustration 33) résume les processus mis en évidence par les différents traceurs ainsi que leur potentiel de discriminer différentes sources et vecteurs de salinités dans le Bassin Potassique.

Illustration 33 : outils géochimiques, processus mis en évidence, potentiels et limites de leur utilisation dans le contexte de la salure du Bassin Potassique

Outils	Processus	Potentiel de discrimination de sources/vecteurs
Cations majeurs (Na, K, Ca, Mg)	Mélange saumures-eaux douces ; Dissolution halogénures, carbonates, sulfates, silicates. Echanges sur argiles.	Superposition partielle des signatures des sources (Saumoduc, terrils, diapirs...) et altération des signatures par interaction avec l'aquifère. Hétérogénéité des matériaux dans les terrils.
Bromures-Cl	Mélanges conservatifs saumures-eaux douces, peu sensibles aux interactions eau-roche. Dissolution évaporites.	Rapports Cl/Br spécifiques pour la potasse. Langue rive gauche : superposition des sources. Différentiation langues rive gauche et ouest → mécanisme ?
Bore-Cl	Mélanges saumures-eaux douces. Dissolution évaporites, silicates (haute T) Sorption sur argiles. Eaux usées.	Bonne différenciation diapirs-saumures des bassins de stockage pour langue rive gauche. Sorption de B dans langue ouest ?
Sr et isotopes Sr	Mélanges non conservatifs. Dissolution évaporites, carbonates, sulfates, silicates. Echanges cationiques.	Signature similaire pour diapirs et saumures anthropogéniques. Forte altération du signal dans la nappe (dissolution carbonates, échanges cationiques) → peu sensible.
Isotopes du B	Mélanges conservatifs sauf sorption préférentiel 10B sur argiles, Dissolution évaporites, pollution agricole et urbaine	Signature très marquée des saumures des bassins de décantation/stockage. Altération potentiel du signal dans la nappe → à approfondir.
Isotopes des sulfates ($\delta^{34}\text{S}$ et $\delta^{18}\text{O}$)	Dissolution sulfates, mélanges conservatifs dans milieu oxygéné, oxydation sulfures, pollution atmosphérique, réduction des sulfates.	Signature spécifique des couches de potasse, des évaporites sous- et sus-jacents → potentiel de distinction diapirs-terrils.
Isotopes de l'Uranium	Interactions eau-roche (durée, lithologie), mélanges.	Saumures de dissolution des terrils très marquées par forts rapports $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ mais à faibles concentrations, signature pas conservée dans la nappe.
^{14}C	CO_2 du sol, décroissance radioactive, interaction avec carbonates, matière organique.	Identification des saumures anciennes géogéniques. Plus difficile d'identifier les mélanges de ces saumures avec des eaux jeunes et peu salées.
^3H ,	Production anthropogénique (centrales, essais thermonucléaires) et naturelle, décroissance radioactive.	Traceur parfait de l'eau, identification des eaux <50 ans mais signal des essais thermonucléaires proche des valeurs naturelles à combiner avec ^3He , CFCs SF6
SF ₆ , CFCs	Production anthropogénique, mise en solution dans la zone non saturée, dégradation potentielle des CFCs en milieu réducteur.	Datation des eaux récentes, identification des saumures de dissolution des terrils à fort potentiel, nécessité de tester la pertinence en conditions hypersalines.

5.2. STRATEGIE D'ETUDES COMPLEMENTAIRES

Il paraît indispensable de croiser toutes les informations d'études hydrogéochimiques, hydrogéologiques et géophysiques, y compris les résultats de modélisation, afin d'arriver à restreindre les hypothèses sur l'origine de la salinité en aval des terrils. Plusieurs pistes peuvent être suivies dans des études à différentes échelles (locales en aval des sources de salinité, limitées à une langue de sel, à régionale) :

- compilation complète des données existantes : analyses chimiques (au minimum cations et anions majeurs) et isotopiques ;
- analyse statistique de ces données ;
- réutilisation des échantillons existants pour obtenir une vision plus complète et homogène de l'hydrochimie de la nappe ;
- obtention d'échantillons témoins des différentes sources de contamination, tant qu'elles sont encore accessibles (terrils notamment) et caractérisation de leurs signatures ;
- études ciblées sur certains secteurs à problème avec un jeu de paramètres spécifiquement choisi (exemple : nappe amont des puits EBE).

5.2.1. Compilation de données existantes et analyse statistique

Dans le cadre de la présente synthèse, nous avons pu rassembler un jeu de données relativement exhaustif des études publiées menées sur les langues ouest et rive droite ainsi que sur le cadre général des nappes du fossé rhéan jusqu'aux fluides profonds du socle. Il conviendrait de les compléter et les intégrer dans une base de données transfrontalière, structurée avec un contrôle de qualité, exploitable sous forme de SIG et par des moyens d'analyse statistique.

Sur des sous-ensembles homogènes de cette base de données, nous pouvons appliquer des outils d'analyse multi-variables. Ces sous-ensembles doivent présenter une matrice complète avec l'ensemble des paramètres déterminés pour l'ensemble des échantillons, ce qui est un pré-requis pour des analyses multi-variables. Cette approche a été utilisée avec succès afin de distinguer le fond géochimique de la nappe d'Alsace des impacts anthropiques sur la qualité de l'eau (Larpin et Chery, 2003). Leur application sur le problème spécifique de la salure devrait notamment permettre de discerner des groupes d'individus (échantillons, puits...) avec des comportements homogènes. De façon générale, l'analyse multi-variable donne une image synthétique de l'ensemble des données en tenant compte de leur structuration. Dans notre contexte, on préconiserait l'analyse en composantes principales ACP et des méthodes de regroupement telle que la Classification Ascendante Hiérarchique CAH :

- **l'analyse en composantes principales ACP** permettra de réduire l'information contenue dans l'ensemble des variables géochimiques mesurées sur les points d'échantillonnage à un nombre réduit de variables, statistiquement indépendantes ("composantes principales") et ainsi d'analyser la structure de l'information contenue dans ces jeux de données complexes que nous avons rencontrés dans la nappe rhénane ;

- le **regroupement (clustering)** paraît particulièrement adapté au problème de la distinction des sources de salinité. Sur la base de l'ensemble des paramètres, les points de prélèvements seront divisés en « paquets » ou « clusters » homogènes partageant des caractéristiques communes, correspondants à des critères de proximité.

Des méthodes d'analyse multi-variables permettront d'aborder la complexité de la géochimie de la salure en utilisant non pas un ou deux paramètres clefs, approche, comme nous l'avons démontré, illusoire, mais un grand nombre de paramètres géochimiques simultanément.

5.2.2. Acquisition de nouvelles données analytiques sur la nappe sur des échantillons existants

Il existe un certain nombre d'échantillons, obtenus lors des différents suivis de la qualité de la nappe, qui pourraient être analysés ou ré-analysés pour compléter nos connaissances sur la salure, notamment en ce qui concerne la langue Est. Il convient de s'assurer des conditions de prélèvement et de stockage de ces échantillons. Pour une interprétation des rapports ioniques des éléments majeurs, il est nécessaire de disposer de deux conditionnements : flacons en PE, filtrés et non acidifiés pour les anions, flacons en PE, filtrés et acidifiés (acide nitrique suprapur ®) pour les cations. Une conservation des rapports ioniques n'est pas garantie sur des échantillons bruts. Les mesures de terrain (pH, conductivité, température, alcalinité, paramètre non conservé en règle générale) seront nécessaires à une interprétation géochimique.

Si ces conditions sont remplies nous suggérons le choix suivant de paramètres :

- cations majeurs : Na, K, Ca, Mg ;
- anions majeurs : Cl, SO₄, alcalinité (principalement HCO₃ + CO₃), NO₃ ;
- éléments traces : Sr, Li, Br, B ;
- sur une sélection: isotopes des sulfates ($\delta^{34}\text{S}$, $\delta^{18}\text{O}$), isotopes de B, éventuellement isotope de Li.

Il paraît indispensable, pour une interprétation hydrogéochimique, de disposer au moins des éléments majeurs, faute de quoi il est impossible d'effectuer des bilans de masse ainsi que de contrôler la qualité des analyses.

Un projet de complétion de la caractérisation géochimique a été lancé par le Groupe de travail technique de la Commission Interservices de Contrôle des Rejets des MDPAs, sur la base des 120 échantillons prélevés en 2009. Ils seront analysés pour les éléments majeurs, mineurs et traces sélectionnés (lithium, strontium et bore) dans un but d'identification des sources de contamination. Un rapport sera élaboré conjointement par L. Jaillard, le BRGM, l'Université de Strasbourg et le Service géologique du Baden – Wurtemberg.

5.2.3. Meilleure caractérisation des sources de contamination

Il paraît indispensable d'obtenir des échantillons témoins représentatifs et prélevés dans des conditions adéquates des "pôles de contamination", tant qu'ils sont encore accessibles. Il s'agit

notamment des saumures de dissolution accélérée des terrils encore existants ainsi que des solides de ces terrils. On encourt en effet le danger que ces informations ne soient plus accessibles dans quelques mois, alors que la pollution émanant des terrils connaîtra une inertie et une rémanence certaine dans le système (stock de saumures à la base de la nappe) et risque de ne pas être résorbée rapidement. Il s'agirait également de prélever des saumures/eaux salines naturelles dans un périmètre large en dehors de la zone d'influence des terrils (diapir de Heitersheim, eaux thermominérales, eaux de forages adressant les marnes oligocènes...). Ceci a pour but de caractériser des sources de saumures anthropogéniques et naturelles les plus "pures" possibles afin de caractériser leurs signatures géochimiques pour être ensuite capable d'effectuer des calculs de mélange et de bilan de masse.

Prélevés et stockés dans des conditions adéquates, ces échantillons témoins pourraient être analysés postérieurement, au moins pour la plupart des paramètres, et même pour des techniques analytiques émergentes (voir chapitre 5.2.5 ci-dessous).

5.2.4. Etudes spécifiques ciblées

Afin de pouvoir tirer des conclusions plus fermes sur l'origine du panache de salure "Ouest" des prélèvements complémentaires paraissent souhaitables :

- un échantillon, prélevé lors d'un pompage dans le piézomètre profond sur la branche distincte du panache observé à hauteur d'Ungersheim, sujette à des questionnements sur son origine (Chabart, 2003, Kloppmann *et al.*, 2009), accompagné d'une diagraphie de conductivité électrique et prélevé avec un préleveur de fond à la profondeur précise où apparaît la plus forte salinité. Ceci devrait permettre d'obtenir un échantillon plus représentatif de la saumure Ca-Na-Cl ;
- un échantillon en provenance du puits de fixation ou, mieux, plus directement de la dissolution des terrils Alex/Rodolphe afin d'obtenir la signature isotopique et chimique "pure" ;
- des échantillons à plusieurs profondeurs en dessous ou directement en aval du terril Alex-Rodolphe. Ceci aurait pour objectif d'obtenir la répartition de la salinité sur l'épaisseur de la nappe et d'estimer le stock de sel, si possible de la zone non saturée jusqu'à la base de l'aquifère. Les concentrations maximales obtenues dans le contexte immédiat des terrils doivent être comparées avec les concentrations des saumures du Raedersheimer Buhl pour statuer sur leur nature indépendante du lessivage des terrils ;
- un échantillon du point 158 à proximité des nouveaux piézomètres du Raedersheimer Buhl qui montre bien des similitudes chimiques avec la saumure rencontrée dans le piézomètre profond ;
- un nombre restreint d'autres échantillons représentatifs au sein des langues de sel, si possible à différentes profondeurs afin de mieux caractériser la répartition verticale de la salinité et des faciès chimiques.

5.2.5. Projet de recherche complémentaire

Il paraît prometteur de tester certains outils isotopiques, disponibles ou actuellement en cours de développement au BRGM et à l'Université de Strasbourg tel que les isotopes du lithium et du calcium. La difficulté de la distinction de la salinisation anthropique et naturelle par les mêmes sels paléogènes nécessite de regarder en détail les mécanismes de la mise en solution des stériles de l'exploitation de la potasse ainsi que les interactions eau-roche dans l'aquifère alluvial. Il se pourrait que, lors de l'exploitation de la potasse ainsi que lors du stockage et de la dissolution des stériles, apparaissent des signatures chimiques et/ou isotopiques spécifiques qui pourraient marquer ce vecteur de la salinisation (*via* la surface). Des isotopes légers et donc plus sensibles aux fractionnements comme le Li, sont plus prometteurs que des isotopes lourds ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, chapitre 4.3.4). Un exemple pour ce type de signature spécifique à une voie de salinisation est la mesure directe des rapports isotopiques du bore ($\delta^{11}\text{B}$) en amont des bassins de décantation de l'île de Fessenheim (chapitre 4.3.2). Les isotopes du Lithium, avec leur fort contraste de masse de 6/7, pourraient également être sensibles aux processus chimiques spécifiques aux terrils ou au dépôt de saumure. Un modèle de transport réactif pourrait être élaboré pour mieux comprendre les processus de dilution/interactions eau-aquifère et disposer, *in fine*, d'un outil de prédiction et de gestion de la salure.

Un programme de recherche à moyen terme pourrait être élaboré réunissant des acteurs régionaux en recherche, notamment l'Université de Strasbourg, le Service Géologique du Land Bade-Wurtemberg, Hydroisotop et le BRGM. Cette collaboration pourrait notamment porter sur des traceurs nouveaux tels que les isotopes du Li, du Ca, du Mg ainsi que sur les aspects de modélisation couplée flux-transport réactif.

6. Bibliographie

- Alcalá F. J. et Custodio E. (2008) Using the Cl/Br ratio as a tracer to identify the origin of salinity in aquifers in Spain and Portugal. *J. Hydrol.* **359**, 189-207.
- Andersen M. S., Nyvang V., Jakobsen R. et Postma D. (2005) Geochemical processes and solute transport at the seawater/freshwater interface of a sandy aquifer. *Geochim. Cosmochim. Acta* **69**, 3979-3994.
- Appelo C.A.J., Postma D. (2005) *Geochemistry, Groundwater and Pollution*. A.A.Balkema, Leiden, 649.
- Appelo C.A.J., Willemsen, A. Beekman H.E., Griffioen J. (1990) Geochemical calculations and observations on salt water intrusions. II Validation of a geochemical model with laboratory experiments. *J. Hydrol.*, **120**, 225-250.
- Aprona (2007) Indicateurs transfrontaliers pour la protection de la nappe dans le Fossé rhénan supérieur Grenzüberschreitende Indikatoren zum Schutz des Grundwassers im Oberrheingraben. Rapport final INTERREG III, 188pp.
- Aquilina L., Pauwels H., Genter A. Fouillac C. (1997) Water-rock interaction processes in the Triassic sandstone and the granitic basement of the Rhine Graben : Geochemical investigation of a geothermal reservoir. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **61**, 4281-4295.
- Arcos, D., Bruno, J. et Karnland, O., (2003) Geochemical model of the granite-bentonite-groundwater interaction at Äspö HRL (LOT experiment) *Appl. Clay Sci.* **23**, 219-228.
- Babot, Y (1979) Etude de la salure de la nappe phréatique d'Alsace - Simulation sur modèle de la langue salée de Bollwiller (Partie amont : Bollwiller - Munwiller) - Note de synthèse
- Barth S.R. (2000) Stable isotope geochemistry of sediment-hosted groundwater from a Late Paleozoic–Early Mesozoic section in central Europe. *Journal of Hydrology* 235 (2000) 72–87.
- Bauer M., Eichinger L., Elsass Ph., Kloppmann W., Wirsing G. (2005) Isotopic and hydrochemical studies of groundwater flow and salinity in the Southern Upper Rhine Graben. *Geologische Rundschau-International Journal of Earth Sciences*, **94**, 565-579
- Bennetts D.A., Webb J.A., Stone D.J.M., Hill D.M. (2006) Understanding the salinisation process for groundwater in an area of south-eastern Australia, using hydrochemical and isotopic evidence. – *Journal of Hydrology*, **323**, 178-192.
- Bianchini G., Pennisi M., Cioni R., Muti A., Cerbai N., Kloppmann W. (2005) Hydrochemistry of the high-boron groundwaters of the Cornia aquifer (Tuscany, Italy) *Geothermics*, **34**, 297-319

- Bjerg P.L., Christensen T.H. (1993) A field experiment on cation exchange-affected multicomponent solute transport in a sandy aquifer. – *Journal of Contaminant Hydrology*, **12**, 269-290
- Blanc-Valleron (1991) Les formations Paléogènes évaporitiques du Bassin Potassique de Mulhouse et des bassins plus septentrionaux d'Alsace. Document du BRGM n° 204
- Breusse J. J. et Astier J. L. (1961) Etude des diapirs en Alsace et Baden-Wurtemberg par la méthode du rectangle de résistivité. *Geophysical Prospecting* **9**, 444-458.
- BRGM (1996) Suivi de la qualité des eaux souterraines en aval des installations classées situées dans le Haut-Rhin. Rapport R39540, BRGM.
- Briquet A. (1922) Avis sur la cause de la salinité des eaux des puits de la ville d'Ensisheim au point de vue hydro-géologique -12/12/1922.
- Capaccioni B., Didero M., Paletta C. et Didero L. (2005) Saline intrusion and refreshing in a multilayer coastal aquifer in the Catania Plain (Sicily, Southern Italy): dynamics of degradation processes according to the hydrochemical characteristics of groundwaters. *Journal of Hydrology*, **307**, 1-16
- Carpenter A.B. (1978) Origin and chemical evolution of brines in sedimentary basins. *Oklahoma Geological Survey Circular*, **79**, 60-77.
- Cendón D. I., Ayora C., Pueyo J. J. et Taberner C. (2003) The geochemical evolution of the Catalan potash subbasin, South Pyrenean foreland basin (Spain) *Chem. Geol.* **200**, 339-357.
- Cendón D. I., Ayora C., Pueyo J. J., Taberner C. et Blanc-Valleron M. M. (2008) The chemical and hydrological evolution of the Mulhouse potash basin (France): Are "marine" ancient evaporites always representative of synchronous seawater chemistry? *Chem. Geol.* **252**, 109-124.
- Chabart M. (2003) Contrôle et surveillance de la salinité de la nappe phréatique d'Alsace dans le Bassin Potassique et à l'aval (68) - Rapport de synthèse des mesures effectuées en 2002. Rapport RP-52361-FR, BRGM.
- Chabart M. et Elsass P. (1999) Contrôle et surveillance de la salinité de la nappe phréatique d'Alsace - Rapport de synthèse des mesures effectuées en 1998. Rapport BRGM/RR-40663-FR, BRGM.
- Claypool, G.E., Holser, W.T., Kaplan, I.R., Sakai, H., Zak, I. (1980) The age of sulfur and oxygen isotopes in marine sulphates and their mutual interpretation. *Chem. Geol.*, **28**, 199-260.
- Cook, P. G. et Solomon, D. K., 1995 Transport of Atmospheric Trace Gases to the Water Table: Implications for Groundwater Dating with Chlorofluorocarbons and Krypton 85. *Water Resour. Res.* **31**, 263–270.
- Daessle M. (1980) Etude de la salure de la nappe phréatique d'Alsace. Prospection géophysique en aval des bassins de Fessenheim. Rapport de Synthèse. Rapport BRGM/81-SGN-276-ALS, BRGM, Orléans.

- Daessle, M. (1996) Contrôle de surveillance de la salinité de la nappe phréatique d'Alsace. Rapport de synthèse des mesures effectuées en 1995. Rapport BRGM/RR-38899-FR.
- D'Alessandro W., Bellomo S., Parello F., Brusca L. et Longo M. (2008) Survey on fluoride, bromide and chloride contents in public drinking water supplies in Sicily (Italy) *Environ. Monit. Assess.* **145**, 303-313.
- Das N., Juske Horita J., Holland H. D. (1990) Chemistry of fluid inclusions in halite from the Salina Group of the Michigan basin: Implications for Late Silurian seawater and the origin of sedimentary brines. – *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **54**, 319-327.
- Davis S. N., Whittemore D. O. et Fabryka-Martin J. (1998) Uses of chloride/bromide ratios in studies of potable water. *Ground Water* **36**, 338-350.
- De Montety V., Radakovitch O., Vallet-Coulomb C., Blavoux B., Hermitte D. et Valles V. (2008) Origin of groundwater salinity and hydrogeochemical processes in a confined coastal aquifer: Case of the Rhone delta (Southern France) *Appl. Geochem.* **23**, 2337-2349.
- DIR EST (2010) Viabilité hivernale 2010/2011. Dossier de Presse, 17pp, <http://www.dir-est.fr>.
- Dotsika E. et Poutoukis D. (1988) Origine des saumures dans le sel en couche du Bassin Potassique de Mulhouse. Mémoire d D.E.A. National d'Hydrologie, Université de Paris Sud, 93 pp.
- Dreher T. (1993) Die chemische Beschaffenheit der tieferen Grundwasservorkommen im nördlichen Oberrheingraben. Dissertation, Universität Karlsruhe, 138 pp.
- Durand S., Chabaux F., Rihs S., Düringer P. et Elsass P. (2005) U isotope ratios as tracers of groundwater inputs into surface waters: Example of the Upper Rhine hydrosystem. *Chem. Geol.* **220**, 1-19.
- Eichinger L. et Bauer A. (1999) Isotopengehaltsbestimmungen an Grundwässern im Oberrheingraben. Beprobung von tiefen Messstellen. Rapport, LFU/Hydroisotop.
- Elsass P. (2005) Etude géophysique des langues salées du Bassin potassique. Synthèse des travaux 2002-2005. Rapport BRGM/RP-54275-FR.
- Elsass P. (2007) Historique de la pollution saline des MDPAs. Journées d'information La salure de la nappe d'Alsace, le cas du Bassin Potassique 8-9 octobre 2007 Ecomusée d'Alsace, Ungersheim, Note technique SGR/ALS.
- Elsass P., Ellwanger D. et Wirsing G. (1999) INTERREG II - Inventaire de la qualité des eaux souterraines dans la vallée du Rhin supérieur. Etudes géophysiques et piézomètres profonds. Rapport BRGM/RR-40585-FR.
- Fontes J. C., Filly A., Gaudant J. et Düringer P. (1991) Origine continentale des évaporites paléogènes de Haute Alsace : arguments paléocéologiques, sédimentologiques et isotopiques. *Bull. Soc. géol. France* **162**, 725-737.

Fontes J.Ch. et Matray J.M. (1993) Geochemistry and origin of formation brines from the Paris Basin, France. 1. Brines associated with Triassic salts. *Chem. Geol.* **109**, 149-177.

Göppel, M., Eichinger, L. (1997) - Isotopenhydrologische und hydrochemische Untersuchungen im Bereich des Oberrheingrabens. Rapport LFU/Hydroisotop.

Heinz J. et Binder E. (2007) Ergebnisse der Isotopen- und Spurengasuntersuchungen an Grundwässern zwischen Fessenheim und Breisach. Interreg Projekt IIIA. Rapport, Hydroisotop.

IAEA, 2006. IAEA, *Use of Chlorofluorocarbons in Hydrology: A Guidebook*. STI/PUB/1238, IAEA, Vienna (2006) 277pp.

Kloppmann, W. (1997) - INTERREG II Résultats des analyses hydrogéochimiques et isotopiques de la nappe d'Alsace (région de Strasbourg) Rapport BRGM R 39784, 68 pp.

Kloppmann, W. (1999) INTERREG II : Caractéristiques hydrogéochimiques et isotopiques de l'aquifère rhénan. *Rapport BRGM R 40596*, 107 pp.

Kloppmann, W. (2000) INTERREG II. Inventaire de la qualité des eaux souterraines dans la vallée du Rhin Supérieur. Résultats des études sur les couches profondes de l'aquifère : analyses isotopiques. INTERREG II. Bestandsaufnahme der Grundwasserqualität im Oberrheingraben Ergebnisse der Untersuchungen der tiefen Grundwasserbereiche : Isotopenuntersuchungen. *Rap. BRGM RP 50297-FR*, 21 pp.

Kloppmann W., E. Petelet, M. Bauer, S. Durand, Ph. Elsass, A.D. Schmitt, F. Chabaux, G. Wirsing (2001a) – Reconnaissance transfrontalière de l'aquifère profond dans la bande rhénane entre Fessenheim et Breisach. Grenzüberschreitende Erkundung des tiefen rheinnahen Grundwasserleiters zwischen Fessenheim und Breisach. Synthèse des résultats hydrochimiques et isotopiques. Zusammenfassung der hydrochemischen und isotopechemischen Ergebnisse. *Rap. BRGM/RP-51338-FR*, 41 pp.

Kloppmann, W.; Négrel Ph., Casanova J., Klinge H., Schelkes K., Guerrot C. (2001b) Halite dissolution derived brines in the vicinity of a Permian salt dome (N-German Basin) Evidence from boron, strontium, oxygen and hydrogen isotopes. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **65** (22), 4087-4101.

Kloppmann, W., Girard, J.-P., Négrel, Ph. (2002) Exotic stable isotope compositions in saline waters and brines from the crystalline basement. *Chem. Geol.*, **184**, 49-70.

Kloppmann, W. (2003) - Etude isotopique de la pollution azotée de la nappe d'Alsace entre Sierentz et Ottmarsheim. *Rapport BRGM BRGM/RP-52331-FR*, 71 p, 18 fig.

Kloppmann W., Chabart M., Schomburgk S., Elsass P. (2004) Transferts piémont-nappe dans la région de Merxheim (Haut-Rhin) Phase 2 : Etude géochimique et isotopique. Rapport final. Rapport BRGM/RP-53547-FR. Kloppmann, W., Widory, D., Pauwels, H., Schomburgk, S., Graveline, N., Elsass, P. (2005) Inventaire transfrontalier de la qualité des eaux souterraines de la vallée du Rhin supérieur. Etude isotopique (N, B) de l'origine des nitrates. Rapport BRGM/RP-54028-FR, 76 pages, 30 illustrations.

Kloppmann W., Elsass P., Gourcy L. (2009) Reconnaissance de la salure profonde en amont du Syndicat EBE : études géochimiques et isotopiques. Rapport final. Rapport BRGM/RP-57523-FR.

- Kötter W. (1966) Beiträge zur Kenntnis des Kalisalzvorkommens von Buggingen (Baden) Dissertation, TH Stuttgart, 132 pp.
- Krebs G. (1991) Contrôle et surveillance de la salinité de la nappe phréatique dans le Département du Haut-Rhin. Rapport de synthèse des mesures effectuées en 1990. Rapport R32689 ALS 4S91, BRGM SGALS.
- Lang U., Gudera T., Elsass P. et Wirsing G. (2005) Numerical modelling of chloride propagation in the quaternary aquifer of the southern Upper Rhine Graben. *International Journal of Earth Sciences* **94**, 550-564.
- Larpin O. et Chery L. (2003) Contribution à la caractérisation des états de référence géochimique des eaux souterraines. Application de la méthodologie à la nappe du Rhin. Rapport BRGM/RP-52163-Fr, 127 p.
- Lucas Y., Schmitt A. D., Chabaux F., Clément A., Fritz B., Elsass P. et Durand S. (2010) Geochemical tracing and hydrogeochemical modelling of water-rock interactions during salinization of alluvial groundwater (Upper Rhine Valley, France) *Appl. Geochem.* **25**, 1644-1663.
- Miehe J. M. et Richalet G. (2007) Étude de la salure de la nappe d'Alsace par imagerie électrique Positionnement transfrontalier de la nappe salée le long du Rhin entre Fessenheim (Haut-Rhin) et le Nord de Breisach (Allemagne) Rapport intermédiaire. Rapport BRGM/RP-55359-FR, BRGM, Orléans.
- Millot R. et Negrel P. (2007) Multi-isotopic tracing (δ Li-7, δ B-11, Sr-87/Sr-86) and chemical geothermometry: evidence from hydro-geothermal systems in France. *Chem. Geol.* **244**, 664-678.
- Möller P., Geyer S., Salameh E. et Dulski P. (2006) Sources of mineralization and salinization of thermal groundwater of Jordan. *Acta Hydrochimica Et Hydrobiologica* **34**, 86-100.
- Möller P., Rosenthal E., Geyer S. et Flexer A. (2007) Chemical evolution of saline waters in the Jordan-Dead Sea transform and in adjoining areas. *International Journal of Earth Sciences* **96**, 541-566.
- Möller P., Weise S. M., Tesmer M., Dulski P., Pekdeger A., Bayer U. et Magri F. (2008) Salinization of groundwater in the North German Basin: results from conjoint investigation of major, trace element and multi-isotope distribution. *International Journal of Earth Sciences* **97**, 1057-1073.
- Nordstrom D. K., Ball J. W., Donahoe R. J. et Whittermore D. (1989a) Groundwater chemistry and water-rock interactions at Stripa. *Geochim. Cosmochim. Acta* **53**, 1727-1740.
- Norstrom D. K., Lindblom S., Donahoe R. J. et Barton C. C. (1989b) Fluid inclusions in the Stripa granite and their possible influence on the groundwater chemistry. *Geochim. Cosmochim. Acta* **53**, 1741-1755.
- Noyer, M.L., Menjot, A., Elsass, P., Thiery D., Martin J.C. (1998) Modèle de la nappe d'Alsace. Projet de développement 312. Rapport final. Rapport BRGM/RR-40335-FR.

Noyer, M.L., Elsass, P. (2006a) Modélisation de la salure profonde au droit et en aval du Bassin Potassique - Rapport final. BRGM/RP-54389-FR.

Noyer, M.L., Elsass, P. (2006b) Modelling aquifer salinity in the Potash Basin (Alsace) Colloque international - Gestion des grands aquifères - 30 mai-1er juin 2006, Dijon, France.

Oesterle F.-P. (1974) : Radiogenes Strontium in Salzlagerstätten am Beispiel der Oberrheinischen Lagerstätte und der von Neuhoef-Ellers, Ph. D. thesis of the Ruprecht-Karl University of Heidelberg, Germany, 174 p.

Ostendorf D. W., Hinlein E. S., Rotaru C. et DeGroot D. J. (2006) Contamination of groundwater by outdoor highway deicing agent storage. *J. Hydrol.* **326**, 109-121.

Otero N. et Soler A. (2002) Sulphur isotopes as tracers of the influence of potash mining in groundwater salinisation in the Llobregat Basin (NE Spain) *Water Research* **36**, 3989-4000.

Pauwels, H., Fouillac, C., Fouillac, A.M., 1993. Chemistry and isotopes of deep geothermal saline fluids in the Upper Rhine Graben: Origin of compounds and water-rock interactions. *Geochim. Cosmochim. Acta* **57**, 2737-2749.

Pauwels H. (1997) Geochemical results of a single-well hydraulic injection test in an experimental hot dry rock geothermal reservoir, Soultz-sous-Forêts, Alsace, France. *Appl. Geochem.* **12**, 661-673.

Pearson F. J., Balderer J., W., Loosli H. H., Lehmann B. E., Matter A., Peters T., Schmassmann H. et Gautschi A. (1991) Applied isotope hydrology - A case study in Northern Switzerland edited by *Studies in Environmental Sciences*. Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam-London-New York-Tokyo.

Rabiet M., Brissaud F., Seidel J.-L., Pistre S. et Elbaz-Poulichet F. (2005) Deciphering the presence of wastewater in a medium-sized Mediterranean catchment using a multitracer approach. *Appl. Geochem.* **20**, 1587-1596.

Regierungspräsidium Freiburg (2002) Interreg II. Grenzüberschreitende Erkundung des tiefen rheinnahen Grundwasserleiters zwischen Fessenheim und Breisach. Interreg II. Reconnaissance transfrontalière de l'aquifère profond dans la bande rhénane entre Fessenheim et Breisach. Endbericht, 172 pp.

Regierungspräsidium-Freiburg (2008) INTERREG IIIA Werkzeug zur grenzüberschreitenden Bewertung und Prognose der Grundwasserbelastung mit Chlorid zwischen Fessenheim und Burkheim. Endbericht. Outil de gestion transfrontalier de la pollution saline des eaux souterraines entre Fessenheim et Burkheim. Rapport final. Rapport, Regierungspräsidium Freiburg 138 pp.

Région Alsace Ed. (2000): Inventaire 1997 de la qualité des eaux souterraines dans la vallée du Rhin supérieur – Bestandsaufnahme 1997 der Grundwasserqualität im Oberrheingraben; Strasbourg.

Région Alsace Ed. (2005): Inventaire 2003 de la qualité des eaux souterraines dans la vallée du Rhin supérieur – Bestandsaufnahme 2003 der Grundwasserqualität im Oberrheingraben; Strasbourg.

Sanjuan B., Millot R., Dezayes C. et Brach M. (2010) Main characteristics of the deep geothermal brine (5 km) at Soultz-sous-Forets (France) determined using geochemical et tracer test data. *Comptes Rendus Geoscience* **342**, 546-559.

Schmitt A.D. (1999) : Traçage des transferts d'eau dans les aquifères rhéan : approche géochimique. Rapport de DEA sous la direction de F. Chabaux et Ph. Elsass. CGS-ULP, 35p.

Schomburgk S. et Elsass P. (2008) Contrôle et surveillance de la salinité de la nappe phréatique d'Alsace dans le Bassin Potassique et à l'aval (68) Rapport de synthèse des mesures effectuées en 2007. Rapport BRGM/RP-56420-FR BRGM, Orléans.

Schomburgk S., Guignat S. et Viry S. (2008) Suivi de la qualité des eaux souterraines en aval des Installations Classées en Alsace. Bancarisation des analyses 2006. Rapport final Rapport BRGM/RP-56565-FR BRGM, Orléans.

Soler A., Canals A., Goldstein S. L., Otero N., Antich N. et Spangenberg J. (2002) Sulfur and strontium isotope composition of the Llobregat River (NE Spain): Tracers of natural and anthropogenic chemicals in stream waters. *Water Air Soil Pollut.* **136**, 207-224.

Stumm, W. et Morgan, JJ (1996): Aquatic Chemistry, Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters, 3rd ed. John Wiley & Sons, Inc., New York, 1022p

Thunqvist E.-L. (2004) Regional increase of mean chloride concentration in water due to the application of deicing salt. *Sci. Total Environ.* **325**, 29-37.

Tricca A., Stille P., Steinmann M., Kiefel B., Samuel J. et Eikenberg J. (1999) Rare earth elements and Sr and Nd isotopic compositions of dissolved and suspended loads from small river systems in the Vosges mountains (France), the river Rhine and groundwater. *Chem. Geol.* **160**, 139-158.

Ungemach P. et Garnier J.L. (1971) Etude du mécanisme de la salure de la nappe phréatique dans le département du Haut-Rhin, secteur alluvial du Bassin Potassique. Exploitation des mesures sur modèles mathématiques. Rapport de fin d'études. Rapport BRGM/RR-23282-FR.

Urban S., Elsass P. (2009) Contrôle et surveillance de la salinité de la nappe phréatique d'Alsace dans le Bassin Potassique et à l'aval (68) Rapport de synthèse des mesures effectuées en 2008. Rapport BRGM/RP-57923-FR.

Van Werveke L. (1919) Geologisches Gutachten über die Versalzung des Grundwassers in einem der Brunnen des Fabrik Kullmann in Wittenheim (Ober-Elsass) (Sache Kullmann gegen Reichsland II O 5)

Vengosh A., Chivas A.R, McCulloch M.T., Starisky A., Kolodny Y. (1991a) Boron isotope geochemistry of Australian salt lakes. – *Geochim. Cosmochim. Acta*, **55**, 2591-2606

- Vengosh A., Starinsky A., Kolodny Y. et Chivas A. R. (1991b) Boron isotope geochemistry as a tracer for the evolution of brines and associated hot-springs from the Dead-Sea, Israel. *Geochim. Cosmochim. Acta* **55**, 1689-1695.
- Vengosh A., Starinsky A., Kolodny Y., Chivas A.R., Raab M. (1992) Boron isotope variations during fractional evaporation of sea water: New constraints on the marine vs. nonmarine debate. – *Geology*, **20**, 799-802.
- Vengosh A., Starinsky A., Kolodny Y. et Chivas A. R. (1994) Boron isotope geochemistry of thermal springs from the Northern Rift-Valley, Israel. *J. Hydrol.* **162**, 155-169.
- Vengosh A., Chivas A. R., Starinsky A., Kolodny Y., Baozhen Z. et Pengxi Z. (1995) Chemical and boron isotope compositions of nonmarine brines from the Qaidam Basin, Qinghai, China *Chem. Geol.* **120**, 135-154.
- Vengosh A., De Lange G. J. et Starinsky A. (1998) Boron isotope and geochemical evidence for the origin of Urania and Bannock brines at the eastern Mediterranean: Effect of water-rock interactions. *Geochim. Cosmochim. Acta* **62**, 3221-3228.
- Vengosh A., Gieskes J. et Mahn C. (2000) New evidence for the origin of hypersaline pore fluids in the Mediterranean basin. *Chem. Geol.* **163**, 287-298.
- Vengosh, A. (2003) - Salinization and Saline Environments. In: Sherwood Lollar, B. (ed.), Environmental geochemistry (volume 9), Treatise in Geochemistry. Executive Editors: Holland, H.D. and Turekian, K.T., Elsevier Science (<http://www.TreatiseOnGeochemistry.com>)
- Vengosh A., Kloppmann W., Marei A., Livshitz Y., Gutierrez A., Banna M., Guerrot C., Pankratov I. et Raanan H. (2005) Sources of salinity and boron in the Gaza strip: Natural contaminant flow in the southern Mediterranean coastal aquifer. *Water Resour. Res.* **41**.
- Widory D., Kloppmann W., Chery L., Bonnin J., Rochdi H. et Guinamant J. L. (2004) Nitrate in groundwater: an isotopic multi-tracer approach. *J. Contam. Hydrol.* **72**, 165-188.
- Wilson, T. P. et Long, D. T., (1993) Geochemistry and isotope chemistry of Ca-Na-Cl brines in Silurian strata, Michigan Basin, U.S.A. *Appl. Geochem.* **8**, 507-524.
- Wirsing (1997) Sachstandsbericht zur Grundwasserversalzung in der Oberrheinebene südlich des Kaiserstuhls. Geologisches Landesamt Baden Württemberg Rapport AZ0886,01/96-4763.



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

Service géologique régional Alsace
15, rue du Tanin - Lingolsheim
BP 70177
67834 Tanneries Cedex France
Tél. (33) 03.88.77.48.90 - Fax : 03.88.76.12.26