

L'origine du fluor dans l'eau des sources de France

Un aperçu au travers des données de la base ADES

Jean BARBIER*

12 rue Guy de Maupassant, 45100 Orléans, France

*Auteur de correspondance : jean.barbier@noos.fr

Résumé – La présente étude est dédiée au fluor, relevé dans les petites sources qui alimentent beaucoup de villages de France : nombreuses, elles permettent en effet une vue statistique. À cette fin, on a dépouillé les données de la base en ligne ADES (Accès aux Données sur les Eaux Souterraines), qui concernent environ 70 000 points d'eau à ce jour. Le fluor est un paramètre qui n'est pas toujours dosé, mais une population relative à environ 800 sites a pu être identifiée. Les données correspondantes ont été confrontées à une campagne de mesures faite plus restreinte, mais faite dans un but scientifique (FOREGS, Forum des Services géologiques Européens). Le fluor dans l'eau des nappes phréatiques, comme beaucoup d'éléments, peut tirer son origine de quatre facteurs : des apports atmosphériques par les pluies et/ou les retombées sèches, la perte d'eau des pluies infiltrées, par évapotranspiration, ensuite des apports géologiques, et enfin, des contaminations anthropiques. Le premier facteur se manifesterait dans les données, par un « fond » d'environ $60 \mu\text{g.L}^{-1}$, qui ne varie guère à l'échelle du territoire métropolitain. Il pourrait s'agir d'un bruit de fond analytique, mais une origine atmosphérique lointaine, est également défendable. La perte d'eau par évapotranspiration, est surtout sensible dans certains secteurs du domaine méditerranéen (Corse), avec des concentrations en fluor de 0,2 à $1,2 \text{ mg.L}^{-1}$. Un tel caractère évoque les eaux d'Afrique du Nord, où les concentrations élevées en fluor peuvent poser un problème d'ordre sanitaire. Les fortes concentrations en fluor en Corse, sont relevées dans les sources de basse altitude, en général, moins de 500 m. Les apports géologiques sont surtout importants, dans les sources issues de milieux où se trouvent du sulfate de calcium et/ou des argiles fibreuses magnésiennes. Ces caractères représentent la signature géochimique, de lacs sous influence sahélienne ou désertique : le fluor y serait situé dans les argiles, en substitution du groupement oxydyle (OH). Ces milieux géologiques fossiles seraient en France, ceux du Trias terminal, ainsi que ceux de l'Eocène terminal. Les valeurs peuvent dépasser la limite réglementaire actuelle de $1\ 000 \mu\text{g.L}^{-1}$. Quant aux principales contaminations anthropiques mises en évidence, elles sont de trois types. Le premier est induit par des exploitations anciennes de terrains contenant du sulfure de fer (« cendrières ») ; l'oxydation de ces sulfures produit de l'acide sulfurique, qui attaque les argiles et libère plusieurs éléments, dont le fluor (jusqu'à $2\ 000 \mu\text{g.L}^{-1}$). Le second phénomène est identique, bien que conduisant à des valeurs en fluor plus faibles (100 à $200 \mu\text{g.L}^{-1}$) ; il s'observe dans les eaux ayant circulé dans d'anciennes galeries de mines, notamment en Lorraine. Enfin, des eaux captées par forage, situées à très basse altitude (moins de 100 m), donc légèrement chlorurées, peuvent être elles aussi riches en fluor (jusqu'à $1\ 500 \mu\text{g.L}^{-1}$). Riches en fer et manganèse, ces eaux portent la signature vraisemblable d'une corrosion de pièces métalliques (tubages, pompes) ; le fluor serait un résidu de sidérurgie (il est utilisé dans les « fondants »), et serait libéré lors de la dissolution du fer.

Mots-clés : Fluor, eau souterraine, sources, France

Abstract – Factors controlling fluoride geochemistry of spring groundwater in France.

The present study is an overview of fluorine in spring groundwater in France (W. Europe), information source for data originating mainly from public records and databases. It was based on a selection from approximately 70 000 records (ADES, www.ades.eaufrance.fr), but according to chemical-relevant criteria, as fluorine determination and accuracy, a dataset of 800 relevant items was selected. Several factors (climatic, lithological, and anthropogenic) control geochemistry of fluoride in French spring water. Values as low as $0.4 \mu\text{g.L}^{-1}$ were determined in ice cores from Mont Blanc, while a background concentration of $60 \mu\text{g.L}^{-1}$ can be estimated from both ADES for springs, and from FOREGS database for stream waters. Evapotranspiration only cannot be held responsible of the gap between these two values; but nevertheless, it probably impacts the geochemistry of fluorine in spring waters. For example in Corsica, values up to $1\ 000 \mu\text{g.L}^{-1}$

are recorded, in a granitic environment, if springs are located below an altitude of 500 m, in an area with the highest evapotranspiration rate in France; In contrast, concentration up to 1 000 $\mu\text{g.L}^{-1}$ (1 mg.L^{-1}) and more is very often found in springs hosted in late-Triassic and late-Eocene carbonate aquifers. These beds were deposited in a playa-like environment, with nearby deposition of gypsum and magnesium clays. In such an environment, both magnesium clays and carbonate rocks can be F-rich: this element is located in clay as a substitution of (OH) group, and in limestone, can have been co-precipitated with calcium carbonate. Thus, some springs in France carry the reminiscence of former Sahelian lake deposits, and share the same F-enrichment than most groundwater in arid regions. Signatures of fluoride contamination of anthropogenic origin are found in three cases: mine waters (100–200 $\mu\text{g.L}^{-1}$) or acid drainage (up to 2 000 $\mu\text{g.L}^{-1}$), and probably steel corrosion in wells (up to 1 500 $\mu\text{g.L}^{-1}$). In the former, the occurrence of boron anomalies in water (30–50 $\mu\text{g.L}^{-1}$) indicates the dissolution of clay minerals, induced by the production of sulfuric acid, when iron sulfide oxidizes. In the latter, fluoride should come from hydrolysis of slag minerals (calcium silicates) occurring as traces in steel.

Keywords: Fluoride, groundwater, spring, France

1. INTRODUCTION

Le présent article se situe dans l'optique de la Directive 2000/60 de la Communauté Européenne, qui enjoint aux États membres de mettre en place des mesures pour améliorer la qualité des eaux. Ici, ce seront les eaux souterraines qui seront considérées.

Jusqu'à où cet effort d'amélioration doit-il aller : la Directive vise « un bon état », ce qui est une appréciation assez subjective ; quid donc de l'état naturel ? L'amélioration de la qualité des eaux peut certes s'évaluer par rapport à un « bon état », fixé en fonction de normes sanitaires par exemple, mais elle peut aussi s'apprécier par rapport à un état naturel donné. Un projet européen (Proposition de directive du Parlement européen et du Conseil sur la protection des eaux souterraines contre la pollution, 19/019/2003) a ainsi souligné, « Un atelier [...] tenu le 27 janvier 2003 [...] a souligné la difficulté de fixer des normes de qualité uniformes pour les eaux souterraines, ainsi que la nécessité de tenir compte des caractéristiques des nappes phréatiques.... ».

Il y a eu certes quelques tentatives d'évaluer l'état naturel des eaux souterraines, tant à l'échelle européenne qu'à l'échelon français, mais peu convaincantes. Ces résultats décevants ont probablement tenu à une erreur d'approche, celle de vouloir fixer pour chaque endroit de coordonnées x et y , une valeur unique pour le fond naturel relatif aux divers paramètres. Une approche plus inductive, fondée essentiellement sur les faits, c'est-à-dire sur les mesures effectuées (ici, sur les eaux souterraines), conduit à une vision quelque peu différente. Elle montre qu'il n'y a aucune raison pour que le fond naturel de chaque paramètre soit constant dans le temps, et que ce fond dépend d'une combinaison de facteurs, géologiques mais aussi et parfois, surtout météorologiques (Barbier, 2011).

Le paramètre considéré ici est le fluor, pour plusieurs motifs : certes aujourd'hui au niveau national, ce n'est pas l'un des paramètres auquel des valeurs-seuils

ont été assignées, pour évaluer la qualité des eaux souterraines (Arrêté du 17 décembre 2008 établissant les critères d'évaluation et les modalités de détermination de l'état des eaux souterraines); mais c'est une des substances dont la présence dans l'eau de boisson, revêt une importance sanitaire (OMS, 1994). Le premier motif est évidemment sa présence au programme du colloque de l'ASEES de juin 2012; le second est que deux autres paramètres au programme de ce même colloque, arsenic et sélénium, ont déjà été pris en compte lors d'une réunion antérieure de l'ASEES à Limoges également, en mai 2005. Par ailleurs, les deux éléments As et Se ont chacun fait l'objet d'études systématiques à l'échelle de Régions entières, comme l'Auvergne (Bertin *et al.*, 2006), ou simplement de départements, notamment dans le Bassin parisien, comme en Essonne et/ou Seine-et-Marne (Vernoux *et al.*, 1998; Robaux, 2004) : il était donc plus facile d'apporter quelque chose de neuf, à propos du fluor.

2. MÉTHODOLOGIE

Les données utilisées sont issues presque exclusivement, de la base de données consultable en ligne, ADES « Accès aux Données sur les Eaux Souterraines » [ades.eaufrance.fr]; la littérature scientifique, assez peu étoffée en ce qui concerne le territoire français, a été utilisée pour recouper les résultats constatés.

Cette base collationne les mesures faites de 1993 à 2011 sur les eaux brutes, c'est-à-dire avant traitement; les plus récentes sont dans l'ensemble celles, où le plus de paramètres ont été déterminés. La base revendique à ce jour environ 70 000 sites de mesures pour la qualité des eaux, mais dans la présente étude, le nombre de sites pris en compte est bien plus faible, environ 800. Il y a plusieurs raisons à cela :

- le fluor n'est pas toujours dosé, loin de là, lors des mesures,
- lorsqu'il l'est, les limites de quantification s'avèrent souvent trop élevées pour notre propos, par exemple

Tableau I. Synthèse des mesures en fluor dans les eaux de sources, selon le moment d'acquisition supposée des concentrations en fluor, et leur caractère naturel ou non.

Table I. Synthesis of the measures in fluorine in waters of springs, according to the level of acquisition of fluorine values, and their natural character or not.

Niveau d'acquisition du fluor	Origine du fluor	
	Naturelle	Anthropique (+/-)
Atmosphérique	Pluies, glace (0,4 µg.L ⁻¹)	Pollutions : 2 µg.L ⁻¹
Sol	Médiane vers 60 µg.L ⁻¹	
	Exception locales (Corse) : 200–1000 µg.L ⁻¹	
Infiltration vers la nappe aquifère	200 à > 2000 µg.L ⁻¹	
Nappe aquifère	Calcaires du Trias terminal	Terrains remaniés, 150 à 1 000 µg.L ⁻¹
	et de l'Éocène terminal	Corrosion du fer : jusqu'à 1 000 µg.L ⁻¹

100 ou *a fortiori*, 200 µg.L⁻¹ (malheureusement, les techniques d'analyse du fluor ne sont pas mentionnées dans la base ADES).

Ici, ce sont les eaux souterraines peu profondes qui ont été considérées, par le canal de leur exutoire naturel, les sources. La raison de ce choix est double : d'une part, les eaux captées par forage sont susceptibles, dans quelques rares cas, de voir leur composition légèrement modifiée par l'action anthropique : le § 2.2.3 en fin de texte, montre que cette précaution n'était pas superflue. D'autre part, dans les bases de données utilisées, le ou les horizons productifs, ne sont pas mentionnés : seule figure la profondeur initiale atteinte par l'ouvrage. C'est là une cause d'incertitude et d'erreur, surtout dans les terrains sédimentaires, où les niveaux aquifères sont répartis en « mille-feuilles » : une recherche manuelle dans les dossiers serait certes possible, mais prohibitive en temps.

Enfin, il sera bon de noter que la base ADES ne pré-cise pas les technologies analytiques, avec lesquelles les mesures en fluor (ou d'autres paramètres) ont été faites. Ce point est important, car la question d'un éventuel « bruit de fond » analytique pour les valeurs médianes mesurées, ne peut être éludée (cf. § 3.1.1).

3. RÉSULTATS ET DISCUSSION

Les valeurs en fluor disponibles quant aux eaux de sources de France, ont été ventilées en six groupes, en fonction de leur niveau de concentration, du contexte géologique des sources, et de la géographie. Dans un souci de clarté, ces groupes ont été classés en fonction du moment où les concentrations en fluor semblent avoir été acquises : au-dessus des sols (pluies, retombées sèches), juste sous le sol (à cause de l'évapotranspiration), lors de l'infiltration vers le niveau de la nappe phréatique, et enfin, dans la nappe phréatique (tab. I).

Dans les deux cas, on a essayé de distinguer ce qui est d'origine naturelle, de ce qui serait d'origine anthropique. Or le but de l'étude n'est pas tant une identification des sources de pollutions, qu'une estimation des niveaux naturels : en conséquence et en cas de doute, les valeurs susceptibles d'être affectées par une influence anthropique quelconque, n'ont pas été retenues comme « naturelles » ; même si des facteurs naturels, ont pu concourir à leur élaboration.

Globalement, une seule des six catégories distinguées ci-dessus est clairement d'origine naturelle, du moins pour l'essentiel. Les cinq autres montrent des interférences claires ou implicites, entre facteurs naturels et anthropiques.

3.1. Le fluor acquis au-dessus du sol (d'origine atmosphérique)

D'une façon générale, Barnard et Nordstrom (1982) ont estimé le fluor dans l'eau des pluies de l'est des États-Unis, à 2–20 µg.L⁻¹, avec une moyenne à 8,1 µg.L⁻¹. En France, les mesures du fluor sur les précipitations semblent manquer totalement, avec une exception : celles faites sur les glaces du Mont-Blanc, à plus de 4 000 m d'altitude. Des valeurs « naturelles » de l'ordre de 0,4 ng.g⁻¹ (soit 0,4 µg.L⁻¹) ont été déterminées (Legrand, 2002), alors que le fonctionnement des usines d'aluminium en France et en Europe, aurait fait monter les valeurs jusqu'à 2 µg.L⁻¹, vers 1970.

Ces mesures ne sont pas nécessairement en contradiction avec la bibliographie précitée, dans la mesure où le fluor dans l'eau des pluies peut être d'origine anthropique, donc émis à basse altitude. Par suite, il ne serait pas anormal que les précipitations mesurées à plus de 4 000 m, soient plus pauvres en fluor que la moyenne.

On remarquera toutefois que les mesures en fluor faites sur les glaces d'altitude, ne montrent pas l'incidence de brefs épisodes de poussières (cf. § 2.2.1), pourtant parfaitement connus en montagne, sous le nom de « chutes de

Tableau II. Médiane des valeurs en fluor, dans différents départements français. La médiane n'a pas été calculée sur les départements à effectif de mesures quantifiées trop faible (<10), ni sur ceux où se trouvent des niveaux géologiques riches en fluor (Trias terminal, Éocène terminal). Les médianes sur les deux départements de l'Aube et de la Vienne sont données à titre de comparaison. Par rapport à ceux où l'élevage est dominant (Côtes du Nord, Creuse, Finistère, Lozère, Haute-Vienne, etc.), ces départements semblent davantage tournés vers l'agriculture, qui peut exiger des apports d'engrais phosphatés, et donc de fluor.

Table II. Median of the values in fluorine for springwaters, in various French departments; geological levels rich in fluorine (terminal Triassic and Eocene), excluded. Aube and Vienne departments may be impacted by F-rich fertilizers (phosphates), because of agriculture.

Départements	Nombre de mesures	F ($\mu\text{g.L}^{-1}$)
Ardennes	24	75
Côtes du Nord	10	<50
Creuse	14	55
Finistère	10	80
Gard	34	70
Haute-Vienne	35	60
Hérault	11	70
Indre	12	70
Lot	12	50
Lozère	45	<50
Mayenne	10	31
Meuse	83	59
Moselle	22	60
Puy de Dôme	107	< 50
Rhône	24	70
Aube	31	150
Vienne	13	100

sable », qui jaunissent la neige. Ces épisodes sont du reste « gommés » dans certaines publications, qui s'attachent aux tendances à long terme (Dombrowski-Etchevers, 2008).

3.1.1. Un « fond » continu en fluor

Les données de la base de données ADES sont bien supérieures aux valeurs précitées, et de plus montrent une singularité : dans beaucoup de régions, les médianes sont du même ordre de grandeur soit 40 à 70 $\mu\text{g.L}^{-1}$, quels que soient les contextes géographiques, ou géologiques (tab. II). C'est précisément ce manque de lien avec la géologie, qui fait penser à une origine atmosphérique ou anthropique (voire analytique ?), des mesures en fluor.

Une autre série d'investigations confirme ces résultats. Le programme européen FOREGS (Forum des Services Géologiques Européens, Salminen *et al.*, 1998), pour les petits cours d'eau peu pollués (nitrates à moins de 6 mg.L^{-1}) de France, a donné une valeur médiane en fluor

de 60 $\mu\text{g.L}^{-1}$, sur la base d'analyses en chromatographie ionique. Par ailleurs, ces valeurs recourent celles obtenues lors de travaux pionniers (Lécuyer, 1972) dans le Massif central, à savoir un « fond » à 60–80 $\mu\text{g.L}^{-1}$, déterminé par analyse avec électrode spécifique.

Un bruit de fond analytique pourrait certes être envisagé, les valeurs se situant à la limite basse de la gamme de quantification des mesures habituelles, mais la convergence entre résultats obtenus par des techniques analytiques différentes, ne plaide pas en ce sens.

Le tableau II permet par ailleurs d'écarter l'hypothèse d'une contribution majeure des engrais, comme cela a parfois été évoqué. Certes, pour des départements très agricoles, Aube, Vienne, les valeurs médianes sont un peu plus élevées ; mais cela n'explique les valeurs médianes en fluor des départements surtout dédiés à l'élevage, comme la Creuse ou la Haute-Vienne, qui sont très voisines.

3.1.2. L'incidence de diverses contributions, sur le « fond » en fluor

Des apports marins (*embruns*) contribuent certainement au « fond » observé en fluor, mais de façon très marginale. En effet si l'eau de mer est assez riche en F (1,3 mg.L^{-1} environ), ce qui implique un rapport F/Cl voisin de 1/15 000, ces apports marins sont répartis de façon très inégale sur notre territoire (fig. 1) : ils ne peuvent donc être responsables du « fond » assez continu, montré dans le tableau II.

De plus, d'un point de vue numérique, les apports météoriques d'origine marine se traduisent par des valeurs en chlorures ne dépassant guère 45 mg.L^{-1} (fig. 1). Donc compte tenu du rapport F/Cl en question, la contribution en fluor des embruns aux eaux souterraines devrait être maximale dans les zones de très basse altitude, et ne pas dépasser 3 $\mu\text{g.L}^{-1}$.

D'autre part, la présence de certains éléments dans l'eau des sources, silice, calcium et magnésium par exemple, implique l'existence d'autres apports. Les deux premiers éléments ne peuvent provenir en effet de l'eau de mer, qui en est plutôt pauvre ; ni du milieu géologique, lorsque les sources sont logées dans des terrains très pauvres en calcium et magnésium (granites clairs à mica blanc, ou « leucogranites », par exemple). Calcium et magnésium résulteraient de façon plus plausible, du dépôt millénaire de poussières sahariennes, parfois importantes (Masson *et al.*, 2005). Ainsi un épisode exceptionnel de retombées de telles poussières, en février 2004, s'est traduit dans certaines sources du Massif central, par une augmentation sensible des valeurs en silice, calcium (figs. 2 et 3), et magnésium.

La différence de comportement entre la silice et un ion divalent, visible sur les figures 2 et 3, est compréhensible. La première espèce est, en solution, dépourvue de charge

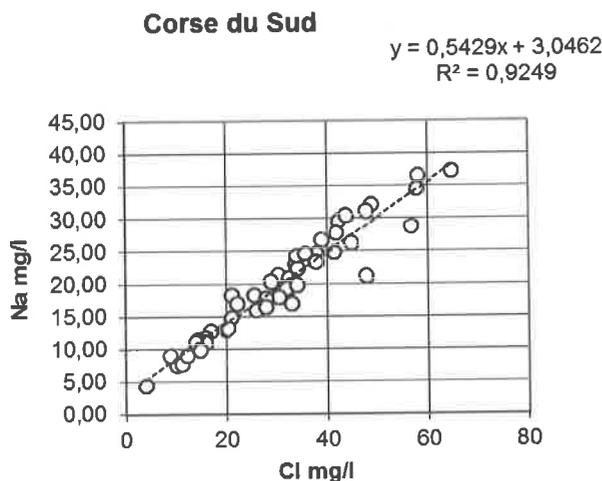


Fig. 1. Diagramme Na/Cl pour les eaux souterraines du sud-ouest de la Corse ($n = 54$). La valeur de la droite de régression (0,54) est quasiment identique au rapport pondéral Na/Cl dans l'eau de mer (0,56). L'ordonnée à l'origine (3,05) pour Na peut être interprétée comme la contribution moyenne d'origine non marine, donc probablement géologique.

Fig. 1. *Na/Cl diagram for spring waters in southwestern Corsica ($n = 54$). The value of the regression line (0.54) is nearly identical to the mass ratio in seawater (0.56). The mean geologic (non-marine) contribution for Na may be estimated at 3.05 mg/L.*

électrique, alors que les ions qui en sont porteurs, ont une interaction beaucoup plus forte avec les terrains traversés : cela aboutit à une sorte de chromatographie, et à un « retard » dans la migration de certains solutés, par rapport à d'autres.

Une remarque toutefois : le calcium illustré fig. 3, n'est sans doute pas le calcium apporté par l'épisode de dépôt de poussières ; c'est plus probablement celui stocké dans la Capacité d'Echange Cationique des sols (CEC), qui s'est trouvé « déplacé » (au sens chimique du terme), par cette retombée de substances solubles. Par suite le rapport Mg/Ca par exemple, dans l'eau des sources, n'a que peu à voir avec celui des poussières, puisque ce serait celui de la CEC des sols.

Comme suite à ces phénomènes météoriques, aucune incidence nette sur le fluor, n'a toutefois pu être constatée jusqu'à présent. C'est probablement une question de sensibilité de mesures, car les poussières correspondantes sont certainement porteuses de fluor soluble. En effet, si cet élément ne paraît pas avoir été dosé dans ces poussières, on sait que dans leur milieu d'origine (le désert), des minéraux constitutifs comme argiles fibreuses et/ou particules

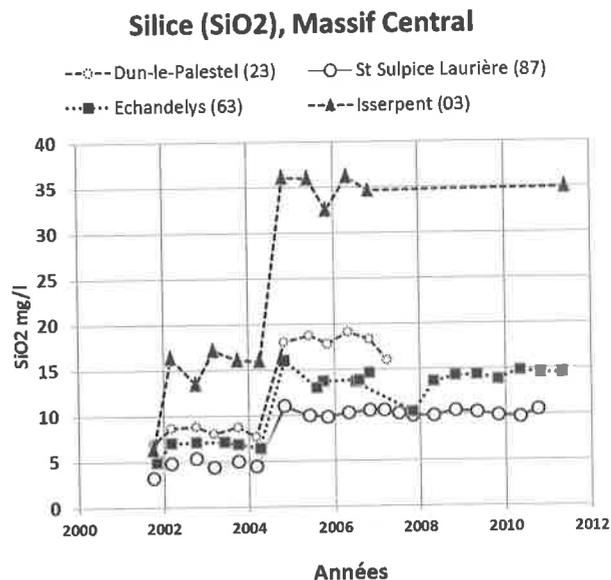


Fig. 2. Incidence des apports sahariens de 2004 (et 2001 ?) sur la chimie de l'eau des sources du Massif central. L'épisode majeur de février 2004 se marque très nettement, sur le graphique relatif à la silice. Un autre épisode peut être pressenti, en 2001/2002 : ainsi en Corse, est signalée « ... l'irrégularité des apports de poussières sahariennes et une augmentation très nette en 2001/2002 » (Loÿe-Pilot *et al.*, 2003).

Fig. 2. *Impact of Saharan dust inputs on spring water geochemistry, Massif central: the major 2004 episod is clearly shown. Another event was recorded by Loÿe-Pilot *et al.* (2003) in late 2001.*

de croûtes calcaires (Jacks *et al.*, 1993 ; Torres-Ruiz *et al.*, 1994), peuvent en contenir jusqu'à 1 %.

Cela représente un rapport F/Ca de 2 à 3 % dans la phase calcaire. Si l'on considère cependant le même rapport dans l'eau des sources de terrains décrits ci-après § 2.2.1, on obtient une valeur beaucoup plus faible, de 0,2 à 0,5 %. Or, l'apport d'ions divalents comme le calcium lors de l'épisode exceptionnel de 2004, n'a pas paru dépasser 2 mg.L⁻¹ (fig. 2) ; donc l'incidence sur les valeurs en fluor, selon le rapport F/Ca retenu, devrait probablement se situer dans une fourchette de 4 à 10 µg.L⁻¹, indétectable aux mesures consignées dans la base ADES.

Un autre phénomène à ne pas écarter, pour expliquer le niveau des valeurs médianes en fluor, est celui de l'évapotranspiration. Cette notion fondamentale implique deux phénomènes distincts : l'évaporation des pluies sur les différentes surfaces, sols nus, ou feuilles des plantes ; et la transpiration, l'émission de vapeur d'eau par les pores (stomates) de ces plantes. Le résultat final est identique dans les deux cas : une concentration des éléments dissous dans l'eau interstitielle des sols, par dessiccation. Une telle concentration n'affecte toutefois que les éléments ou

Calcium, Massif central

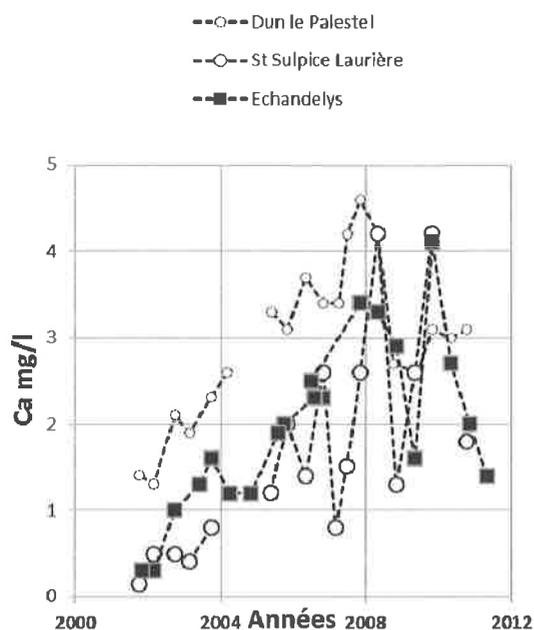


Fig. 3. Incidence des apports sahariens de 2004 (et 2001 ?) sur le calcium dans l'eau des sources du Massif central. Comparer avec l'évolution des valeurs pour la silice (fig. 2).

Fig. 3. Saharian dust inputs (2004, 2001) and Ca values in spring waters, Massif central. See Figure 2 for silica values.

solutés d'origine anthropique ou atmosphérique, apportés au-dessus du sol, et non ceux qui sont d'origine géologique, acquis davantage en profondeur.

Toutefois le facteur multiplicatif qui en résulte, ne peut rendre compte de la différence constatée entre les mesures figurant dans la base ADES, et celles faites sur les glaces du Mont Blanc : il y un écart de deux magnitudes. Aussi, l'origine de ce fond en fluor, de quelques dizaines de $\mu\text{g.L}^{-1}$, et probablement d'origine atmosphérique en bonne partie, reste pour l'instant inconnue.

3.1.3. Un exemple de combinaison de facteurs : le sud-ouest de la Corse

Les mesures effectuées dans cette région, montrent des valeurs en fluor pouvant excéder $1\,000\ \mu\text{g.L}^{-1}$; et traduisent l'existence de cinq phénomènes, dont l'un est géologique, et les quatre autres, météorologiques.

Le phénomène *géologique*, est précisément l'absence de contribution des roches du sous-sol, à la charge dissoute dans les eaux : il se trouve que dans cette région, les roches sont de nature granitique, et ne fournissent qu'une contribution très faible aux eaux souterraines. En effet, les

Fluor des eaux du SW Corse

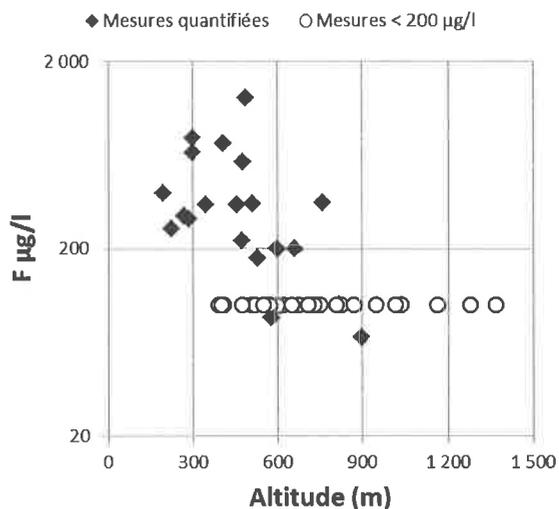


Fig. 4. Relation entre altitude et mesures du fluor, dans les eaux souterraines de Corse. Les mesures non quantifiées, inférieures au seuil de $200\ \mu\text{g.L}^{-1}$, sont représentées par des ronds blancs.

Fig. 4. Elevation-fluorine diagram for spring waters, southwestern Corsica. White circles correspond to values beneath the detection value ($200\ \mu\text{g/L}$).

granites par définition, contiennent du sodium : or cet élément se révèle lié de façon très étroite aux chlorures (fig. 1), dans une proportion qui est presque celle de l'eau de mer ($\text{Na/Cl} = 0,54$ contre $0,56$ dans l'eau de mer). Donc pour l'essentiel, le sodium provient d'embruns marins (la Corse est une île), et en conséquence, la contribution du milieu géologique est sinon nulle (on peut lui attribuer la valeur moyenne de $3\ \text{mg.L}^{-1}$, ordonnée à l'origine de la droite de régression de la fig. 1), du moins de second ou troisième ordre.

Ce point peut être mis en relation avec un fait historique. C'est en Corse que se trouverait le seul « désert » d'Europe, encore que, selon les géographes, ce soit plutôt une steppe. Le « désert des Agriates », en Corse du Nord, est une région stérile, alors qu'autrefois cultivée (le nom l'indique). C'est le signe que la décomposition des roches, et donc leur contribution potentielle aux eaux souterraines et à la fertilité des sols, est sinon nulle, du moins très limitée.

La répartition des sources de Corse du sud, dans lequel le fluor a pu être mesuré, indique l'existence d'un troisième phénomène météorologique : elles se situent presque toutes à moins de $600\ \text{m}$ d'altitude (fig. 4). Or, un rapport officiel affirme, « toujours sur Ajaccio, la forme très particulière

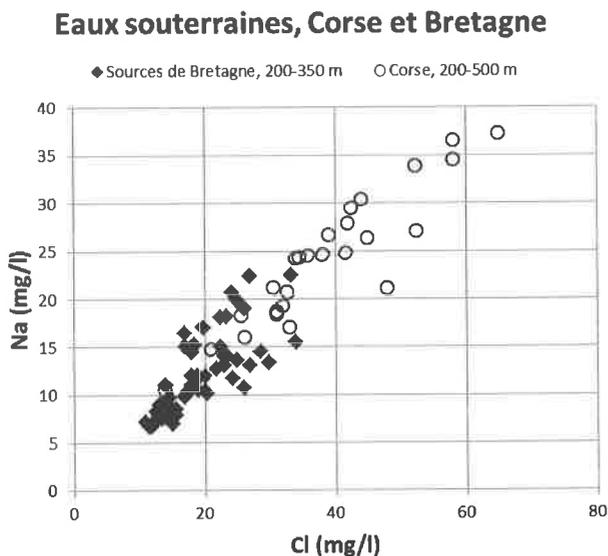


Fig. 5. Comparaison entre le rapport Na/Cl dans les eaux de sources de Bretagne, et dans les nappes phréatiques de Corse du Sud. De façon à éliminer l'influence de l'altitude, les sources sélectionnées pour comparaison dans les deux régions, ont été choisies à des altitudes voisines (200–500 m).

Fig. 5. Comparison between Na/Cl ratios for springs in Brittany (black squares), and in Southern Corsica (white circles), for a same range of elevation (200–500 m).

du relief fait que quand la base de l'inversion se situe à moins de 500 mètres, on a quasiment un volume d'air clos dans lequel les polluants sont bloqués ». Les sources où le fluor a pu être quantifié, se situent donc dans une zone où les inversions de température sont fréquentes la nuit, et même la règle, de jour (Anonyme, 2006).

Enfin le quatrième facteur météorologique, réside dans l'évapotranspiration, qui augmente les concentrations en sels dissous. Une preuve peut en être trouvée dans la comparaison des valeurs en chlorures (et sodium), entre respectivement la Corse, et la Bretagne (fig. 5) : dans la première, les valeurs sont environ trois fois plus élevées que dans la seconde. Certes, la Bretagne est une péninsule, alors que la Corse est une île, cela ne suffit pas à expliquer une telle différence. Ce quatrième phénomène météorologique accentuerait les conséquences des trois précédents facteurs météorologiques, embruns marins, poussières sahariennes, inversion de température, pour le fluor, comme pour les autres éléments.

3.2. Le fluor acquis sous le sol

À la différence de ce qui est évoqué § 2.1.1, des concentrations en fluor de plusieurs centaines de $\mu\text{g.L}^{-1}$ (dépassant

même plusieurs mg.L^{-1}), se rencontrent en France dans des sources émergent de certains terrains géologiques bien particuliers, tous d'origine sédimentaire (calcaires). Il y a lieu de distinguer les cas où aucune influence anthropique ne se manifeste, et ceux où cette influence est évidente.

3.2.1. Un fluor naturel « sahélien »

Les sources riches en fluor (200–2000 $\mu\text{g.L}^{-1}$, voire plus), sans qu'aucune influence anthropique ne soit évidente, se rencontrent dans deux types de terrains :

- le sommet du Trias, dans l'Est de la France et jusqu'au nord du Massif central,
- l'Éocène terminal, et localement l'Oligocène, dans les grandes plaines du bassin parisien et du Bassin aquitain, le Languedoc, la vallée du Rhône, localement le Massif central, etc.

La richesse des sources en fluor, se reflète dans celle des petits cours d'eau (programme FOREGS, Salminen *et al.*, 1998) : ainsi dans le premier cas, les régions de Château-Salins et Faulquemont (57), ou Bayon (54) ; dans le second cas, l'est de Gargas et d'Apt (84). Les valeurs y dépassent 300 $\mu\text{g.L}^{-1}$, et peuvent même dépasser 1 000 mg.L^{-1} dans certaines sources, à Courtagnon, Le Baizil, Vandières (51), etc.

Les terrains en question ont une spécificité commune : ils sont calcaires, et ont été formés à partir d'anciennes vases de fond de lacs, déposées sous climat sahélien. Ils sont donc complètement différents des calcaires où l'on rencontre des fossiles marins (Ammonites), ou des restes de coraux et de récifs. Dans un tel milieu d'anciens lacs, l'insolation et les vents chauds et secs ont induit, sur des plans d'eau de faible profondeur, une très forte concentration de sels dissous. Les limites de solubilité étant vite atteintes, sont générés ainsi par ordre de solubilité croissante (précipitation directe, ou croissance à partir de germes cristallins apportés par le vent) :

- des carbonates de calcium (calcaires) plus ou moins magnésiens,
- de la silice, qui a donné les fameuses roches « meulières », parce que très dures, célèbres pour leur utilisation en tant que pierre à bâtir, dans le Bassin parisien,
- des argiles magnésiennes, issues de des eaux enrichies en silice en magnésium, par évaporation. La structure de ces argiles, en fibres poreuses, fait que les roches correspondantes sont très légères et peuvent même flotter sur l'eau : d'où leur nom de « écume de mer »,
- du sulfate de calcium (gypse, transformé parfois en anhydrite ultérieurement).

L'analogie entre le milieu de formation de ces terrains, et des environnements actuels, peut être facilement confortée.

Ainsi, cela fait plus de 200 ans que l'on connaît des fossiles de palmiers dans les terrains d'âge éocène de Paris, par exemple à Montmartre (Anonyme, 1805) et à Bagnolet (id., 1807). Au Sahel, les touristes achètent volontiers des roses des sables, qui sont des cristallisations de gypse, ayant englobé des particules de poussières du désert : « de tels faciès ont été observés.... dans l'Éocène du Bassin de Paris... » (Barian *et al.*, 1978); et des roses des sables ont été trouvées dans le bassin d'Apt (84).

Ces terrains d'âge éocène formés en milieu sahélien, seraient donc riches en fluor. C'est le cas aujourd'hui des croûtes calcaires (jusqu'à 1 %, Jacks *et al.*, 1993), et aussi des argiles magnésiennes typiques de cet environnement (Torres-Ruiz *et al.*, 1994). On connaît bien d'autre part, le problème que pose le fluor dans les eaux de consommation, dans tous les pays secs. Enfin, la coprécipitation de fluor et de carbonate de calcium, a été démontrée expérimentalement (Kitano et Okumura, 1973).

L'hypothèse la plus probable est donc, que dans certains terrains triasiques et éocènes, du fluor a été piégé lors de leur formation, tout comme en milieu sahélien actuel. Leur dissolution aujourd'hui lors de l'infiltration des eaux de pluies, remettrait en solution ce fluor, que l'on trouverait par conséquent dans les eaux souterraines.

3.2.2. *Le fluor dans les eaux, et l'affouillement de terrains*

Quelques rares sources en Lorraine présentent des valeurs en fluor de 100 à 200 $\mu\text{g.L}^{-1}$, donc plus élevées que les valeurs médianes (tab. II). Elles ont par ailleurs une chimie très particulière, plus riches en sulfates (100 à 200 mg.L^{-1}) que l'eau des sources des mêmes terrains, ainsi qu'en bore (50–150 $\mu\text{g.L}^{-1}$). Ces traits se rencontrent également dans les eaux d'exhaure *des mines de fer de Lorraine*, comme celles de Marbache, Fillières (54), etc. ; par ailleurs, une étude expérimentale (Fabriol et Hamm, 2004) a montré la libération de sulfates et de bore en grande quantité, lors d'une interaction entre de l'eau et ce minerai de fer.

On peut légitimement y voir le signe d'une attaque chimique des roches, lors de l'oxydation de sulfures de fer. En effet, le bore est un élément typique des argiles d'origine marine, auxquels sont associés les sulfures de fer, dans les terrains correspondants. L'oxydation de ces sulfures produirait de l'acide sulfurique, qui attaquerait les argiles, elles-mêmes porteuses de bore. Telle serait l'origine, et des sulfates, et du bore mesurés dans les eaux ; la présence de fluor en concentrations un peu supérieures à ce qui se trouve dans les autres sources, serait facilement explicable : l'ion F^- a la même taille que le radical (OH), et peut facilement se trouver intégré dans le réseau cristallin des argiles.

D'autres valeurs en fluor, bien plus élevées, se rencontrent dans les sources logées dans des terrains d'âge éocène inférieur, donc un peu plus anciens que les niveaux mentionnés précédemment au § 2.2.1. Elles se situent essentiellement dans l'Aisne, région d'anciennes *exploitations de lignite* (lequel lignite est riche en sulfures de fer), ayant conduit à la construction « ... [d'] usines vitrioliques » (Badin, 1847). Certaines de ces exploitations ont été faites en galeries, d'autres à ciel ouvert : « La couche de lignite étant près de la surface, il est facile d'enlever les terres superficielles. C'est le cas le plus fréquent dans les vallées de la Marne, de l'Aisne, et de l'Ailette » (Pluchart, 2001).

Les valeurs rencontrées dans les eaux souterraines vont de 150 à 1 000 $\mu\text{g.L}^{-1}$; elles s'accompagnent de valeurs anormalement élevées en bore (50 $\mu\text{g.L}^{-1}$ et plus), ainsi qu'en sulfates, plus de 40 mg.L^{-1} . Les eaux correspondantes ont donc la même « signature géochimique » que celle des eaux d'exhaure des mines de fer de Lorraine, mais accentuée. Le mécanisme d'acquisition du fluor par les eaux est probablement identique, une attaque chimique des argiles, par l'acidité générée lors de l'oxydation des sulfures de fer.

Ces deux cas, eaux de mines de fer ou d'anciennes « cendrières », appartiennent donc à une catégorie plus vaste, celui des eaux dans les mines et carrières. On savait déjà que certains éléments présents dans les sulfures pouvaient se trouver remis en solution par oxydation, tel le nickel. Ici, le mécanisme consisterait en l'attaque de silicates (argiles) sous l'effet de l'acidité, avec libération de fluor, et d'autres éléments comme le bore.

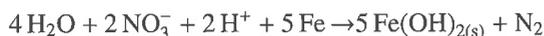
Enfin, d'autres rares concentrations élevées en fluor (200–1200 $\mu\text{g.L}^{-1}$), se rencontrent dans un autre contexte : celui de la présence de fluorure de calcium CaF_2 (fluorine, ou fluorite en termes anglo-saxons) dans le sous-sol ; c'est ainsi le cas à Allenc et à Pied de Borne (48), ou à Antully (71). Il est difficile de dire, sauf étude au cas par cas, s'il s'agit d'une incidence de fluorine d'origine naturelle, ou si l'affouillement de terrains a disséminé celle-ci, et en a fait la source des concentrations en fluor relevées dans les eaux. En effet, les sources situées près d'anciens travaux pour recherche de spath-fluor, montrent parfois de fortes valeurs en fluor, dépassant 100 $\mu\text{g.L}^{-1}$ et pouvant même excéder 1 000 $\mu\text{g.L}^{-1}$ (Lécuyer, 1972).

3.2.3. *La corrosion de pièces métalliques*

Le fluor est utilisé en sidérurgie comme fondant : il est donc en relation manifeste avec les pièces métalliques en fer ou acier, quelles qu'elles soient. Or, certaines eaux captées par forage, présentent des concentrations en fluor de plusieurs centaines de $\mu\text{g.L}^{-1}$, sans pour autant appartenir aux groupes décrits ci-dessus. Qui plus est, leur chimie est

curieuse : absence de nitrates, présence de fer, manganèse et nickel, pH élevé (6,5–7,5) y compris dans des granites, présence d'hydrogénocarbonates.

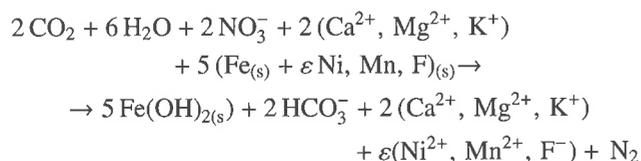
Il s'agit très probablement d'un phénomène de dénitrification des eaux au contact du fer, et de la corrosion de ce dernier. Les deux phénomènes sont manifestement connexes, et à ce titre, ont été mis en œuvre en vue du traitement d'eaux à nitrates. La réaction correspondante peut être schématisée ainsi, la notation (s) représentant un solide :



En effet, les concentrations en fer mesurées dans les eaux correspondantes, sont bien insuffisantes pour rendre compte de la quantité de fer métal (Fe) mobilisée. Ainsi pour des valeurs en nitrates de quelques dizaines de mg.L^{-1} , elles ne sont guère que de quelques mg.L^{-1} , alors que la formule ci-dessus impliquerait la présence de dizaines de mg.L^{-1} en fer dissous. On est donc obligé d'envisager la formation, non pas d'hydroxyde ferrique, compte tenu du potentiel redox, mais d'hydroxyde ferreux solide, $\text{Fe(OH)}_{2(s)}$.

La réaction ci-dessus rend bien compte de la disparition des nitrates, de l'augmentation du pH (disparition d'ions H^+), mais elle n'est cependant pas correcte. En effet, elle implique la présence d'acide nitrique HNO_3 ($\text{NO}_3^- + \text{H}^+$), ce qui n'est pas le cas dans la nature, sauf de façon très transitoire lors de l'oxydation de l'azote organique.

Dans les eaux souterraines, la contrepartie électrique des nitrates n'est pas l'ion H^+ , mais les ions Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , empruntés à la Capacité d'Echange Cationique (CEC) des sols. D'autre part, le fer métal s'accompagne de traces de métaux ferreux, Mn et Ni, et de résidus de sidérurgie, sous forme de silicates calciques à fluor (Nagaike *et al.*, 2011). Il est donc plus correct d'écrire, les solides étant notés (s), et les « traces », ε :



Ainsi la somme (Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+) apparaît bien après réaction, en tant que contrepartie des hydrogénocarbonates : c'est ce qu'on observe effectivement dans l'analyse des eaux produites par forage. Cette réaction explique aussi l'apparition de Fe, Mn et F dans ces eaux, la destruction des nitrates, l'augmentation du pH. En effet, la formation d'hydrogénocarbonates, à CO_2 constant (imposé par la pCO_2 du milieu), amène une montée du pH : ce paramètre est, rappelons-le, le logarithme du rapport (hydrogénocarbonates / CO_2), à un coefficient près.

4. CONCLUSION

Les concentrations naturelles mesurées en France dans les eaux souterraines et/ou dans les précipitations (glaces du Mont-Blanc), s'étalent sur quatre magnitudes, de $0,4 \mu\text{g.L}^{-1}$ à plusieurs mg.L^{-1} ; les perturbations anthropiques jouent un rôle presque équivalent.

Le fluor d'origine naturelle, en fortes concentrations pouvant dépasser la limite réglementaire actuelle de 1mg.L^{-1} dans l'eau des sources, correspondrait pour l'essentiel à la dissolution de calcaires. Les horizons correspondants sont assez bien identifiés à l'échelle de la France, et se situent dans les plaines des Bassins parisien et aquitain, de la vallée du Rhône, des Limagnes, etc. Il s'agit de milieux fossiles (d'âge triasique, ou éocène) formés dans des conditions sahéliennes, sous l'effet d'une très forte évaporation.

Ce résultat avait déjà été mis en évidence vers le milieu des années 70, par P. Lécuyer, dans le Tarn. Les documents correspondants à ces travaux doivent être restés sous forme d'archives : effectués en vue de la recherche de spath-fluor (dont le Tarn est riche), ces travaux ont dû paraître décevants ; les plus fortes valeurs en fluor dans l'eau des sources, venant des terrains éocènes, plus que des zones à filons de spath-fluor.

Les présentes conclusions ne concernent pas seulement l'Hexagone, mais de façon évidente, peuvent être étendues à beaucoup de pays d'Europe. Les terrains d'âge éocène (ou oligocène), déposés sous influence sahélienne, existent aussi en Espagne. Et ce qui a été observé pour le sud-ouest de la Corse, à propos des influences météorologiques, vaut probablement aussi pour la Sardaigne (Italie), les plus ou moins grandes influences marines et sahariennes, pour un espace allant de Chypre au Portugal, et de l'Irlande à la Norvège, etc.

Aussi la présente étude, peut-elle probablement intéresser non seulement la France, mais aussi, au minimum, toute l'Europe du sud.

RÉFÉRENCES

- Anonyme, 1805, 1807. Palmier fossile trouvé à Montmartre. *Journal de physique, de chimie, d'histoire naturelle, et des arts*, LXI, 311. Notice sur un Palmier fossile trouvé à Bagnolet près Paris. Id., LXV, 309.
- Anonyme, 2006. Plan Régional pour la Qualité de l'Air en Corse. Office de l'Environnement de la Corse, version n° 7, 60 p.
- Badin E. (Quantin M., directing), 1847. Géographie départementale classique et administrative de la France, département de l'Aisne suivie d'un dictionnaire descriptif de toutes les communes et localités remarquables, Paris : J.-J. Dubochet, Le Chevalier et Cie, 391 p.
- Barbier J., 2011. Dis-moi petite source, Persée éditions, 168 p.

- Barian P., Cesbron F., et Geffroy J., 1978. Les Minéraux. Leurs gisements, leurs associations, BRGM éd., 3 tomes, 489 p.
- Barnard W.R. et Nordstrom D.K., 1982. Fluoride in precipitation – II. Implication for the geochemical cycling of fluorine. *Atmos. Environ.* 16, 105–111.
- Bertin C., Barbier J. et Rouzaire D., 2006. Cartographie de l'aléa arsenic dans les eaux souterraines destinées à l'alimentation en eau potable de la Région Auvergne. Rapport BRGM/RP-53427-FR, 68 p.
- Dombrowski-Etchevers I., 2008. Étude de l'aérosol atmosphérique en Europe : observations et modélisation en sites d'altitude. Thèse Univ. Toulouse II, 166 p.
- Fabriol R. et Hamm V., 2004. Site pilote du GISOS à Tressange. Suivi de l'eau. Rapport BRGM /RP-53118-FR, 39 p., ann.
- Jacks G., Rajagopalan K., Alveteg T. et Jönsson M., 1993. Genesis of high-F groundwaters. Southern India. *Appl. Geochem.*, Suppl. Issue No. 2, 241–244.
- Kitano Y. et Okumura M., 1973. Coprecipitation of fluoride with calcium carbonate. *Geochem. J.*, 7, 37–49.
- Lécuyer P., 1972. Méthodologie de la prospection du fluor par hydrogéochimie. Rapport BRGM 72 MET/GPH/GCA 006, 26 p., confidentiel.
- Legrand J.-P., 2002. Lettre n° 14 du Programme International Géosphère Biosphère-Programme Mondial de Recherches sur le Climat (PIGB-PMRC), p. 36.
- Loÿe-Pilot M.D., Guieu C., Dufour A., Mihalopoulos N., Kouvarakis G., Markaki Z. et Oikonomou C., 2003. Suivi du dépôt atmosphérique sec et total de plomb et cadmium, soufre et azote et des poussières sahariennes dans la réserve MAB Fango. Évolution temporelle et conséquences sur la chimie des eaux de surface et l'écosystème forestier. Rapport DIREN Corse, Ajaccio et Unité de Biogéochimie Marine, ENS Paris, 21 p., 23 figures et 16 tableaux.
- Masson O., Pourcelot L., Gurriaran R. et Paulat P., 2005. Impact radioécologique des retombées de poussières sahariennes. Épisode majeur du 21/02/2004 dans le sud de la France. Rapport DEI/SESURE n° 2005-04, 58 p.
- Nagaike Y., Miki T. et Hino M., 2011. Prevention of Fluorine Elution from Electric Arc Furnace Reducing Slag into Water. *ISU International*, vol. 51, n° 3, pp. 508-512.
- OMS, 1994. Directives de qualité pour l'eau de boisson. Deuxième édition, Vol. 1, Recommandations, OMS éd., Genève, 202 p.
- Pluchard G., 2001. Cendrières et usines vitrioliques dans le département de l'Aisne. Société Académique d'Histoire, d'Archéologie, des Arts et des Lettres, de Chauny et de sa région. Tome 40, 81–110.
- Robaux V., 2004. Évaluation de la présence de sélénium dans les eaux de captages de l'Essonne : caractérisation, évolution. École Nationale de la Santé Publique (ENSP), 29 p., ann.
- Salminen R., Tarvainen T., Demetriades A., *et al.*, 1998. FOREGS – Geochemical Mapping Field Manual. Geological Survey of Finland, Guide 47.
- Torrez-Ruiz J., Lopez-Galindo A., Gonzalez-Lopez J.M. et Delgado A., 1994. Geochemistry of Spanish sepiolite-palygorskite deposits. *Chem. Geol.*, 112, 221–245.
- Vernoux J. F., Chery L. et Barbier J., 1998. Les anomalies en sélénium dans les eaux des captages d'Ile-de-France (Essonne, Seine-et-Marne). Rapport BRGM/RR-40114-FR, 73 p.