

ΠΡΟΕΛΕΥΣΗ ΚΑΙ ΕΞΕΛΙΞΗ ΤΩΝ ΑΛΜΕΩΝ ΤΩΝ ΕΒΑΠΟΡΙΤΙΚΩΝ ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΩΝ ΤΗΣ ΔΕΚΑΝΗΣ ΤΗΣ MULHOUSE (ΓΑΛΛΙΑ)

Δ. Πουτούκης* και J. Michelot*

ΣΥΝΟΨΗ

Η παρουσία μικροροών νερού μέσα στα ορυχεία άλατος της Αλσατίας αποτέλεσε το αντικείμενο αυτής της εργασίας. Ερευνήθηκε η προέλευση του νερού και των διαλυμένων αλάτων, χρησιμοποιώντας χημικούς (Cl^- , Br^-) και ισοτοπικούς (^2H , ^{18}O) ιχνηθέτες.

Οι ιοντικές περιεκτικότητες και ειδικά ο λόγος Br/Cl των άλμεων φαίνεται να είναι σύμφωνος με αυτόν μιας θαλάσσιας πρωτογενούς άλμης στο στάδιο καθίζησης του αλίτη, συλβίτη ή καρναλίτη ανάλογα με το βαθμό εξέλιξης του κάθε δείγματος. Η μεσολάβηση της διεργασίας της δολομιτοποίησης είχε σαν αποτέλεσμα τον εμπλουτισμό σε Ca^{2+} και την σημαντική ελάτωση σε Mg^{2+} των διαλυμάτων. Οι πολύ χαμηλές περιεκτικότητες σε SO_4^{2-} ελέγχονται από τον κορεσμό των Ca-SO_4 ορυκτών.

Από τα παραπάνω συμπεραίνεται ότι οι άλμες είναι απομένοντα μητρικά διαλύματα των επί τόπου εβαποριτικών ορυκτών, με άλλα λόγια τροποποιημένα συγγενετικά νερά.

Οι ισοτοπικές περιεκτικότητες των άλμεων αντανακλούν ένα προχωρημένο στάδιο εξάτμισης θαλάσσιου ή και μετεωρικού νερού. Τέλος, αποκλείστηκε η κυκλοφορία μετεωρικού νερού μεταγενέστερου της ιζηματογένεσης των εβαποριτικών ορυκτών.

ABSTRACT

This study deals with the occurrence of brine seepage flows in the salt mines of Alsace. Investigations were undertaken in order to understand the origin of water and of dissolved salts, by utilizing chemical (Cl^- , Br^-) and isotopic (^2H , ^{18}O) tracers.

Ionic contents of the sampled brines, and Br/Cl ratio in particular, have been found to correspond to those of primary marine brines, at the halite, sylvite or carnallite stage, depending on the considered sample. Because of dolomitization, these solutions have been enriched in Ca^{2+} with a subsequent depletion in Mg^{2+} . The very low SO_4^{2-} contents are controlled by the saturation with respect to Ca-SO_4 minerals.

It is concluded that the brines are residual mother solutions of the salt minerals present in the mine, in other words, they are modified connate waters.

Stable isotope contents of the brines reflect an evolved stage of evaporation of a marine, or meteoric water. Finally, a meteoric water circulation posterior to the evaporitic minerals sedimentation can be excluded.

* Laboratoire d'Hydrologie et de Géochimie Isotopique, Université Paris-Sud, Bât. 504, 91405 Orsay Cedex, France.
Present adress: 10 Gr. Zaliki St., 53146 Thessaloniki, Greece.

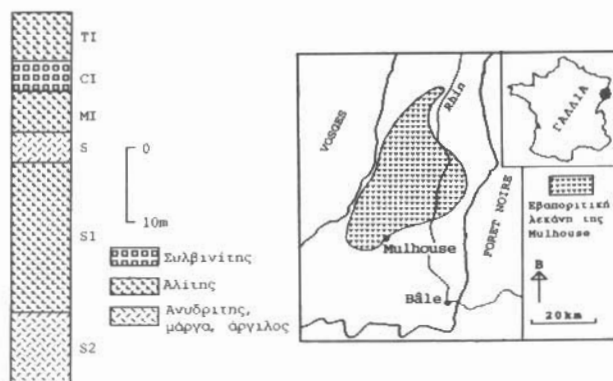
ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η παρουσία νερού υψηλής αλατότητας μέσα στα ορυχεία ποτάσας της Αλατίας, με δεδομένο ότι οι αλατούχοι σχηματισμοί θεωρούνται υδρογεωλογικά στεγανοί, προκαλεί ένα ιδιαίτερο επιστημονικό, οικονομικό και περιβαλλοντικό ενδιαφέρον.

Κατά τον Carpentier et al., (1974) ο ορισμός άλμη δίνεται σε διαλύματα των οποίων το φορτίο αλατότητας είναι μεγαλύτερο από 100 g/l. Η προέλευση των άλμεων μπορεί κυρίως να είναι πρωτογενής, όταν η δευτερογενής εάν προέρχονται από τη διάλυση ορυκτών αλάτων. Ακόμη, μπορεί να είναι προϊόντα ανάμιξης διάφορων τύπων άλμεων.

Μια πρωτογενής άλμη θαλάσσιας προέλευσης μεταβάλλει τις ιοντικές της συγκεντρώσεις σε σχέση με το βαθμό εξάτμισης και την κρυστάλλωση των εβαποριτικών ορυκτών, που κατά σειρά καθίζησης είναι: άλατα-Ca, άλατα-SO₄ άλατα-Na, άλατα-K άλατα-Mg (Braitsch, 1971, Sonnenfeld, 1984).

Η προέλευση του νερού των εβαποριτικών σχηματισμών τη λεκάνης Mulhouse, των διαλυμένων αλάτων, η υδροχημική τους εξέλιξη και η διερεύνηση των πιθανών δεσμών μεταξύ των άλμεων και οποιουδήποτε άλλου νερού (θαλάσσιου, διαγενετικού, μετεωρικού σημερινής ή παλαιότερης ηλικίας) αποτέλεσε το κύριο αντικείμενο αυτής της εργασίας. Η έρευνα βασίστηκε στη χρήση ισοτοπικών και υδροχημικών φυσικών ιχνηθετών.



Σχ. 1: Η εβαποριτική λεκάνη της Mulhouse και λιθολογική τομή της βάσης της ενότητας "αλάτι IV" (Blanc-Valleron, 1990). TI, CI, MI, S, S1, S2 βλέπε κείμενο.

Fig. 1: Evaporitic basin of Mulhouse and lithological section of the base of the "salt IV" bed (Blanc-Valleron, 1990). TI, CI, MI, S, S1, S2 see texte.

ΓΕΩΛΟΓΙΚΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ

Η εβαποριτική λεκάνη της Mulhouse (Γαλλία) βρίσκεται μέσα στο τεκτονικό βύθισμα του Ρήνου, στα σύνορα Γαλλίας-Γερμανίας, και περιορίζεται ανατολικά και δυτικά από τις κρυσταλλικές μάζες του Μέλανα Δρυμού (Forêt Noire) και των Βοσγίων (Vosges) αντίστοιχα και από τον Ιούρα (Joura) στο νότο (Σχ. 1). Οι γεωτρήσεις που έγιναν για τον εντοπισμό υδρογονανθράκων και την αξιολόγηση των κοιτασμάτων ποτάσας έδωσαν μια πλήρη λιθοστρωματογραφική εικόνα της λεκάνης.

Οι αλατούχοι σχηματισμοί, συνολικού πάχους ≈1800m, αποτελούνται κύρια από αλίτη και έχουν μελετηθεί και χωριστεί (Wagner, 1929, Maikovsky, 1941, Courtot et al., 1972, Blanc-Valleron et Gannat, 1985) σε κατώτερο, μέσο και ανώτερο αλατούχο, ηλικίας ανωτέρου Ηώκαινου μέχρι μέσο Ολιγόκαινο. Στους σχηματισμούς αυτούς παρεμβάλλονται λιγότερο ή περισσότερο παχιές εν-

στρώσεις, αργίλων μαργών και ανυδριτών ή γύψων. Ιδιαίτερα έχει μελετηθεί η βάση της ενότητας "αλάτι IV", εξαιτίας του οικονομικού ενδιαφέροντος που παρουσιάζει από την εμφάνιση δύο στρωμάτων ποτάσας. Στο σχήμα 1 φαίνεται η στρωματογραφική ακολουθία της βάσης της ενότητας "αλάτι IV" που αποτελείται από τα μαργοανυδριτικά στρώματα S2 και S, από τις εναλλαγές αλίτη, ανυδρίτη και αργίλων των στρωμάτων S1, M1 και T1 και τέλος από το κατώτερο στρώμα της ποτάσας CI, πάχους ≈5m.

Ειδικά το στρώμα CI έχει σχηματιστεί από κυκλικές αποθέσεις "στείρων" (άργιλοι, ανθρακικά και ανυδρίτης), αλίτη (NaCl) και συλβίτη (KCl) ηλικίας κατώτερου Ολιγόκαινου (Blanc-Valleron, 1990).

Στο κέντρο της λεκάνης έχουμε την παρουσία του καρναλίτη (KMgCl₃·6H₂O). Την εβαποριτική σειρά ακολουθούν μάργες, δολομιτικοί ασβεστόλιθοι, γύψοι, ψαμμίτες και τέλος αλλούβιες αποθέσεις σημαντικού πάχους.

ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ - ΜΕΘΟΔΟΙ

Η δειγματοληψία νερού έγινε μέσα στις σήραγγες των ορυχείων ποτάσας της Αλσατίας (MDPA) και ειδικά στα στρώματα CI (8 δείγματα) και S (1 δείγμα) σε βάθος 400 με 700m από την επιφάνεια του εδάφους.

Οι κύριες εμφανίσεις νερού παρατηρούνται κατά την εξόρυξη του μεταλλεύματος και εκδηλώνονται με μικροροές, οι οποίες εξαιτίας της μεγάλης ικανότητας εξάτμισης της ατμόσφαιρας του ορυχείου και της μικρής παροχής σχηματίζουν σταλακτίτες.

Κατά τη διάρκεια της συλλογής των δειγμάτων έγιναν οι απαραίτητες ενέργειες για να αποφευχθούν, η εξάτμιση εξαιτίας της υψηλής θερμοκρασίας της ατμόσφαιρας του ορυχείου (30-40°C) και η καθίζηση ορυκτών εξαιτίας αλλαγής των συνθηκών πίεσης και θερμοκρασίας των διαλυμάτων.

Η μεθοδολογία που ακολουθήθηκε βασίστηκε στη χρήση φυσικών ιχνηθετών του περιβάλλοντος, χημικών και ισοτοπικών, κατάλληλων για τη μελέτη των άλμεων.

Η υδροχημική μελέτη στηρίχθηκε στη χημική συμπεριφορά του Br⁻ και του Cl⁻ των άλμεων διότι ανάμεσα στις ιοντικές μεταβολές των οι τιμές των συγκεκριμένων αλογόνων θεωρούνται "διατηρημένες" (conservative ion) και παρουσιάζουν ένα ξεχωριστό υδροχημικό ενδιαφέρον (Braitsch and Hermann, 1963). Κατά τη διάρκεια της εξάτμισης του νερού της θάλασσας ο λόγος Cl⁻/Br⁻ (g/g) παραμένει σταθερός μέχρι την αρχή της καθίζησης του αλίτη και είναι ≈300 (Hermann et al., 1973). Έπειτα, ελαττώνεται σταδιακά εξαιτίας της μεγάλης συμμετοχής του Cl⁻ στην κρυστάλλωση των εβαποριτικών ορυκτών και είναι ανάλογος με το κάθε στάδιο εξέλιξης του διαλύματος.

Οι λόγοι των σταθερών ισοτόπων του νερού ¹⁸O/¹⁶O και 2H/1H είναι σημαντικοί δείκτες της προέλευσής του και μάρτυρες των πιθανών ανταλλαγών με το γεωλογικό περιβάλλον ή με άλλες ενώσεις. Οι τιμές δ¹⁸O και δ²H εκφράζουν τη μεταβολή της συγκέντρωσης των βαριών ισοτόπων σε σχέση με ένα πρότυπο, το οποίο για τα ισότοπα του νερού είναι το SMOW (Standard Mean Ocean Water) (Craig, 1961):

$$\delta(\text{‰}) = [(R_{\text{δείγμα}} - R_{\text{πρότυπο}}) / R_{\text{πρότυπο}}] \cdot 10^3$$

όπου R = αφθονία σε βαριά ισότοπα / αφθονία σε ελαφρά ισότοπα (ενός δείγματος ή ενός προτύπου).

Κατά τη διάρκεια της συμπύκνωσης του διαλύματος κάτω από το φαινόμενο της εξάτμισης, το κλάσμα του υγρού που απομένει εμπλουτίζεται όλο και περισσότερο σε βαριά ισότοπα και η τελική του τιμή εξαρτάται από τοπικούς κλιματικούς παράγοντες όπως η θερμοκρασία και η ταχύτητα εξάτμισης (Gonfiantini, 1966, Fontes and Gonfiantini, 1967, Pierre, 1982).

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ - ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Υδροχημική προσέγγιση

Τα δείγματα νερών των εβαποριτικών σχηματισμών της λεκάνης Mulhouse έχουν μια υψηλή συγκέντρωση σε άλατα που φθάνει μέχρι και 475 g/l του διαλύματος. Οι συγκεντρώσεις Cl^- των διαλυμάτων είναι από 205 μέχρι 296 g/l και αντιστοιχούν πάνω από το 98% του συνολικού φορτίου των ανιόντων, ενώ αυτό των κατιόντων είναι καταμεμημένο μεταξύ του Ca^{2+} , Na^+ , Mg^{2+} και K^+ (Πίνακας 1). Στο σύνολο των δειγμάτων οι ιοντικές τιμές που μετρήθηκαν παρουσιάζονται αρκετά ομογενείς για κάθε στοιχείο. Μπορούμε όμως να διακρίνουμε τρεις υδροχημικές κατηγορίες (Σχ. 2):

- Na-Ca-Cl τύπος, ο οποίος αντιστοιχεί στο δείγμα 3 που πάρθηκε στο μαργοανυδριτικό στρώμα S.

- Ca-Na-Cl τύπος, που αντιπροσωπεύει τα δείγματα, τα οποία λήφθηκαν μέσα στο κατώτερο στρώμα ποτάσας (CI).

- Ca-Mg-Cl τύπος, που χαρακτηρίζει το δείγμα 8 το οποίο προέρχεται από το κεντρικό βύθισμα της λεκάνης (στρώμα CI), όπου εμφανίζεται και ο καρναλίτης.

Τα αλογόνα Cl^- και Br^- , που θεωρούνται ανεπηρέαστα από διαγενετικές διεργασίες και τροποποιούνται μόνο από τα φαινόμενα της ανάμιξης, διάλυσης και καθίζησης, κρίνονται κατάλληλα για τη μελέτη των υπεράλμυρων νερών, όπου το Cl^- είναι το κυρίαρχο ιόν.

Πίν. 1: Αποτελέσματα χημικών (meq/l) και ισοτοπικών (% vs SMOW) αναλύσεων των άλμωων της εβαποριτικής λεκάνης της Mulhouse.

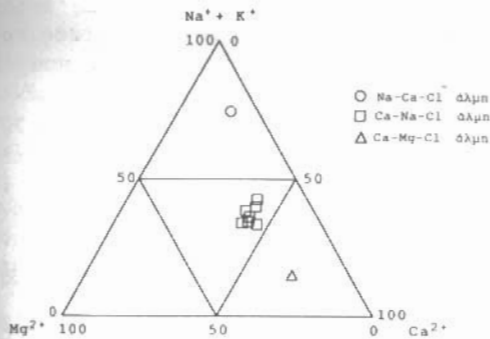
Tab. 1: Chemical (meq/l) and isotopic (% vs SMOW) data of the brines of the evaporitic basin of Mulhouse.

Δείγμα	Γεωλογικός ορίζοντας	Cl^-	Br^-	SO_4^{2-}	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na^+	K^+	$\delta^2\text{H}$	$\delta^{18}\text{O}$
1	CI	6882	76	0.5	2892	1461	1553	671	-28.5	4.83
2	CI	6673	69	4.4	2836	1475	1725	676	-28.5	4.81
3	S	5781	34	2.4	878	527	3999	218	-25.8	5.13
4	CI	7232	78	0.5	2968	1503	1417	871	-31.0	
5	CI	6913	68	8.4	2983	1372	1559	967	-29.0	5.48
6	CI	7452	74	0.5	3398	1570	1539	939	-35.0	4.73
7	CI	6996	79	10.7	2857	1575	1568	661	-29.5	4.74
8	CI	8345	118	0.5	5187	1406	486	508	-42.2	5.85
9	CI	7007	76	0.5	2972	1283	1658	1010	-32.8	5.36

Στο διάγραμμα Br^- σε σχέση με το Cl^- (Σχ. 3α) τοποθετήθηκαν οι τιμές των τριών υδροχημικών οικογενειών των δειγμάτων όπως και η καμπύλη εξέλιξης του νερού της θάλασσας κατά την εξάτμιση.

Απεικονίζονται επίσης και οι τιμές που αντιπροσωπεύουν τα διάφορα ορυκτά που καθιζάνουν κατά τη διάρκεια της εξάτμισης (Valyashko, 1956, Zherebtsova and Volkova, 1966, Ivanov and Voronova, 1972, Hermann, 1973, Pierre, 1982, σε Matray, 1988)

Παρατηρείται ότι ο λόγος Br^-/Cl^- και οι συγκεντρώσεις σε Cl^- των διαλυμάτων συμπίπτει γενικά με αυτόν ενός θαλάσσιου διαλύματος που έφθασε στο στάδιο καθίζησης του αλίτη για τον πρώτο τύπο νερού, του συλβίτη για το δεύτερο και του καρναλίτη για την τρίτη υδροχημική οικογένεια (Σχ. 3α). Αυτοί οι βαθμοί υδροχημικής εξέλιξης συμφωνούν με τη λιθολογία της κάθε δειγματοληφθείσας περιοχής, υποδηλώνοντας έτσι ότι η άλμη Na-Ca-Cl είναι

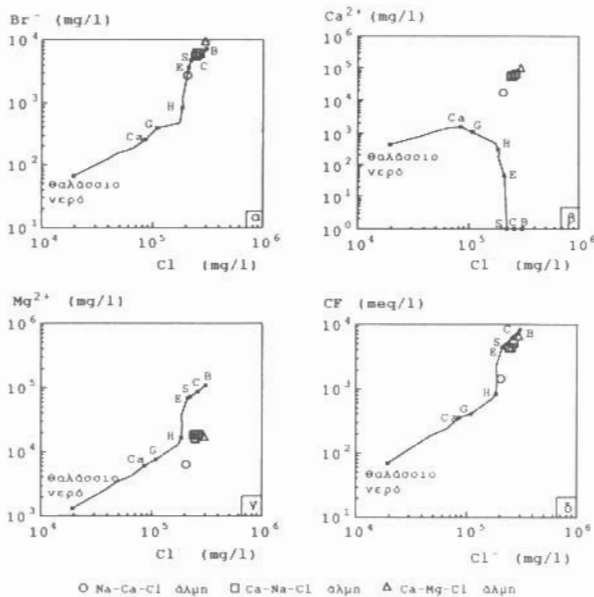


Σχ. 2: Τριγωνικό διάγραμμα Mg-Ca-(Na+K).

Fig. 2: Ternary plot Mg-Ca-(Na+K).

σύμφωνη με ένα μητρικό διάλυμα του αλίτη, η άλμη Ca-Na-Cl με ένα πρωτογενή θαλάσσιο διάλυμα του συλβίτη, ενώ η άλμη Ca-Mg συμφωνεί με μια μητρική άλμη του καρναλίτη.

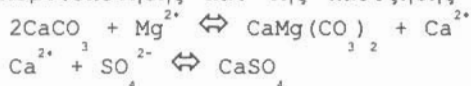
Μπορούμε δηλαδή να υποθέσουμε ότι τα νερά είναι τα υπολείμματα των μητρικών διαλυμάτων των επί τόπου εβαποριτικών ορυκτών και άρα συγγενετικά νερά. Όμως, αν εξαιρέσουμε τις περιεκτικότητες σε K⁺ και μερικώς Na⁺, οι υπόλοιπες τιμές των ιόντων παρουσιάζονται σημαντικά διαφοροποιημένες σε



Σχ. 3: Νερά των εβαποριτικών σχηματισμών της λεκάνης Mulhouse. Ιόντα σε σχέση με το Cl. Η καμπύλη εξάτμισης του θαλάσσιου νερού και τα σημεία αρχής καθίζησης του: Ca-ασβεστίτη, G-γύψου, H-αλίτη, E-εψομίτη, S-συλβίτη, C-καρναλίτη, Β-μπισοφίτη είναι από Valyashko, 1956, Zherebtsova and Volkova, 1966, Ivanov and Voronova, 1972, Herrmann, 1973, Pierre, 1982, σε Matray, 1988.

Fig. 3: Formation waters of Mulhouse basin. Ions versus Cl⁻. The seawater evaporation trajectory and the points of start precipitation of: Ca-calcite, G-gypsum, H-halite, E-epsomite, S-sylvite, C-carnallite, B-bischofite are for Valyashko, 1956, Zherebtsova and Volkova, 1966, Ivanov and Voronova, 1972, Herrmann, 1973, Pierre, 1982, in Matray, 1988.

σχέση με μια θαλάσσια άλμη στο στάδιο καθίζησης του συλβίτη. Ειδικά, παρατηρείται ελάττωση των τιμών του Mg^{2+} και των SO_4^{2-} καθώς και σημαντικός εμπλουτισμός σε Ca^{2+} των διαλυμάτων (Σχ. 3β και 3γ). Η διαδικασία που θα μπορούσε να ερμηνεύσει αυτές τις αυξομειώσεις των ιόντων, σε σχέση πάντα με μία πρωτογενή θαλάσσια άλμη αυτού του σταδίου εξέλιξης, είναι αυτή της δολομιτοποίησης και της καθίζησης θειϊκού ασβεστίου:



Πράγματι, ο εμπλουτισμός σε Ca^{2+} εξισορροπείται χημικά από την ελάττωση σε Mg^{2+} και SO_4^{2-} που διακρίνεται στα διαλύματα.

Συγκεκριμένα, εξετάζοντας το χημικό ισοζύγιο των άλμεων παρατηρείται ότι η ελάττωση του Mg^{2+} , της τάξης του 77% σε σχέση με ένα μητρικό διάλυμα του συλβίτη, αντιστοιχεί κατά 69% στο Ca^{2+} του διαλύματος και κατά 31% στο Ca^{2+} που μαζί με τα SO_4^{2-} , έλαβε μέρος στο σχηματισμό του ανυδρίτη ($CaSO_4$). Στο σχήμα 3δ, η σχέση που πρότεινε ο Carpenter, (1978):

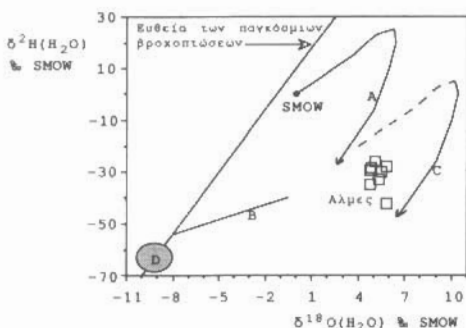
$$CF = Ca^{2+} + Mg^{2+} + Sr^{2+} - SO_4^{2-} - HCO_3^- \text{ (meq/l)}$$

παίρνει υπόψη της το παραπάνω μοντέλο. Η καλή αντιστοιχία των τιμών των δειγμάτων με αυτών της καμπύλης υποδηλώνει ότι τα νερά μπορούν να είναι το αποτέλεσμα μιας πρωτογενούς άλμης του συλβίτη (Σχ. 3δ), που έχει επηρεαστεί από διαγενετικές διεργασίες και γενικά από δευτερογενή φαινόμενα.

Ισοτοπική προσέγγιση

Η ισοτοπική σύσταση των δειγμάτων είναι στο σύνολό τους αρκετά ομογενής (Πίνακας 1). Οι τιμές $\delta^{18}O$ έχουν μετατραπεί από μια κλίμακα ενεργότητας, όπου είχαν μετρηθεί, σε μια κλίμακα συγκέντρωσης (Sofer and Gat, 1972) για να αντισταθμιστούν οι επιρροές της μεγάλης περιεκτικότητας σε Mg^{2+} και Ca^{2+} του διαλύματος και για να εντοπιστούν πιθανές αναμίξεις ή αύξηση της αλμυρότητας από διάλυση ορυκτών αλάτων. Η μετατροπή αυτή επιφέρει μια αύξηση του $\delta^{18}O$ της τάξης του 1,5%.

Η ισοτοπική σύσταση των άλμεων μεταφέρθηκε σε ένα διάγραμμα δ^2H σε σχέση με το $\delta^{18}O$ (Σχ. 4). Στο ίδιο διάγραμμα εμφανίζονται η ευθεία των μετεωρικών νερών, καθώς επίσης και η καμπύλη εξέλιξης του θαλάσσιου νερού (A) κατά τη διάρκεια της εξάτμισης (Pierre, 1982).



Η πορεία αυτής της καμπύλης εξαρτάται από τις ισοτοπικές κλασματώσεις που συνδέονται, με το λόγο υγρασία του αέρα/ενεργότητα του νερού, με το νερό του διαλύματος και το νερό των ένυδρων ιόντων και τέλος από την καθίζηση σημαντικά ένυδρων ορυκτών αλάτων (Fontes, 1966, Gonfiantini, 1966,

Σχ. 4: $\delta^{18}O$ σε σχέση με το δ^2H . A: Καμπύλη εξέλιξης του θαλάσσιου νερού κατά την εξάτμιση (Pierre, 1982). B: Εξάτμιση μετεωρικού νερού. C (Συνεχής καμπύλη): Ισοτοπική σύσταση του νερού ενυδάτωσης μιας θαλάσσιας πρωτογενούς γύψου Knauth and Beeunas, 1986). D: Ισοτοπική σύσταση του φρεάτιου υδροφόρου ορίζοντα.

Fig. 4: $\delta^{18}O$ versus δ^2H . A: Seawater evaporation trajectory (Pierre, 1982), B: Evaporation line of meteoric water. C (Solid parts): Isotope contents of primary gypsum hydration water (Knauth and Beeunas, 1986). D: Isotope contents of groundwater.

Sofer and Gat, 1972, Gonfiantini, 1986).

Η θέση των τιμών των άλμεων στο σχήμα 4 μας επιτρέπει να κάνουμε τις παρακάτω υποθέσεις σχετικά με την προέλευσή τους:

Τα διαλύματα θα μπορούσαν να είναι το αποτέλεσμα της υπέρμετρης εξάτμισης ενός θαλάσσιου νερού, υπόθεση με την οποία είναι σύμφωνη και η υδροχημεία. Η θέση των τιμών των δειγμάτων στα δεξιά αυτής της καμπύλης (Α) (Σχ. 4) ενδεχομένως δείχνει τον εμπλουτισμό του 180 από την ισοτοπική ανταλλαγή ανάμεσα στο νερό και το γεωλογικό περιβάλλον ή πιθανότερα τη διαφορετική πορεία της καμπύλης εξαιτίας ξεχωριστών κλιματικών συνθηκών που επικρατούσαν στην περιοχή κατά το κάτω Ολιγόκαινο (Schuler, 1988)

- Μια συνεχής εξάτμιση ενός μετεωρικού νερού του Ολιγόκαινου (Β) (Σχ. 4) θα μπορούσε να έχει παρόμοιες ισοτοπικές περιεκτικότητες, με την προϋπόθεση όμως να έχει μεσολαβήσει διάλυση του συνόλου μιας παλιάς εβαποριτικής σειράς για να έχουμε ένα λόγο Cl/Br παρόμοιο με αυτόν της θάλασσας (Routoukis et al., 1992).

- Επίσης, τα διαλύματα θα μπορούσαν να είναι το προϊόν ανάμιξης των δύο παραπάνω τύπων νερού σε διάφορα ποσοστά και / ή βαθμούς εξέλιξης.

- Η δευτερογενής μετατροπή της γύψου ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) σε ανυδρίτη (CaSO_4) θα μπορούσε να ελευθερώσει θεωρητικά για κάθε kg^4 γύψου 209g νερού κατά τη διάρκεια αυτής της διαδικασίας. Οι ισοτοπικές της καμπύλης C (Knauth and Beeunas, 1986). Η διαφορετική όμως πορεία της καμπύλης σε σχέση με τις ισοτοπικές περιεκτικότητες των δειγμάτων αλλά και οι χημικοί λόγοι δεν συνηγορούν υπέρ της ύπαρξης δευτερογενούς (διαγενετικής) άλμης (Σχ. 4).

- Η συμμετοχή/ανάμιξη σημερινού μετεωρικού νερού (D) με της άλμης θα μετέφερε τις ισοτοπικές τους τιμές προς την ευθεία των παγκόσμιων βροχοπτώσεων. Δεν παρατηρείται όμως καμία τέτοια συγγένεια (Σχ. 4). Ακόμη η υδροχημεία και ειδικά οι λόγοι Br/Cl δεν φαίνεται να έχουν υποστεί καμία αραίωση με μετεωρικό νερό (Σχ. 3α).

Η θέση των τιμών των δειγμάτων δεν επιτρέπει να συνηγορήσουμε υπέρ της μιας ή της άλλης υπόθεσης, αποκλείει όμως τη διαγενετική προέλευση των άλμεων από την αφυδάτωση της γύψου ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) καθώς και την κυκλοφορία σημερινού ή και παλαιότερης ηλικίας μετεωρικού νερού, που θα εμφανιζόταν σαν μια δευτερογενή άλμη (Routoukis, 1991).

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η υδρογεωχημική και ισοτοπική μελέτη των νερών των εβαποριτικών σχηματισμών της λεκάνης της Mulhouse επέτρεψε τον καθορισμό της προέλευσης και της υδροχημικής τους εξέλιξης.

Η χημεία των κύριων στοιχείων και ιδιαίτερα του λόγου Cl/Br έδειξε ότι οι υδροχημικοί χαρακτήρες των άλμεων συμφωνούν με το γεωλογικό περιβάλλον όπου έγινε δειγματοληψία, υποδηλώνοντας ότι είναι συγγενετικά νερά, δηλαδή απομένοντα μητρικά διαλύματα των επί τόπου εβαποριτικών ορυκτών του Ολιγόκαινου. Η προέλευση αυτού του συγγενετικού νερού θα μπορούσε να είναι θαλάσσια ή και ηπειρωτική μετά από διάλυση μίας ολόκληρης εβαποριτικής σειράς.

Σε σχέση με μια θαλάσσια πρωτογενή άλμη στο στάδιο καθίζησης του συλβίτη, όπως δείχνει ο λόγος Cl/Br, ο χημισμός των διαλυμάτων έχει υποστεί ορισμένες διαφοροποιήσεις (π.χ. εμπλουτισμός σε Ca^{2+} , ελάττωση σε Mg^{2+} και SO_4^{2-}), που μπορούν να ερμηνευτούν με τη διαδικασία της δολομιτοποίησης και της καθίζησης θειικού ασβεστίου.

Τέλος, φαίνεται ότι μετά την απόθεση των ορυκτών αλάτων, οι άλμης δεν έχουν υποστεί αραίωση ή και ανάμιξη με δευτερογενείς άλμης, γεγονός που θα μαρτυρούσε την κυκλοφορία μετα-ολιγοκαινικού μετεωρικού νερού μέσα στους εβαπορίτες.

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- BLANC-VALLERON, M. M. (1990). Les formations paléogènes évaporitiques du bassin potassique de Mulhouse et des bassins plus septentrionaux d'Alsace. These es Sciences, Univ. L. Pasteur, Strasbourg, 330p.
- BLANC-VALLERON, M. M. et GANNAT, E. (1985). Cartographie de subsurface du salifère supérieur du bassin potassique de Mulhouse (Oligocene, Alsace). Bul. Soc. géol. France, 1, 6, 823-836.
- BRAITSCH, O. (1971). Salt deposits. Their origin and composition. Springer Verlag, Berlin, 297 p.
- BRAITSCH, O. and HERRMANN, A. G. (1963). Zur geochemie des broms in salinaren sedimenten. Teil I. Experimentelle bestimmung der Bromverteilung in verschiedenen natürlichen Salzsystemen. Geochim. Cosmochim. Acta, 27, 361-391.
- CARPENTER, A. B. (1978). Origin and chemical evolution of brines on sedimentary basins. Okla. Geol. Surv. Circ., 79, 60-77.
- CARPENTER, A. B., TROUT, M. L. and PICKETT, E. E. (1974). Preliminary report on the origin and chemical evolution of lead and zinc-rich brines in central Mississipi. Econ. Geol., 69, 1191-1206.
- COURTOT, C., GANNAT, E. et WEDNLING, E. (1972). Le bassin potassique de Mulhouse et ses environs. Etude du tertiaire. Sci. Géol. Bull., 25, 2/3, 69-81.
- CRAIG, H. (1961). Isotopic variations in meteoric waters. Science, 133, 1702-1703.
- FONTES, J. Ch. (1966). Interêt en géologie d'une étude isotopique de l'évaporation. Cas de l'eau de mer. C. R. Acad. Sci. Paris, 263, D, 1950-1953.
- FONTES, J. Ch. (1976). Isotopes du milieu et cycles des eaux naturels: quelques aspects. These es Sciences, Univ. Paris VI, 208 p.
- FONTES, J. Ch. et GONFIANTINI, R. (1967). Comportement isotopique au cours de l'évaporation de deux bassins sahariens. Earth Planet. Sci. Lett., 3, 258-266.
- GONFIANTINI, R. (1966). Effetti isotopici nell'evaporazione di acque salate. Atti Soc. Tosc. Sci. Nat., A, 72, 550-569.
- GONFIANTINI, R. (1986). Environmental isotopes in lake studies. In p. Fritz and J. Ch. Fontes (Eds), Handbook of Environmental isotope Geochemistry (Vol. 2), The terrestrial Environmet (B), Elsevier, Amsterdam, 113-168.
- HERRMANN, A. G., KNAKE, D., SCHNEIDER, J. and PETERS H. (1973), Geochemistry of modern seawater and brines from salt pans: Main components and bromide distribution, Contrib. Mineral. And Petrol., 40, 1-24.
- IVANOV, A. A. and VORONOVA, M. L. (1972). Evaporite formations. Nedra, Moscow, 131 p.
- KNAUTH L.. P. and BEEUNAS M. A. (1986). Isotope geochemistry of fluid inclusions in Permian halite with implications for the history of ocean water and the origin of saline formation waters. Geochim. Cosmochim. Acta, 50, 419-433.
- MAIKOVSKY, V. (1941). Contribution à l'étude stratigraphique du bassin potassique d'Alsace. Mém. Serv. Carte géol. Als. Lorr., 6, 192 p.
- MATRAY, J. M. (1988). Hydrochimie et géochimie isotopique des saumures pétrolières du Trias et du Dogger dans le bassin de Paris. Thèse en sciences, Univ. Paris-Sud, Orsay, 120 p.
- PIERRE, C. (1982) Teneurs en isotopes stables (^{18}O , ^{2}H , ^{13}C , ^{34}S) et conditions de genèse des évaporites marines: application à quelques

- milieux actuels et au Messinien de la Méditerranée. Thèse ès Sciences, Univ. Paris-Sud, Orsay, 266 p.
- POUTOUKIS, D. (1991). Hydrochimie, teneurs isotopique et origine des saumures associées aux gisements de potasse d'Alsace. These en Sciences, Univ. Paris-Sud, 141 p.
- POUTOUKIS, D., MICHELOT, J. L., FONTES, J. Ch., BLANC, P. L. et ANSART, M. (1992). Hydrochimie, teneurs isotopiques et origine des saumures associées aux gisements de potasse d'Alsace. In: International Symposium on the Use of Isotope Techniques in Water Resources Development 1991, IAEA-SM-319, Vienne 1991, 654-656.
- SCHULER, M. (1988). Environnements et paléoclimats paléogènes. Palynologie et biostratigraphie de l'Eocène et de l'Oligocène inférieur dans les fossés rhénan, rhodanien et de Hesse. Thèse ès Sciences, Univ. L. Pasteur, Strasbourg, 383 p.
- SOFER, Z. and GAT, J. R. (1972). Activities and concentrations of oxygen-18 in concentrated aqueous salts solutions: analytical and geophysical implications. Earth Planet. Sci. Lett., 15, 232-238.
- SONNENFELD, P. (1984) Brines and Evaporites. Academic Press, Inc, 613 p.
- VALYASHKO, M. G. (1956). Geochemistry of bromine in the processes of salt deposition and the use of the bromine content as a genetic and prospecting criterion. Geochemistry, 6, 570-589.
- WAGNER, W. (1929). Géologie des puits de mine de potasse de la Haute-Alsace. Concession Alex. Concession Amélie. Concession Marie-Louise. Mém. Serv. Carte géol. Als. Lorr., 1, 242 p.
- ZHEREBTSOVA, I. K. and VOLKOVA, N. N. (1966). Experimental study of behavior of trace elements in the process of natural solar evaporation of Black Sea water and Sasyk-Sivash brine. Geokhem. Int., 3, 656-670.