Ressource et classification des eaux minérales et thermales en Allemagne

A. Herch et H. R. Langguth

RWTH Aachen, Allemagne

I ■ INTRODUCTION ■

En Allemagne* plus de 500 eaux minérales et thermales ont été reconnues dans les 10 dernières années selon la Directive de l'Union Européenne. Elles sont mises en bouteilles par un grand nombre des entreprises comme « eaux minérales naturelles ».

Les eaux de plus de 300 captages sont utilisées dans les stations thermales et balnéaires.

La diversité de ces eaux vient de la structure géologique complexe de l'Allemagne. La génèse des eaux minérales est étroitement liée à l'histoire géologique des différentes unités structurales.

CARLÉ (1975) a donné une description détaillée des « paysages d'eaux minérales » ; une présentation sommaire avec une carte est due à FRICKE & MICHEL (1969).

Il existe également des collections des analyses des eaux minérales régionales. Citons comme exemple DIENEMANN & FRICKE (1961).

On peut distinguer 5 domaines principaux qui contiennent des provinces caractéristiques en eaux minérales et thermales :

- La Basse-Plaine au nord d'Allemagne. Il s'agit d'un grand bassin de sédimentation depuis le Permien avec une épaisseur de plusieurs milliers de mètres dans lequel se trouvent interstratifiés des dépôts salifères. La migration des sels dissous dans les eaux souterraines, la formation du pétrole et du gaz naturels, un diapirisme du sel ainsi que l'existence d'eaux connées des différentes périodes géologiques ont produit une vaste gamme de types d'eaux. Il y a beaucoup d'eaux salées et de saumures apparaissant à la surface ou trouvées dans des forages. L'existence du gypse est à l'origine des eaux sulfureuses et sulfurées. En bordure de la Plaine, les eaux salées pénètrent par des failles dans les massifs schisteux consolidés avoisinants.

- Massifs plissés. Les blocs plissés, le Massif Rhénan, le Hartz, la Forêt Noire et les complexes thuringo-franconiens et à l'est et au nord-est de la Bavière sont caractérisés par des eaux peu minéralisées. Proche du fossé Rhénan et en bordure des grands bassins sédimentaires et dans les zones qui subissent une lente ascension néotectonique combinée avec le volcanisme périalpin, des eaux carbogazeuses se sont formées, par exemple dans l'Eifel.

- Des grandes cuvettes sédimentaires mésozoïques (Triasique à Crétacé) renferment souvent des eaux typiques des différents niveaux géologiques. Les couches du Keuperien par exemple sont en général très riches en SO_4 . Mais aussi ces régions formant des montagnes moyennes comme la Hesse, le Palatinat, le Bade-Wurtemberg et la Franconie connaissent une activité néotectonique avec des manifestations volcaniques. Cela nous mène à des eaux gazeuses parfois mélangées avec des venues d'eau provenant des dépôts salifères intercalés.

- Le Fossé Rhénan qui est à cheval entre la France et l'Allemagne montre une richesse particulière en eaux thermominérales. Ce fossé a connu une subsidence depuis le Buntsandstein. Il a un potentiel hydrologique accentué entre les montagnes voisines. La formation du pétrole et du sel dans ce graben lui-même, des failles très importantes de plusieurs milliers de mètres de rejet ainsi qu'une mosaïque de blocs tectoniques à petite étendue sont à l'origine d'eaux d'une composition très différente du point de vue géochimique même situées très proches les unes des autres.

- Une province particulière se trouve dans le bassin molassique subalpin au sud du Danube jusqu'aux pieds des Alpes. Le remplissage des sédiments du Tertiaire comprenant des interstratifications salifères et organiques (formation du pétrole et du gaz naturel) ainsi que le chevauchement des Alpes ont permis la formation d'eaux minérales à chimisme très varié. Une ressource aquifère particulière est celle des calcaires du Malmien dont les couches plongent régulièrement en direction SE du Jura Souabe jusqu'aux pieds des Alpes, c'est-à-dire de + 500 m à - 2 000 m d'altitude. Les stations les plus récentes s'y trouvent, comme Bad Füssing, ainsi que des projets géothermiques intéressants.

II ■ REPRÉSENTATIONS STATISTIQUES DE LA COMPOSITION GÉOCHIMIQUE ■

Pour caractériser les eaux minérales en Allemagne nous avons choisi une représentation à l'aide des courbes cumulatives de fréquence relatives. L'axe des concentrations en mg/l est toujours logarithmique.

Le tableau 1 résume d'abord les 35 paramètres chimiques avec leurs valeurs extrêmes, de l'ensemble de 680 analyses complètes qui étaient à notre disposition. Dans cette liste le nombre de données qui entrait dans le traitement statistique varie entre 678 (Mg) et 52 (Sb). Les

(*) Les analyses utilisées viennent presque exclusivement du territoire de l'ancienne République Fédérale Allemande.

Tableau 1. — Quantités d'éléments et de composants choisis et représentés sur les figures 2 à 6 avec leurs valeurs extrêmes.

paramètre	nombre d'analyses	valeur minimale	valeur maximale	figure
Na ⁺	676	0,80	114300	2
K ⁺	666	0,10	4875	2
Ca ⁺⁺	672	0,022	35900	2
Mg ⁺⁺	678	0,20	3330	2
Fe ⁺⁺	615	0,0025	9830	3
Mn ⁺⁺	515	0,0003	420	5
Cl ⁻	676	0,08	207500	2
SO ₄ ²⁻	666	0,20	11982	2
HCO ₃ ⁻	667	2,40	3671	2
NO ₃ ⁻	371	0,002	298	5
F ⁻	302	0,001	20	3
J ⁻	293	0,0001	317	3
Br ⁻	365	0,001	1360	4
S ²⁻	85	0,0015	376,8	3
CO ₂	610	1,52	4774	3
H ₂ SiO ₃	616	0,10	388	4
H ₂ TiO ₃	128	0,0007	10,78	4
HBO ₂	227	0,007	280	5
Ag	89	0,00003	0,4	6
Al	298	0,0005	1200	4
As	93	0,00025	42,63	5
Be	55	0,00008	0,01	6
Co	131	0,0002	2,7	4
Cr	99	0,0001	1,5	5
Cs	140	0,00004	10,75	6
Cu	275	0,0002	1153	6
Hg	61	0,00002	0,5	6
Li	397	0,0016	163	6
Ni	193	0,0005	6,6	4
Pb	208	0,0003	34	4,5
Rb	106	0,0014	9,37	6
Sb	52	0,00025	0,12	5
Se	34	0,00005	0,2	5
Sr	439	0,01	2200	6
Zn	286	0,0003	120	6

concentrations maximales individuelles varient entre 207 500 mg/l (Cl) et 0,01 mg/l (Be), les minimales entre 2,4 mg/l (HCO₃) et 0,00002 mg/l (Hg).

La figure 1 contient les sommes des éléments dissous en milligrammes par litre (ppm) et en milli-équivalents (epm). Les plus faibles concentrations en ppm sont autour de 130 mg/l. Environ 17 % des eaux ont des concentrations en dessous d'un gramme par litre. Ce sont des eaux faiblement minéralisées et actuellement très recherchées. Pour être

reconnues comme eau minérale naturelle elles devraient passer un examen de l'efficacité de leurs propriétés physiothérapeutiques.

La plus haute concentration est celle d'une saumure au point de saturation en NaCl.

La figure 2 donne la distribution des composants majeurs qui servent à la classification (voir tabl. 2 et § 4). Il est bien visible que le sodium et le calcium ainsi que le HCO₃ et

1. Distributions des concentrations en mg/l et méq/l.

2. Distribution des éléments et des composants majeurs.

3. Distribution des éléments et des composants spécifiques.

le chlorure devraient apparaître le plus souvent dans une dénomination géochimique.

La figure 3 contient les composants mineurs qui peuvent apparaître dans l'appellation balnéaire comme élément spécifique lorsqu'ils atteignent et dépassent les teneurs suivantes :

élément	mg/l	nombre d'analyses
Fe	1	615
I	1	293
S	1	111
CO ₂	1 000	610
F	1	302

4. Distribution de quelques éléments et composants de trace.

5. Distribution de quelques éléments et composants de trace.

6. Distribution de quelques éléments et composants de trace.

Il est évident que 40 % des eaux minérales sont des eaux naturellement carbogazeuses, c'est-à-dire 36 % de l'ensemble d'échantillons.

Dans le cas de l'iode il n'y a que 10 % d'environ la moitié de tous les échantillons qui dépassent la teneur exigée.

Les figures 4, 5 et 6 donnent un choix des éléments de trace. Par exemple les valeurs de As dépassent le seuil de 0,05 mg/l qui est la limite actuelle pour les eaux potables.

Pour une mise en bouteille et pour la « buvette » dans les stations thermale il est donc nécessaire d'enlever l'arsenic.

Prenons comme deuxième exemple le nitrate : parmi les 371 échantillons, seulement 10 % dépassent les 10 mg/l, mais seulement 3 %, la limite pour les eaux potables.

III ■ LES ANALYSES DANS LES DIAGRAMMES PIPER ■

Ces représentations relatives sont rangées en fonction de la concentration totale en ppm croissante (= sumppm).

Figure 7 : sumppm < 1 000 ppm

Tableau 2. — Résumé de la classification géochimique pour les eaux minérales ayant une concentration totale entre 1 000 et 10 000 mg/l.

Classification	Nombre des eaux minérales par groupe		Concentration [mg/l]	
	total	avec CO ₂ > 1000 mg/l	minimale	maximale
HCO₃				
Ca-HCO ₃	8	7	1046	2096
Ca-Mg-HCO ₃	19	17	1103	3291
Ca-Mg-Na-HCO ₃	3	2	2522	3395
Ca-Na-HCO ₃	8	7	1031	3521
Ca-Na-Mg-HCO ₃	2	2	1224	1468
Mg-Ca-HCO ₃	3	3	1030	2293
Na-HCO ₃	12	5	1314	9919
Na-Ca-HCO ₃	2	2	1722	2911
Na-Ca-Mg-HCO ₃	5	4	1004	2756
Na-Mg-HCO ₃	8	8	1942	4973
Na-Mg-Ca-HCO ₃	1	1	2288	
Na-HCO ₃ -Cl	29	12	1122	6204
Na-Ca-HCO ₃ -Cl	1	-	1015	
Na-Ca-Mg-HCO ₃ -Cl	1	-	1186	
Na-Mg-HCO ₃ -Cl	8	6	1013	7439
Na-Mg-Ca-HCO ₃ -Cl	1	1	5033	
Na-HCO ₃ -Cl-SO ₄	3	2	1343	3172
Na-Ca-HCO ₃ -Cl-SO ₄	1	1	2730	
Na-Ca-Mg-HCO ₃ -Cl-SO ₄	2	2	3736	4356
Ca-Mg-HCO ₃ -SO ₄ -Cl	1	-	1623	
Ca-Na-HCO ₃ -SO ₄ -Cl	2	-	1460	1536
Ca-Na-Mg-HCO ₃ -SO ₄ -Cl	2	-	1717	1827
Na-Ca-HCO ₃ -SO ₄ -Cl	2	-	1250	1338
Ca-HCO ₃ -SO ₄	4	3	1063	2912
Ca-Mg-HCO ₃ -SO ₄	9	6	1010	2531
Ca-Mg-Na-HCO ₃ -SO ₄	2	-	1438	1793
Ca-Na-HCO ₃ -SO ₄	5	2	1160	2862
Ca-Na-Mg-HCO ₃ -SO ₄	1	1	4460	
Mg-Ca-HCO ₃ -SO ₄	1	-	1354	
Na-HCO ₃ -SO ₄	2	-	1098	2438
Na-Ca-HCO ₃ -SO ₄	1	1	1397	
Na-Ca-Mg-HCO ₃ -SO ₄	1	1	1953	
Na-Mg-HCO ₃ -SO ₄	2	2	1388	4659

Classification	Nombre des eaux minérales par groupe		Concentration [mg/l]	
	total	avec CO ₂ > 1000 mg/l	minimale	maximale
SO₄				
Ca-SO ₄	34	-	1676	2952
Ca-Mg-SO ₄	8	1	1381	3136
Ca-Mg-Na-SO ₄	3	2	1339	2550
Ca-Na-SO ₄	5	2	1850	3674
Ca-SO ₄ -HCO ₃	18	5	1035	4721
Ca-Mg-SO ₄ -HCO ₃	13	5	1093	4042
Ca-Mg-Na-SO ₄ -HCO ₃	2	1	2058	3610
Ca-Na-SO ₄ -HCO ₃	9	4	1264	4643
Ca-Na-Mg-SO ₄ -HCO ₃	1	-	1768	
Na-Ca-SO ₄ -HCO ₃	2	-	1406	2033
Na-Ca-Mg-SO ₄ -HCO ₃	1	-	2045	
Na-SO ₄ -HCO ₃	1	-	2038	
Ca-SO ₄ -HCO ₃ -Cl	2	-	1295	1496
Ca-Na-SO ₄ -HCO ₃ -Cl	3	1	1767	5045
Mg-Ca-SO ₄ -HCO ₃ -Cl	1	-	2797	
Na-Ca-SO ₄ -HCO ₃ -Cl	1	-	1805	
Ca-SO ₄ -Cl-HCO ₃	1	-	1162	
Na-Ca-SO ₄ -Cl-HCO ₃	2	-	1883	3847
Ca-SO ₄ -Cl	2	1	1991	2762
Ca-Mg-Na-SO ₄ -Cl	1	1	2440	
Ca-Na-SO ₄ -Cl	7	-	1765	4230
Ca-Na-Mg-SO ₄ -Cl	2	-	1867	2718
Na-Ca-SO ₄ -Cl	3	-	5236	7654
Na-Mg-Ca-SO ₄ -Cl	1	-	6346	
Cl				
Na-Cl	57	14	1168	9884
Ca-Na-Cl	2	2	2122	2649
Na-Ca-Cl	10	6	2579	9995
Na-Cl-HCO ₃	28	2	1081	6558
Ca-Na-Cl-HCO ₃	2	2	1027	1317
Na-Ca-Cl-HCO ₃	20	10	1095	4590
Na-Cl-HCO ₃ -SO ₄	1	1	7412	
Ca-Na-Cl-HCO ₃ -SO ₄	2	2	1687	6461
Na-Ca-Cl-HCO ₃ -SO ₄	2	2	1631	7138
Na-Cl-SO ₄ -HCO ₃	1	-	3013	
Ca-Na-Cl-SO ₄ -HCO ₃	3	2	1821	3290
Na-Ca-Cl-SO ₄ -HCO ₃	5	5	4619	6111
Na-Cl-SO ₄	7	3	2028	9463
Ca-Na-Cl-SO ₄	2	-	4203	5868
Na-Ca-Cl-SO ₄	15	1	2489	9716

Il s'agit d'eaux faiblement minéralisées ou d'eaux douces.

Leur intérêt comme eau minérale vient souvent de leur teneur en éléments spécifiques (voir fig. 3).

Leur composition est typiquement Ca-Mg-HCO₃, en partie Ca-Mg-HCO₃-SO₄ jusqu'à Ca-Mg-SO₄.

Seulement quelques-unes montrent des teneurs un peu plus élevées en chlorures.

7. Diagramme PIPER pour les eaux ayant une concentration totale inférieure à 1 000 mg/l.

Figure 8 : 1 000 < sumppm < 10 000

Ici se situent la plupart des eaux minérales mises en bouteilles et utilisées dans le thermalisme.

Elles montrent une grande diversité, mais grosso modo elles peuvent être attribuées à 3 groupes :

- groupe Ca-(Mg)-HCO₃
- groupe Ca-(Mg)-SO₄
- groupe Na-(Ca)-Cl-SO₄.

Figure 9 : sumppm > 10 000

Il s'agit des eaux sodiques chlorurées, c'est-à-dire des saumures, en partie avec une teneur plus forte en SO₄. Ce sont les eaux profondes qui génétiquement se trouvent toujours dans les grands bassins sédimentaires ou qui sont les résultats de la diagénèse. En outre elles prouvent également les circulations dans les systèmes souterrains régionaux.

IV ■ LA CLASSIFICATION GÉOCHIMIQUE

Cette classification est basée sur les règles depuis longtemps en vigueur en Allemagne. Pour la dénomination, on prend en considération les pourcentages qui dépassent 20 milli-équivalents. Ils sont d'abord rangés en ordre décroissant des cations et ensuite des anions. Le tableau 2 résume les résultats pour les eaux ayant une concentration totale (sumppm) entre 1 000 et 10 000 mg/l.

Il existe 72 combinaisons. Les 4 groupes dominants sont les suivants :

Ca-Mg-HCO₃, Na-HCO₃Cl, Na-Cl, Ca-SO₄.

8. Diagramme PIPER pour les eaux ayant une concentration totale entre 1 000 mg/l et 10 000 mg/l.

9. Diagramme PIPER pour les eaux ayant une concentration totale supérieure à 10 000 mg/l.

Bibliographie

- CARLÉ W. (1975). — *Die Mineral- und Thermalwässer von Mitteleuropa*, Geologie, Chemismus, Genese. Bücher der Zeitschrift Naturwissenschaftliche Rundschau. 643 S., 14 Abb., 1402 Analysentabellen, 15 teils zweifarbige Karten in besonderer Mappe. Stuttgart (Wissenschaftliche Verlagsanstalt).
- DIENEMANN W. & FRICKE K. (1961). — *Mineral- und Heilwässer, Pseudo- und Heilbäder in Niedersachsen und seinen Nachbargebieten*, Geologie und Lagerstätten Niedersachsens 5. Die Lagerstätten und ihre Bewirtschaftung, 5. Abt. 475 S. Göttingen-Hannover.
- FRICKE K. & MICHEL G. (1969). — *Mineral- und Thermalwässer der Bundesrepublik Deutschland*, XXIII Intern. geol. Congr. 18, 31-57. Prag.