

Programme TEMPUS S-JEP 09781/95  
GESTION ET PROTECTION  
DE LA RESSOURCE EN EAU

MINISTERUL ÎNVAȚĂMÂNTULUI

**PHILIPPE OLIVE**

# INTRODUCTION A LA GEOCHIMIE DES EAUX CONTINENTALES

Série coordonnée par:

**RADU DROBOT**

Université Tehnique de Construction, Bucarest

**JEAN PIERRE CARBONNEL**

Université Pierre et Marie Curie, Paris 6

**EDITURA DIDACTICĂ ȘI PEDAGOGICĂ, R.A. - BUCUREȘTI  
1996**

MINISTERUL ÎNVAȚĂMÂNTULUI

**PHILIPPE OLIVE**

*A Pierre AUBERT pour l'aide  
internationale et scientifique qui a  
été si précieuse.*

*Avec toute mon amitié*

*P. Olive*

*24 mars 1997*

# INTRODUCTION A LA GEOCHIMIE DES EAUX CONTINENTALES

Série coordonnée par:

**RADU DROBOT**

Université Tehnique de Construction, Bucarest

**JEAN PIERRE CARBONNEL**

Université Pierre et Marie Curie, Paris 6

EDITURA DIDACTICĂ ȘI PEDAGOGICĂ, R.A. - BUCUREȘTI  
1996

**ISBN 973-30-5648-0**

**Copyright © 1997 Toate drepturile asupra acestei ediții  
sunt rezervate Editurii Didactice și Pedagogice, R. A.**

**Redactor : ing. Iuliana ARHANGHELSCI  
Tehnoredactor : Magdalena COȘEA  
Grafician : Dumitru ȘMALENIC**

## DE LA PART DES COORDINATEURS:

*L'organisation d'un programme de mise à jour des connaissances scientifiques dans le domaine des eaux et de l'environnement a été évoquée au cours de l'année 1990 par les universitaires et techniciens roumains à l'occasion des premières visites après 1989 des collègues français à Bucarest.*

*Ce projet a pu prendre forme grâce au soutien financier du programme TEMPUS - PHARE initié par la Communauté Européenne pour aider les pays de l'Europe d'Est à restructurer leur enseignement supérieur.*

*Le programme organisé selon les principes du D.E.A national français d'hydrologie a débuté effectivement durant l'année universitaire 1992/1993 et a regroupé des partenaires de France (l'Université "Pierre et Marie Curie", qui a été le coordinateur du programme), de Belgique (l'Université de Liège), d'Italie (Università degli Studi di Genova) et évidemment de Roumanie (l'Université Technique de Construction Bucarest et l'Université de Bucarest); dès le début, l'industrie roumaine (représentée par la Régie Autonome "Apele Române", l'Institut National de Météorologie et d'Hydrologie, l'Institut pour les Recherches sur l'Environnement) a soutenu activement le déroulement du programme, qui a été dénommé SCIENCES DE L'EAU ET ENVIRONNEMENT (S.E.E.). Un nombre important de professeurs et chercheurs de très haut niveau scientifique de France, Belgique, Italie et Roumanie ont donné des cours en français ou en roumain pour une cinquantaine des jeunes chercheurs et ingénieurs pendant les trois années du programme. Ce premier programme se poursuit (1995-1998) par un nouveau cursus appelé GESTION ET PROTECTION DE LA RESSOURCE EN EAU sous la coordination de l'Université Technique de Construction Bucarest.*

*Les coordinateurs et le responsable roumain de ces programmes ont jugé qu'on pourrait faire plus pour la formation des spécialistes dans le domaine des sciences de l'eau et de l'environnement et ont décidé de promouvoir au plus haut niveau possible les connaissances enseignées dans le cadre de ces programmes TEMPUS. Une série de 25 manuels dans le domaine de l'Hydrologie, de l'Hydrogéologie, ou des connaissances de base constitueront le résultat de cette valorisation.*

*Dans l'espoir que cette série sera utile aux étudiants de deuxième ou de troisième cycle, ainsi qu'aux spécialistes, les coordinateurs expriment leur intention de continuer cette activité pour couvrir le plus largement possible le domaine des sciences de l'eau et de l'environnement.*

**Coordinateurs: Radu DROBOT et Jean - Pierre CARBONNEL**

## PREFACE

*Cet ouvrage a été réalisé à la demande du Professeur Radu DROBOT de l'Université Technique de Construction Bucarest (U.T.C.B.). Il est issu d'un enseignement destiné aux étudiants des D.E.A. "Hydrologie, Hydrogéologie: géostatistique et géochimie" de Paris et "Gestion et Protection de la Ressource en Eau" de Bucarest.*

*La première partie traite des applications des isotopes du milieu, sur lequel l'expérimentateur n'a pas pris, à quatre cycles biogéochimiques qui me paraissent essentiels (eau, carbone, azote, soufre) et à la datation des eaux continentales. Sept isotopes seulement sont mis en oeuvre:  $^2\text{H}$ ,  $^3\text{H}$ ,  $^{18}\text{O}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{14}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}$ ,  $^{34}\text{S}$  et utilisés pour répondre aux questions variées suivantes:*

- \* Mécanismes de l'infiltration des eaux souterraines;*
- \* Décomposition de l'hydrogramme de crue;*
- \* Détermination de l'aire d'alimentation des eaux souterraines;*
- \* Pollution des eaux par les nitrates;*
- \* Eutrophisation des eaux de surface;*
- \* Biseau salé;*
- \* Datation des eaux souterraines;*
- \* Origine des sulfates dissous;*
- \* Origine du  $\text{CO}_2$  dissous;*
- \* Paléohydrologie et nappes captives profondes.*

*L'expérience m'a montré que l'utilisation de l'outil isotopique développée dans la première partie n'était réellement efficace que si un certain nombre de paramètres et de processus chimiques n'étaient préalablement maîtrisés. Ceux-ci font l'objet de la seconde partie:*

- \* Nécessité absolue d'une mesure correcte, sur le terrain, du pH et de l'alcalinité;*
- \* Rôle du phytoplancton sur les teneurs en hydrogénocarbonates, nitrates et phosphates des eaux de surface;*
- \* Rôle du  $\text{CO}_2$  du sol dans l'acquisition de la minéralisation carbonatée des eaux souterraines;*
- \* Importance des milieux réducteurs sur la composition des eaux confinées dans les lacs profonds et les nappes captives.*

*Par cette double approche et par un choix délibéré de ce qui m'apparaît comme essentiel j'espère avoir apporté aux lecteurs un bagage rapidement utilisable. Et mon souhait est d'améliorer le contenu et la présentation de cet ouvrage grâce aux remarques, critiques et suggestions des lecteurs.*

**Ph. OLIVE**

Juin 1996

**Je remercie pour leur patience et leur habileté Mesdames Martine BOUVET pour la frappe, Jeanne TESSIER pour le dessin et Marina NEAGU pour la mise en forme définitive.**

## SOMMAIRE

<b>1. Trente ans d'hydrologie isotopique.....</b>	<b>7</b>
1.1. Rappel sur les isotopes .....	7
1.2. Rappel historique .....	8
1.3. Isotopes utiles en hydrologie .....	8
<b>2. Effets isotopiques .....</b>	<b>10</b>
2.1. La notation delta .....	10
2.2. Fractionnements à l'équilibre .....	11
2.3. Fractionnement cinétique .....	12
2.4. Fractionnement expérimental .....	13
<b>3. Oxygène - 18 et deutérium dans le cycle de l'eau .....</b>	<b>14</b>
3.1. Histoire d'un nuage .....	14
3.2. Variations saisonnières .....	15
3.3. Gradient d'altitude .....	17
3.4. Amortissement du signal pluie .....	20
3.5. La World Meteoric Water Line (WMWL) .....	21
3.6. Pluie et recharge .....	22
3.7. Zones arides .....	25
3.8. Décomposition de l'hydrogramme de crue .....	28
3.9. Les eaux juvéniles .....	30
3.10. Intrusion saline .....	31
<b>4. <math>^{13}\text{C}</math> et <math>^{18}\text{O}</math> dans le cycle du carbone .....</b>	<b>33</b>
4.1. Domaine de variation des teneurs en $^{13}\text{C}$ .....	33
4.2. Traçage du cycle du carbone dans les eaux de surface par le $^{13}\text{C}$ ...	33
4.3. Les paléotempératures .....	37
4.4. Les eaux souterraines .....	40
<b>5. <math>^{15}\text{N}</math> dans le cycle de l'azote .....</b>	<b>45</b>
<b>6. <math>^{34}\text{S}</math> dans le cycle de soufre .....</b>	<b>49</b>
6.1. Réduction de $\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$ .....	49
6.2. Dissolution du gypse .....	50
6.3. Oxydation des sulfures .....	50
6.4. Précipitation des sulfates .....	51
<b>7. Datation des eaux par le tritium .....</b>	<b>52</b>
7.1. Le tritium dans les précipitations sous les latitudes moyennes ...	52
7.2. Le traçage des eaux souterraines par les précipitations tritiées ...	55
7.3. Application aux eaux d'Evian et de Thonon .....	59
7.4. Conclusions sur la datation des eaux souterraines par le tritium	61
7.5. Datation des eaux du Léman .....	63
<b>8. Datation des eaux souterraines par le radiocarbone .....</b>	<b>67</b>
8.1. Principe de la méthode .....	67

8.2. Estimation théorique de $A_0$ .....	69
8.3. Estimation pratique de $A_0$ .....	70
8.4. Incertitude sur la datation .....	71
8.5. Exemple d'application: l'aquifère captif du cénomaniens du bassin parisien .....	72
8.6. Conditions d'application du modèle .....	73
8.7. Paléohydrologie .....	75
9. pH de l'eau de pluie .....	78
10. Les eaux de surface (rivière, lac,..) en pays calcaire .....	81
11. L'alcalinité et l'acidité d'une eau .....	86
12. Le phytoplancton en tant que pompe à $CO_2$ dans les eaux de surface .....	90
13. Carbone, Azote et Phosphore dans les eaux de surface. Formes organiques et minérales. Formes dissoutes et particulaires. Cycles biogéochimiques.....	94
13.1. Formes du carbone .....	94
13.2. Forme de l'azote .....	96
13.3. Formes du phosphore .....	96
14. Les eaux souterraines en pays calcaire .....	98
15. Dissolution de gypse et d'halite par les eaux souterraines .....	102
16. Les eaux souterraines en pays cristallin .....	104
16.1. Solubilité de la silice amorphe .....	104
16.2. Equilibre gibbsite « » kaolinite .....	105
16.3. Equilibre albite « » kaolinite .....	105
16.4. Equilibre albite « » gibbsite .....	106
17. Milieux réducteurs .....	108
17.1. Système Redox .....	108
17.2. Le nombre d'oxydation .....	110
17.3. Oxygène dissous .....	111
17.4. Dénitrification .....	112
17.5. Réduction des sulfates .....	112
17.6. Réduction des oxydes de fer et de manganèse .....	112
17.7. Réduction du $CO_2$ en méthane: $CH_4$ .....	113
17.8. Séquence des systèmes Redox .....	113
18. Balance ionique, diagramme de Piper et modèle de minéralisation d'une eau .....	115
18.1. Balance ionique .....	115
18.2. Diagramme de Piper .....	116
18.3. Modèle de minéralisation de l'eau .....	117
Pour en savoir plus .....	121
Annexes .....	122

# 1

## TRENTE ANS D'HYDROLOGIE ISOTOPIQUE

### 1.1. RAPPEL SUR LES ISOTOPES

Les isotopes d'un même élément, par exemple  $^1\text{H}$ ,  $^2\text{H}$  et  $^3\text{H}$ , diffèrent seulement par leur nombre de masse, noté symboliquement par un exposant, qui représente le nombre de protons et de neutrons.

Comme les isotopes d'un même élément ont le même nombre d'électrons ils ont des propriétés chimiques identiques. Mais leurs différences de masse ont un effet plus ou moins important sur leurs vitesses de réaction. Il en résulte que la composition isotopique du produit d'une réaction diffère donc plus ou moins de celle du composé originel: c'est *l'effet isotopique*.

Enfin les propriétés nucléaires d'un isotope étant liées à la structure du noyau, et notamment au nombre de neutrons, on distingue, pour chaque élément, les *isotopes stables* dont le noyau ne subit aucune modification au cours du temps. Nous utiliserons au cours de cette introduction:

$^1\text{H}$  et  $^2\text{H}$  ;

$^{16}\text{O}$  et  $^{18}\text{O}$  ;

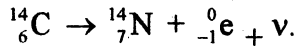
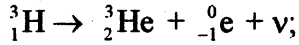
$^{12}\text{C}$  et  $^{13}\text{C}$  ;

$^{14}\text{N}$  et  $^{15}\text{N}$  ;

$^{32}\text{S}$  et  $^{34}\text{S}$  .

Les *isotopes radioactifs*, dont le noyau est instable se transforment en un autre noyau. Nous ferons appel à :





## 1.2. RAPPEL HISTORIQUE

Un des pionniers de l'hydrologie isotopique dans les années 50, est *Harmon Craig* de l'Ecole de Chicago dirigée par Urey. En France les premières installations d'analyses isotopiques ( ${}^{18}\text{O}/{}^{16}\text{O}$  et  ${}^3\text{H}$ ) ont été montées, dans une perspective d'hydrologie isotopique, à Paris et à Thonon au début des années 60 par R. Létolle, J.C. Fontes et Ph. Olive, ainsi qu'au CEA de Saclay. En Roumanie citons les travaux d' A. Tenu.

## 1.3. ISOTOPES UTILES EN HYDROLOGIE

Nous nous intéresserons ici uniquement aux isotopes du milieu sur lequel l'expérimentateur n'a pas prise.

Tableau 1.1

### Les principaux isotopes du milieu utilisés en hydrologie isotopique

Isotope léger et abondant	Isotope lourd et rare	Abondance moyenne (ppm)	Formes habituellement analysées en hydrologie isotopique
Hydrogène = ${}^1_1\text{H}$	Deutérium = ${}^2_1\text{H} = \text{D}$ Tritium = ${}^3_1\text{H} = \text{T}$	200 $10^{-11}$	$\text{H}_2\text{O}_0$
Oxygène = ${}^{16}_8\text{O}$	Oxygène-18 = ${}^{18}_8\text{O}$	2000	$\text{H}_2\text{O}_0$ , $\text{CO}_{2(g)}$ , $\text{HCO}_3^-$ , $\text{CaCO}_{3(s)}$ , $\text{SO}_4^{2-}$ , $\text{SO}_4\text{Ca}$ , $2\text{H}_2\text{O}_{(s)}$

Tableau 1.1 (suite)

Carbone = $^{12}_6\text{C}$	Carbone-13 = $^{13}_6\text{C}$ Carbone-14 = $^{14}_6\text{C}$	10000 $10^6$	$\text{CO}_{2(g)}$ , $\text{HCO}_3^-$ , $\text{CaCO}_{3(s)}$ , $\text{CH}_{4(g)}$
Azote = $^{14}_7\text{N}$	Azote-15 = $^{15}_7\text{N}$	4000	$\text{NO}_{3^-}$ , $\text{NH}_4^+$
Soufre = $^{32}_{16}\text{S}$	Soufre-34 = $^{34}_{16}\text{S}$	40000	$\text{SO}_4^{2-}$ , $\text{H}_2\text{S}_{(aq)}$ , $\text{FeS}_{2(s)}$ , $\text{SO}_4\text{Ca}$ , $2\text{H}_2\text{O}_{(l)}$

## 2

### LES EFFETS ISOTOPIQUES

#### 2.1. LA NOTATION DELTA

L'isotope lourd est très peu abondant par rapport à l'isotope léger (tableau 1.1). Aussi par convention on utilise le rapport isotopique  $R$ . Ainsi par exemple pour les isotopes stables de l'hydrogène :

$$R (\text{lourd/léger}) = {}^2\text{H}/{}^1\text{H} \approx {}^2\text{H}/({}^1\text{H} + {}^2\text{H}) = \text{abondance absolue}$$

La spectrométrie de masse en double collection (échantillon et étalon) permet une mesure beaucoup plus précise du rapport isotopique  $R$  que la mesure de la seule abondance absolue.

Les teneurs isotopiques sont données en différences de rapports isotopiques  $R$  entre l'échantillon  $E$  et l'étalon ou standard  $S$ . Cette différence delta ( $\delta$ ), étant très petite, est exprimée en parts pour mille (‰):

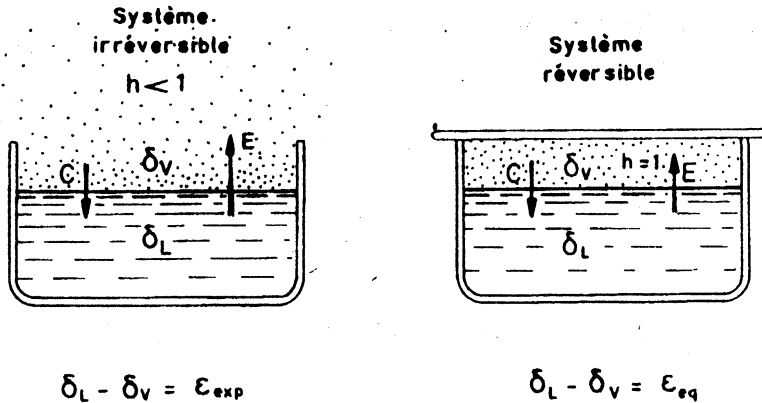
$$\delta_E = [(R_E - R_S)/R_S] 1000 = [(R_E/R_S) - 1] 1000 \quad (2.1)$$

Ainsi tout échantillon  $E$  ayant le même rapport isotopique  $R_E$  que l'étalon  $R_S$  aura un  $\delta = 0$  (cela ne signifie évidemment pas l'absence d'isotope lourd). Un  $\delta > 0$  traduit un *enrichissement* en isotope lourd de l'échantillon par rapport à l'étalon et un  $\delta < 0$ , un *appauvrissement*.

Les rapports isotopiques des principaux étalons sont donnés en annexe.

## 2.2. FRACTIONNEMENT À L'EQUILIBRE

Partons du *système réversible* simple suivant : figure 1.1 à droite. On ferme une enceinte contenant de l'eau avec les 3 isotopes  $\text{H}_2^{16}\text{O}$  le plus abondant et  $^1\text{H}_2^{18}\text{O}$  et  $^1\text{H}^2\text{H}^{16}\text{O}$  moins abondants. Il y a évaporation de l'eau jusqu'à ce que l'air soit saturé en vapeur d'eau. A ce moment l'humidité relative  $h$  est de 100% ( $h = 1$ ). Le système liquide/vapeur est en équilibre. Et contrairement à ce que l'on pourrait penser l'évaporation  $E$  continue à se faire à partir de la surface mais elle est compensée par un flux égal de condensation  $C$  de la vapeur vers le liquide.



**Fig. 2.1.** Effets isotopiques entre l'eau et sa vapeur.

Réalisons alors les analyses isotopiques du liquide (indice  $L$ ) et de la vapeur (indice  $V$ ), on obtient vers  $20^\circ\text{C}$ :

$$\delta^{{}^{18}}_V \approx \delta^{{}^{18}}_L - 10\text{‰}; \quad (2.1)$$

$$\delta^{\text{D}}_V \approx \delta^{\text{D}}_L - 80\text{‰}. \quad (2.2)$$

C'est-à-dire que la vapeur est appauvrie d'environ 10‰ en  $^{18}\text{O}$  et de 80‰ en  $^2\text{H}$  ou  $D$ .

Cet effet isotopique est simplement dû au fait que la tension de vapeur saturante de la molécule la plus légère ( $^1\text{H}_2^{16}\text{O}$ ) est plus grande que celle de  $^1\text{H}_2^{18}\text{O}$  et  $^1\text{H}^2\text{H}^{16}\text{O}$ .

## 2.4. FRACTIONNEMENT EXPERIMENTAL

Lors d'un processus évaporatoire affectant une goutte de pluie, un plan d'eau, la zone non saturée, la composition isotopique de la vapeur  $\delta_V$  est toujours appauvrie par rapport à la phase liquide  $\delta_L$  de :

$$\delta_V = \delta_L - \epsilon_{exp}.$$

Le facteur d'enrichissement expérimental ( $\epsilon_{exp}$ ) va dépendre des conditions du milieu dans lequel s'effectue le processus évaporatoire et notamment de la turbulence et de l'humidité de l'air.

Sur un diagramme D/ $^{18}$ O la pente sera égale à 8 pour un processus à l'équilibre (fig. 3.6) ou inférieure à 8 pour un processus irréversible (fig. 3.9).

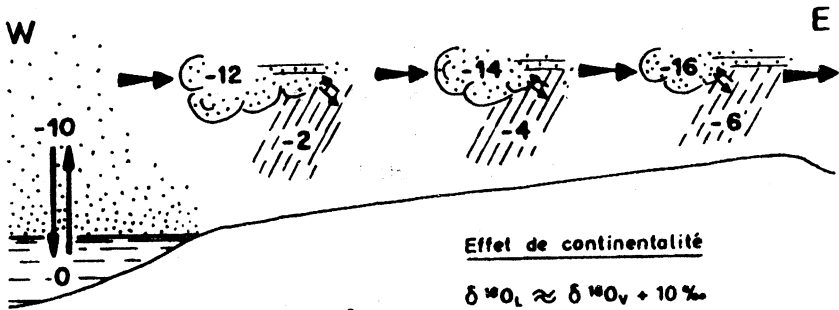
$$\delta D / \delta^{18}O = 8, \text{ système à l'équilibre ;} \quad (2.4)$$

$$\delta D / \delta^{18}O < 8, \text{ effet cinétique .} \quad (2.5)$$

# 3

## OXYGENE-18 ET DEUTERIUM DANS LE CYCLE DE L'EAU

### 3.1. HISTOIRE D'UN NUAGE



**Fig. 3.1.** Effet de continentalité.

Au-dessus de l'océan, dont  $\delta^{18}O_L \approx 0$ , la vapeur d'eau est théoriquement en équilibre avec l'eau de mer. La composition isotopique de la masse nuageuse est pour  $^{18}O$  :

$$\delta^{18}O_V = \delta^{18}O_L - 10\text{‰} = -10\text{‰} \quad (3.1)$$

La température baisse un peu, il y a condensation et pluie. Supposons que 20% de vapeur précipite. Le bilan en  $^{18}O$  est :

$$-10 = 0,2 \delta^{18}O_L + 0,8 \delta^{18}O_V$$

$$-10 = 0,2 (\delta^{18}O_V + 10) + 0,8 \delta^{18}O_V$$

Donc  $\delta^{18}\text{O}_V = - 12 \text{ ‰}$ . Le nuage s'est donc appauvri en  $^{18}\text{O}$  et la première pluie a une teneur de  $- 2 \text{ ‰}$ .

Deuxième pluie avec encore 20% de la masse qui précipite :

$$- 12 = 0,2 (\delta^{18}\text{O}_V + 10) + 0,8 \delta^{18}\text{O}_V.$$

Donc  $\delta^{18}\text{O} = - 14\text{‰}$  pour cette seconde pluie, etc.

C'est l'effet de continentalité (tab. 3.1).

Tableau 3.1

**Effet de continentalité sur les teneurs moyennes annuelles en  $^{18}\text{O}$  des précipitations**

1964	Pluies annuelles d $^{18}\text{O}$ [‰]
Valentia (Irlande)	- 4,79
Paris	- 6,20
Thonon	- 8,55
Vienne (Autriche)	- 9,45

**3.2. VARIATIONS SAISONNIERES**

Sur la figure 3.2 on a reporté les valeurs moyennes mensuelles pendant 15 ans (1963-1978) de la température de l'air et de la teneur en  $^{18}\text{O}$  des précipitations à Thonon.

On constate que les variations mensuelles, tant en température qu'en  $^{18}\text{O}$ , sont des fonctions sinusoïdales du temps.

Les pluies les plus appauvries en  $^{18}\text{O}$ , vers  $- 13 \text{ ‰}$ , ont lieu en hiver tandis que celles enrichies en  $^{18}\text{O}$ , vers  $- 6 \text{ ‰}$ , ont lieu en été.

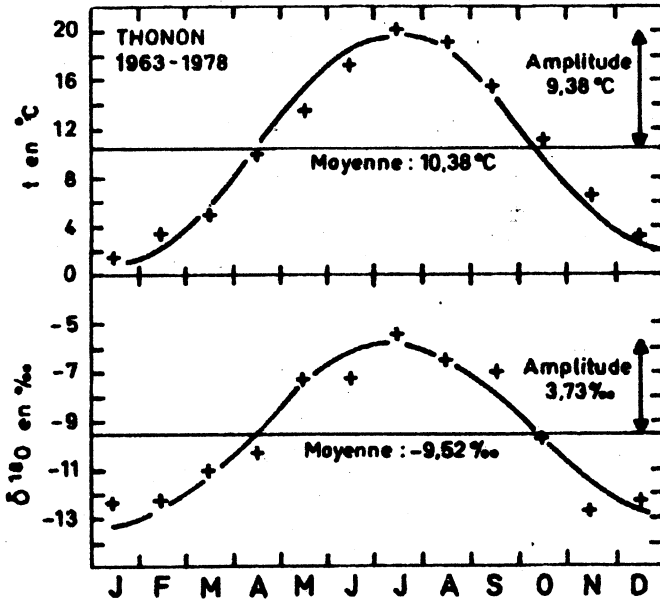
En admettant que la température de l'air au sol soit proportionnelle à la température de condensation à la base des nuages, on conçoit que la température de la condensation et la composition isotopique des pluies soient liées.

Pour les pluies à Thonon de 1963 à 1994 on aboutit à la corrélation hautement significative suivante :

$$\delta^{18}\text{O} = 0,34 \cdot t - 12,85 \text{ ‰}$$

soit un gradient isotopique à Thonon de :

$$\delta^{18}\text{O}/\Delta t \approx + 0,34 \text{ ‰} \cdot \text{°C}^{-1} \quad (3.2)$$



**Fig. 3.2.** Variations mensuelles de la température de l'air et de la teneur en <sup>18</sup>O des précipitations (à Thonon pour la période 1963-1978).

Sur le tableau 3.1 sont reportés d'autres gradients :

*Tableau 3.1*

### Gradients Isotopiques

$\delta^{18}\text{O}/\Delta t$ [‰ °C <sup>-1</sup> ]	Auteur
+ 0,695	Dansgaard, 1964
+ 0,521	Yurtsever, 1975
+ 0,35	Novel, 1995
+ 0,38	Forstel et al, 1975
+ 0,34	CRG Thonon, 1963 à 1994



Les pluies d'hiver sont les plus appauvries en  $^{18}\text{O}$  car le facteur de fractionnement  $\alpha^{18}_{LV}$  est thermodépendant (cf. Annexe 1). Ainsi en hiver avec une température de  $-30^\circ\text{C}$  :  $\alpha^{18}_{LV} = 1,014$  et en été avec  $+20^\circ\text{C}$  :  $\alpha^{18}_{LV} = 1,010$ , les masses nuageuses originelles en équilibre avec l'océan, où toujours  $\delta^{18}\text{O}_L \approx 0 \text{ ‰}$ , présenteront une différence de 4 ‰. Ensuite durant le trajet hivernal les condensations à basse température ne feront qu'appauvrir la teneur en  $^{18}\text{O}$  de la masse d'air.

### 3.3. GRADIENT D'ALTITUDE

Chacun a expérimenté le fait qu'en montagne la température diminue avec l'altitude. Le gradient est compris entre  $-0,5^\circ\text{C} \cdot 100 \text{ m}^{-1}$  (adiabatique sèche) et  $-1^\circ\text{C} \cdot 100 \text{ m}^{-1}$  (adiabatique humide).

Sur la figure 3.3 nous avons reporté le gradient altimétrique de 5 stations des Alpes du Nord réparties de 385 à 1950 m obtenu à partir des moyennes mensuelles de l'air durant 8 ans (1971/1978). Le gradient de température est de :

$$\Delta t / \Delta h = -0,55^\circ\text{C} \cdot 100 \text{ m}^{-1} \quad (3.3)$$

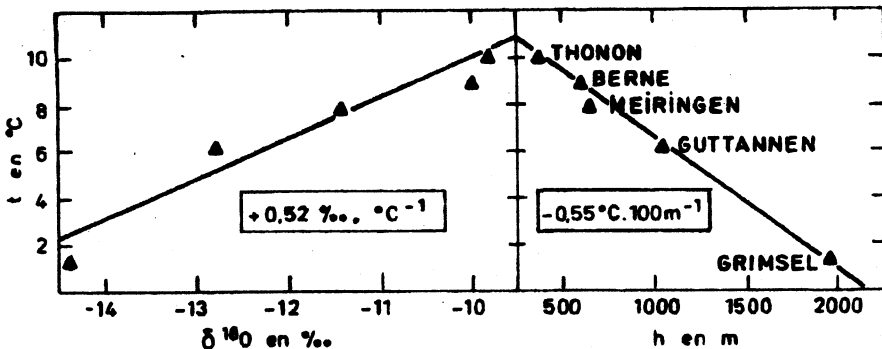


Fig. 3.3. Gradients annuels de température et de  $^{18}\text{O}$  (pour 5 stations pluviométriques des Alpes du Nord pour la période 1971-1978).

Sur ces mêmes stations on a déterminé le gradient isotopique :

$$\Delta^{18}\text{O} / \Delta t = +0,52 \text{ ‰} \cdot ^\circ\text{C}^{-1} \quad (3.4)$$

On tire, de ces 2 relations, *un gradient d'altitude* pour les Alpes du Nord :

$$\Delta^{18}\text{O}/\Delta h = (\Delta^{18}\text{O}/\Delta t) \cdot (\Delta t/\Delta h)$$

$$\Delta^{18}\text{O}/\Delta h = - 0,27\text{‰} \cdot 100 \text{ m}^{-1} \quad (3.5)$$

Dans la vallée d'Aoste, Novel (1995) a obtenu à partir de mesures mensuelles réalisées en 1993 et 1994 sur 6 stations étagées de 350 à 3500 m:

$$\Delta t/\Delta h = - 0,60^{\circ}\text{C} \cdot 100 \text{ m}^{-1}$$

$$\Delta^{18}\text{O}/\Delta t = + 0,35\text{‰} \cdot ^{\circ}\text{C}^{-1}$$

$$\Delta^{18}\text{O}/\Delta h = - 0,21\text{‰} \cdot 100 \text{ m}^{-1}$$

Une fois établi le gradient d'altitude régional à l'aide de stations pluviométriques ou plus simplement (Salvayre et Olive, 1994) à partir, de petites sources étagées en altitude dont on a déterminé l'altitude moyenne de leurs bassins versants, il devient alors possible, connaissant la teneur en  $^{18}\text{O}$  d'une source d'évaluer *l'altitude* de son *aire d'alimentation*.

A titre d'exemple nous avons reporté sur le tableau 3.2 les résultats obtenus par le CRG dans le Chablais.

Tableau 3.2

**Teneurs moyennes en  $^{18}\text{O}$  de pluies (Thonon), d'eaux de surface (Redon, Laravant Léman) et d'eaux souterraines (Versoie, Evian, Pont de Gys, Plagnes) du Chablais analysées au CRG**

	Période d'étude	Nombre analyses	Altitude Prélèvement	Altitude moyenne bassin versant	$\delta^{18}\text{O}$ [%]	Auteurs
Pluie à Thonon	63/94	372	385	-	-9,30 $\pm 1,0$	CRG
Source Versoie	65/71	235	465	480	-9,58 $\pm 0,25$	Blavoux 1978

Tableau 3.2 (suite)

Rivière Redon	85/86	90	378	675	-10,6 ±0,4	Al Charideh 1988
Source Evian	66/70	130	395	815	-10,54 ±0,03	Blavoux 1978
Rivière Maravant	68/70	55	840	890	-10,43 ±0,70	Blavoux 1978
Source P <sup>t</sup> de Gys	79/80	66	665	1200	-11,92 ±0,50	Vuylsteek 1983
Source des Plagnes	79/80	53	840	1200	-11,99 ±0,81	Vuylsteek 1983
Lac Léman	85/86	352	372	1715	-12,81 ±0,38	CRG

La figure 3.4 illustre le mode opératoire. On part de la station pluviométrique de Thonon ( $\delta^{18}\text{O} = -9,30$  et  $h = 385$  m). On trace le gradient d'altitude de  $-0,27\text{‰} \cdot 100 \text{ m}^{-1}$ . On reporte en abscisse la teneur en  $^{18}\text{O}$  des eaux d'Evian de  $-10,54\text{‰}$  dont l'émergence est à 395 m. Elle recoupe le gradient à l'altitude de 840 m. Par le calcul :

$$385 + \{[(-10,54) - (-9,30)] / (-0,27) 100\} = 844 \text{ m.}$$

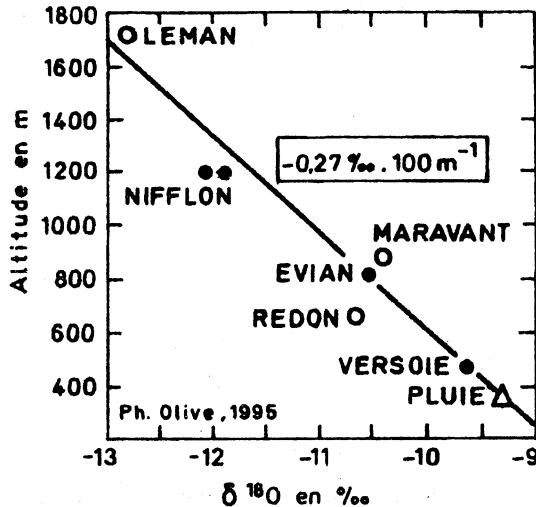
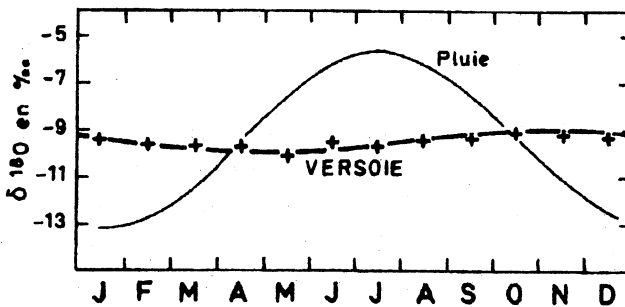


Fig. 3.4. Gradient d'altitude pour les Alpes du Nord.

En d'autres termes la source d'Evian, à l'altitude de 395 m, présente une teneur en  $^{18}\text{O}$  moyenne de - 10,54‰. Ces eaux proviennent de pluies, à - 10,54‰, qui se sont infiltrées à une altitude moyenne de 840 m : le pays de Gavot. En aucun cas elles ne peuvent être en relation avec les eaux du Léman situées à 372 m et dont la teneur en  $^{18}\text{O}$  est de - 12,8‰.

### 3.4. AMORTISSEMENT DU SIGNAL PLUIE

Sur la figure 3.5 nous avons reporté les valeurs moyennes mensuelles des teneurs en  $^{18}\text{O}$  de la pluie à Thonon (1963-1978) et de la source de la Versoie (1965-1971).



**Fig. 3.5.** Amortissement du signal pluie de Thonon (1963-1974) et de la source de la Versoie à Thonon (1965-1971).

Leurs variations décrivent des sinusoïdes dont les amplitudes sont de  $A = 3,73\text{‰}$  pour la pluie et de  $a = 0,40\text{‰}$  pour la Versoie.

L'amortissement  $A/a$  du signal est de :

$$A/a = 3,73/0,40 = 9,3.$$

Il traduit le fait que la recharge annuelle en se mélangeant à l'eau du réservoir souterrain voit ses fluctuations saisonnières s'atténuer ici de près de 10 fois.

Kusukabe et al. (1970), à partir de cet amortissement  $A/a$  ont pu en déduire le *taux de renouvellement annuel*  $a$  du volume d'eau souterraine par la recharge annuelle. Plus l'amortissement est grand et plus le taux de renouvellement est faible. En première approximation on tire :

$$a \approx 2\pi/(A/a) \text{ [années}^{-1}\text{]} .$$

Ce taux de renouvellement (en  $\text{an}^{-1}$ ) n'est autre que l'inverse du *temps de séjour moyen*  $t$  (en an) des eaux souterraines comme nous le verrons dans le chapitre 7.

$$t \approx (A/a)/2\pi \text{ [années]} . \quad (3.6)$$

Pour l'aquifère de la Versoie :

$$t \approx 9,3/2\pi \approx 1,5 \text{ ans} .$$

Pour l'aquifère d'Evian l'amortissement est tel que l'on ne peut plus envisager une variation sinusoïdale. Cependant en prenant pour  $a$  l'écart type de 0,03 obtenu sur 130 analyses (tableau 3.2) on aboutit à :

$$t \approx (3,73/0,03)/2\pi \approx 16 \text{ ans} .$$

Nous verrons (§ 7.3) que ces résultats ne sont pas incompatibles avec ceux obtenus à partir du tritium.

### 3.5. LA WORLD METEORIC WATER LINE (WMWL)

En 1961, Craig a monté une corrélation linéaire entre les teneurs en  $D$  et en  $^{18}\text{O}$  des précipitations annuelles au niveau mondial :

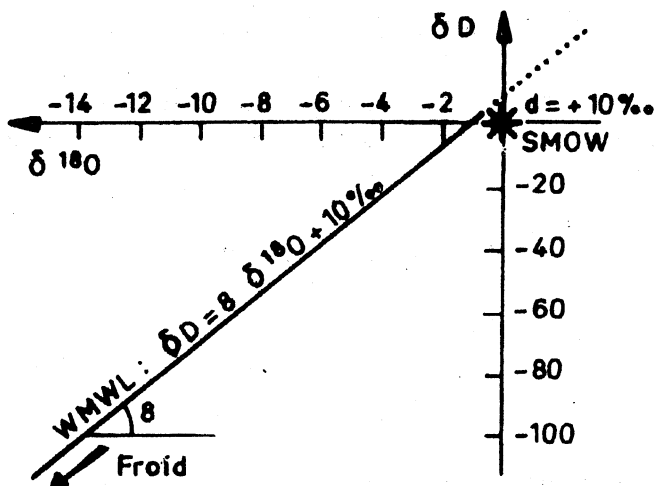
$$\delta D = 8 \delta^{18}\text{O} + 10\text{‰} . \quad (3.7)$$

Droite reportée sur la figure 3.6 et que nous serons amenés à utiliser largement par la suite.

Il n'y a pas de précipitations présentant des valeurs supérieures à l'étalon SMOW dont  $\delta D = \delta^{18}\text{O} = 0$ .

Cette *pente* 8 traduit le fait que les pluies, c'est-à-dire un processus de condensation, se produisent à l'équilibre entre la pluie et la masse nuageuse. En effet, (§ 2.2), à l'équilibre :

$$D/^{18}\text{O} = \varepsilon^D/\varepsilon^{18} = 80/10 = 8 .$$



**Fig. 3.6.** Droite des eaux météoriques mondiale (World Meteoric Water Line = WMWL) reliant les teneurs en deutérium ( $dD$ ) et en oxygène-18 ( $\delta^{18}O$ ) des précipitations (exprimées en %) par rapport à l'étalon SMOW. La pente de la corrélation est de 8 et l'excès de deutérium de 10%.

L'ordonnée à l'origine  $d$  représente l'excès de deutérium :

$$d = \delta D - 8 \delta^{18}O \text{ [‰]} .$$

Cet excès de deutérium correspond au fractionnement cinétique au moment de l'évaporation au-dessus de l'océan. L'excès de + 10% est lié à une humidité relative  $h = 80\%$  (Jouzel, 1986).

Lorsque l'évaporation provient d'une mer fermée, comme la Méditerranée par exemple (Nir, 1967), l'excès de deutérium est différent mais la pente reste la même :

$$\delta D = 8 \delta^{18}O + 22\text{‰} .$$

En effet  $d$  croît lorsque le déficit de l'humidité relative  $(1 - h)$  croît.

### 3.6. PLUIE ET RECHARGE

Sur la figure 3.4 on a constaté que la composition isotopique moyenne des eaux souterraines (Versoie, Evian) correspond très exactement à celle

des précipitations sur l'aire d'alimentation. C'est-à-dire que si l'amplitude du signal pluie est considérablement amortie (fig. 3.5) la moyenne est conservée.

A priori pourtant on peut envisager les 3 possibilités suivantes : la teneur en  $^{18}\text{O}$ , ou en  $D$ , de la recharge est enrichie par rapport à la pluie, appauvrie ou identique comme c'est le cas pour Evian par exemple.

L'enrichissement peut résulter de la forte évaporation estivale (Gat, 1974) et l'appauvrissement de la prépondérance des pluies automnales et hivernales par rapport aux pluies estivales évaporées (Vogel et al., 1975).

Voyons plus en détail les processus affectant l'eau de pluie dans la zone non saturée lors de l'infiltration. Partons du dispositif expérimental représenté sur la figure 3.7. Il s'agit d'un cylindre de sable saturé par une eau dont  $\delta D = -20\text{‰}$  et  $\delta^{18}\text{O} = -3,75\text{‰}$ . La teneur en eau, de 10%, représente donc la capacité au champ. On laisse cet ensemble soumis à l'évaporation dans un air sec dont l'humidité relative est de 50%. Au bout de quelques mois sans arrosage on obtient le profil de la figure 3.7. On distingue 3 zones. De 500 à 1000 mm de profondeur ( $B$  à  $A$ ) l'eau de cette zone n'a pas été modifiée par l'évaporation. De 500 à 100 mm,  $B$  à  $C$ , on constate une baisse drastique de la teneur en eau : de 10 à 1% et une *augmentation exponentielle* de la teneur en isotopes lourds qui atteint une valeur maximum :  $\delta D = +20\text{‰}$  et pour  $\delta^{18}\text{O} = +6\text{‰}$  au point  $C$ .

Enfin dans la tranche superficielle de 100 à 0 ( $C$  à  $D$ ), la teneur en eau est inférieure à 1% et les teneurs en isotopes lourds décroissent brutalement :  $\delta D$  passe de 20 à  $-20\text{‰}$ .

Sur le classique diagramme  $D/^{18}\text{O}$  (fig. 3.7), l'eau de départ ( $\delta D = -20\text{‰}$  et  $\delta^{18}\text{O} = -3,75\text{‰}$ ) est située sur la droite météorique :

$$\text{WMWL} : \delta D = 8 \delta^{18}\text{O} + 10\text{‰} . \quad (3.8)$$

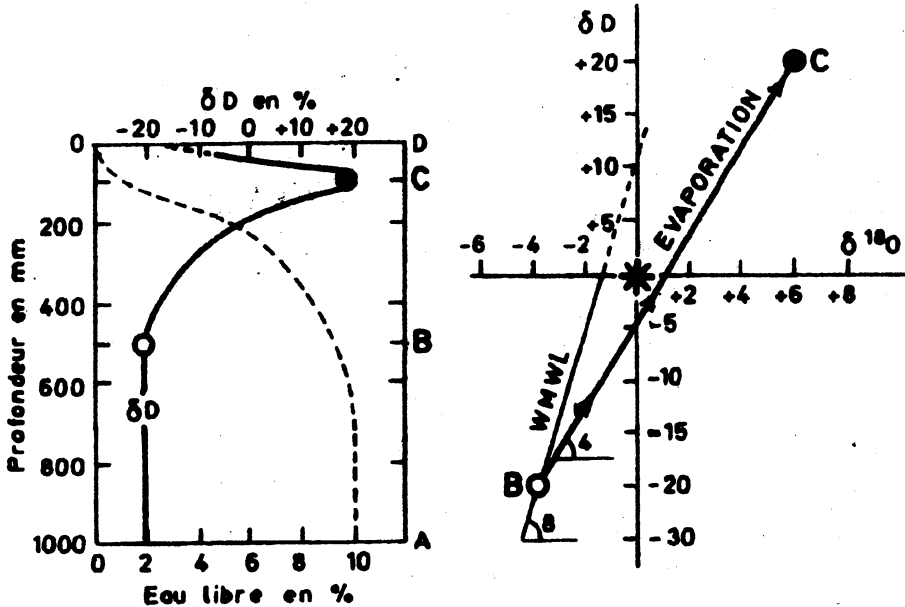
L'eau évaporée, de  $B$  à  $C$ , se situe sur une droite dont la pente est de 4:

$$\text{Evaporation} : \delta D = 4 \delta^{18}\text{O} - 5\text{‰} .$$

Cette pente de 4 met en évidence les effets cinétiques lors de l'évaporation. Si les conditions expérimentales eussent été différentes la pente ne serait plus de 4.

De  $B$  à  $C$  sous l'effet de l'évaporation la diffusion dans l'eau de la zone non saturée de  $\text{H}_2^{16}\text{O}$  étant plus rapide que  $\text{HDO}$  et  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  (effet cinétique) il en résulte un très fort enrichissement de l'eau restante en

isotopes lourds par effet de bilan. Par contre de C à D il s'agit d'une diffusion de vapeur dans l'atmosphère du sol où  $H_2^{16}O$  diffuse plus vite que HDO et  $H_2^{18}O$  d'où un appauvrissement de la vapeur d'eau.



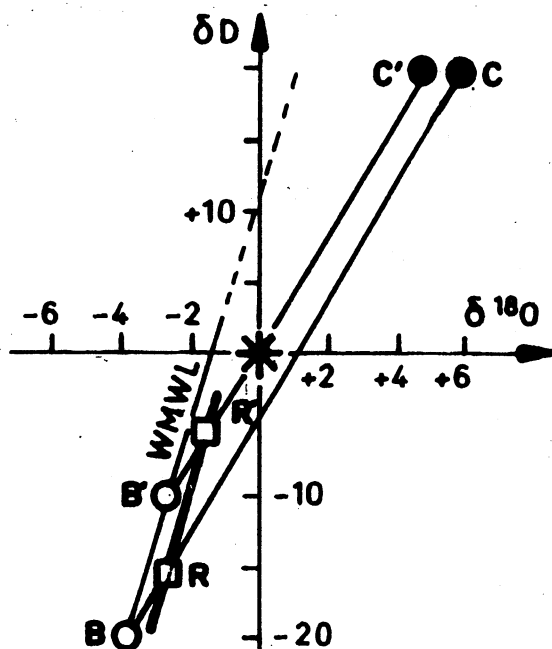
**Fig. 3.7.** Enrichissement de l'eau en  $HD^{16}O$  et  $H_2^{18}O$  dans la zone non saturée lors de l'évaporation.

Nous pouvons comprendre maintenant, avec Allison et al. (1983), le rôle joué par l'évaporation dans la composition isotopique de la recharge (fig.3.8). Repartons de l'expérience précédente. Si nous faisons un bilan isotopique de la tranche évaporée ( $\delta D$  par la teneur en eau), nous obtenons une teneur moyenne de, par exemple,  $\delta D = -15\text{‰}$  et  $\delta^{18}O = -2,5\text{‰}$  que l'on représente par le point R sur la figure 3.8.

Maintenant arrosons notre bac par une eau de pluie  $B'$  différente de  $B$  ( $\delta D = -10\text{‰}$  et  $\delta^{18}O = -2,5\text{‰}$ ). L'eau de la tranche BCD est déplacée vers le bas et n'est plus soumise à l'évaporation. Elle est remplacée par l'eau  $B'$  qui va s'évaporer suivant une droite d'évaporation comparable à la précédente mais légèrement décalée. Elle donnera lieu, lors d'un second épisode pluvieux à une recharge  $R'$ , etc.

Ces différentes recharges  $R, R'$  vont s'aligner sur une droite voisine de WMWL mais avec un excès de deutérium légèrement différent.



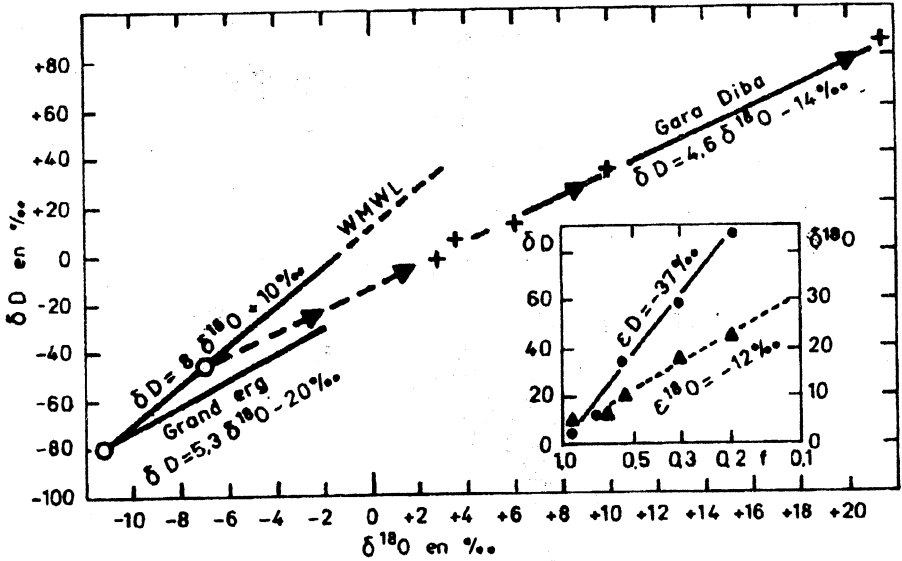


**Fig. 3.8.** Constitution de la composition isotopique de la recharge ( $RR'$ ) à partir de l'eau météorique ( $BB'$ ) suite à un processus d'évaporation ( $BC$  et  $B'C'$ ).

On conçoit donc que suivant le régime pluviométrique, l'intensité de l'évaporation et la texture et l'épaisseur de la zone non saturée que la recharge soit isotopiquement différente ou analogue à la pluie. La pente de la recharge reste, dans les zones tempérées, de l'ordre de 8 et l'excès de deutérium est inférieur à + 10‰.

### 3.7. ZONES ARIDES

Nous prendrons 2 exemples : celui de la guelta de la Gara Diba à Beni Abbes (Fontes et Gonfiantini, 1967) alimentée par une crue et qui s'assèche en 4 mois et celui du Grand Erg occidental au Sahara (Gonfiantini et al., 1974): figure 3.9.



**Fig. 3.9.** Enrichissement en D et  $^{18}\text{O}$  des eaux de surface (Gara Diba) et souterraines (Grand Erg) dans les zones arides.

*Tableau 3.3*

**Evolution des eaux de la Gara Diba en cours d'évaporation (f est la fraction restante d'eau)**

Date	$\delta\text{D}$ [‰]	$\delta^{18}\text{O}$ [‰]	$\text{Na}^+$ [ $\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ ]	f
01.01.66	- 1	+ 2,7	0,48	1,00
17.01.66	- 4	+ 3,6	0,52	0,92
31.01.66	+ 12	+ 6,3	0,70	0,69
14.02.66	+ 33	+ 10,0	0,87	0,55
02.03.66	+ 59	+ 16,8	1,52	0,32
21.03.66	+ 87	+ 21,7	2,52	0,19
04.04.66	+ 129	+ 31,3	12,40	0,04

Sur le tableau 3.3 nous avons reporté les données concernant l'évolution de cette eau de surface qui s'est évaporée. On trace, sur le classique diagramme D/ $^{18}\text{O}$  la droite d'évolution :

$$\delta\text{D} = 4,6 \delta^{18}\text{O} - 14\text{‰} .$$

Elle recoupe la droite mondiale des eaux météoriques (WMWL) pour le couple  $\delta D = -46\%$  et  $\delta^{18}\text{O} = -7\%$ . Valeurs qui représentent la pluie à l'origine de la crue.

D'autre part on constate que la réduction de volume due à l'évaporation s'est accompagnée d'une augmentation de la teneur en sels dissous. Ainsi le sodium passe de  $0,5 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$  à  $12,4 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$  soit une augmentation de 25 fois.

On peut supposer que la masse  $M$  de  $\text{Na}^+$  dissoute n'ait pas variée pendant les 3 mois. On calcule alors la fraction de volume restante  $f$  sur la base de :

$$M = C_1V_1 = C_2V_2 = C_3V_3 \text{ etc.}$$

$$f = V_2/V_1 = C_1/C_2 \text{ etc.} \quad (3.9)$$

A la fin  $f = V_f/V_1 = 0,48/12,40 = 0,04$ .

La *distillation de Rayleigh* peut s'appliquer à l'évolution isotopique de cette eau en cours d'évaporation. En effet lors d'un processus isotopique tel que le *produit P* (ici la vapeur d'eau) est isolé (par évaporation) du *réactif R* (ici l'eau) on peut écrire (annexe) que :

$$\delta_R = \delta_{R_0} + \varepsilon Lnf \text{ [‰]} ; \quad (3.10)$$

$$\delta_P = \delta_R + \varepsilon \text{ [‰]} \quad (3.11)$$

avec :

- $f$  - fraction restante du réactif (ici l'eau);
- $\varepsilon$  - enrichissement entre le produit et le réactif  
(soit ici  $\varepsilon_{P/R} = \varepsilon_{V/L} = \delta_V - \delta_L$ ).

L'application à la Gara Diba (fig.3.9) donne des enrichissements expérimentaux entre la vapeur et l'eau de :

$$\varepsilon^{18} \approx -12\text{‰} = \delta^{18}\text{O}_V - \delta^{18}\text{O}_L ;$$

$$\varepsilon^D \approx -37\text{‰} = \delta D_V - \delta D_L .$$

Quant aux eaux souterraines du Grand Erg occidental il faut admettre une recharge évaporée ( $D/^{18}\text{O} = 5,3$ ) dans les sables dunaires.

En zone aride la pente  $\delta D/\delta^{18}O$ , bien inférieure à 8, traduit l'importance des effets cinétiques lors de l'évaporation.

### 3.8. DÉCOMPOSITION DE L'HYDROGRAMME DE CRUE

Le Redon est un petit affluent du Léman situé à l'Ouest de Thonon. Suite à une pluie de 34 mm qui a eu lieu le 8/06/90 à 6 h du matin, le débit du Redon ( $Q_a$ ) à Perrignier est passé de 7 à 90 l · s<sup>-1</sup>. La teneur en <sup>18</sup>O du Redon était, avant l'orage, de - 8,1‰. Suite à cette pluie de - 9,1‰ la teneur en <sup>18</sup>O du ruisseau  $\delta_R$  est passée de - 8,1‰ à - 8,8‰ pour redescendre progressivement à - 8,1‰ (tab. 3.4).

Tableau 3.4

**Crue de Redon à Perrignier le 8/06/90 (t = 0 à 0 h du matin) suite à une pluie de 34 mm à + 6 h**

Temps [h]	$D_r$ [‰]	$Q_R$ [l · s <sup>-1</sup> ]	$Q_P$ [l · s <sup>-1</sup> ]	$Q_S$ [l · s <sup>-1</sup> ]
0 à 7	- 8,10	6	0	6
7	- 8,15	9	0,5	8,5
8	- 8,20	16	2	14
9	- 8,80	90	63	27
10	- 8,50	58	23	35
11	- 8,40	40	12	28
12	- 8,35	32	8	24
13	- 8,25	26	4	22
14	- 8,20	22	2	20
15	- 8,20	19	2	17
16	- 8,15	18	1	17
24	- 8,10	9	0	9
32	- 8,10	6	0	6
35	- 8,10	6	0	6

En désignant par  $Q_R$  le débit du ruisseau,  $Q_P$  le débit dû au ruissellement de la pluie et  $Q_S$  celui dû aux eaux souterraines on peut écrire les bilans hydriques et isotopiques suivants (Crouzet et al., 1970) :

$$Q_R = Q_P + Q_S \text{ donc } Q_S = Q_R - Q_P;$$

$$Q_R \delta_R = Q_P \delta_P + (Q_R - Q_P) \delta_S;$$

$$Q_P = Q_R (\delta_R - \delta_S) / (\delta_P - \delta_S).$$

Comme nous avons mesuré  $Q_R$  et analysé l'eau de la rivière ( $\delta_R$ ) durant la crue, l'eau de pluie ( $\delta_P$ ) et la rivière avant la crue alors qu'elle était uniquement soutenue et alimentée par la nappe d'eau souterraine ( $\delta_S$ ) si  $\delta_P$  est différent de  $\delta_S$  on peut ainsi décomposer les participations respectives de l'eau de pluie ruisselée ( $Q_R$ ) et des eaux souterraines ( $Q_S$ ) (tab. 3.4 et fig. 3.10).

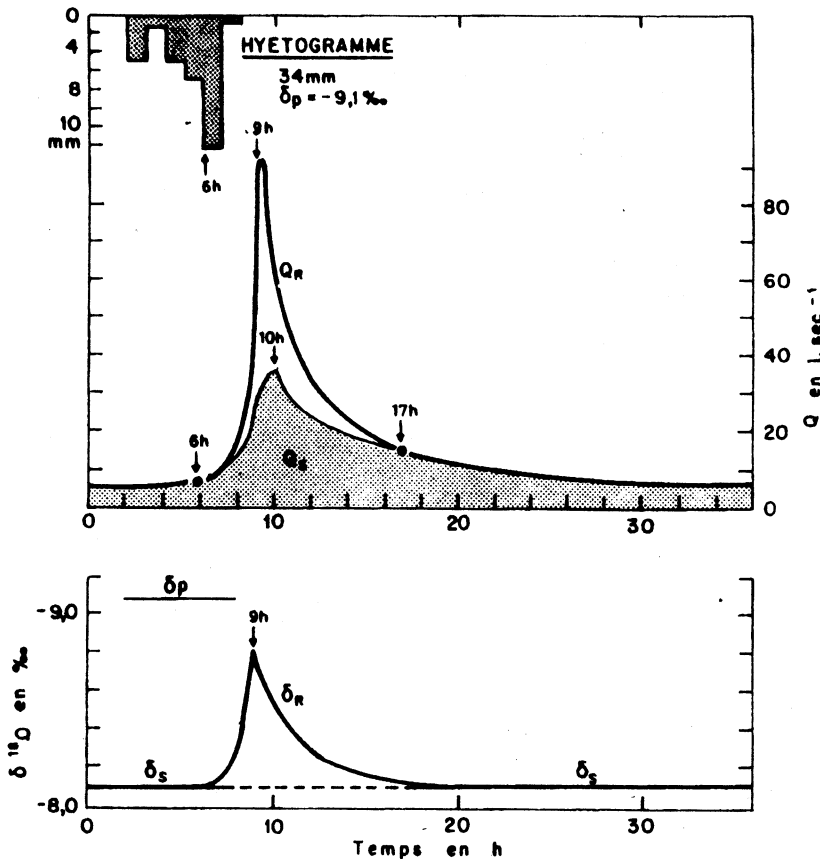


Fig. 3.10. Décomposition de l'hydrogramme de crue par  $^{18}\text{O}$ .

### 3.9. LES EAUX JUVÉNILIS

Les eaux des sources thermominérales souvent très minéralisées et surtout si elles sont carbogazeuses ont été considérées, jusqu'à la fin des années 50, comme ayant une origine juvénile c'est-à-dire provenant des profondeurs de l'écorce terrestre. Elles n'avaient donc rien à voir avec les eaux d'origine météorique généralement froides et peu minéralisées.

Les analyses isotopiques de ces eaux ont permis de rejeter cette hypothèse. En effet le domaine des eaux magmatiques primaires provenant en majorité du manteau est relativement bien délimité (Allard, 1986, fig. 3.11).

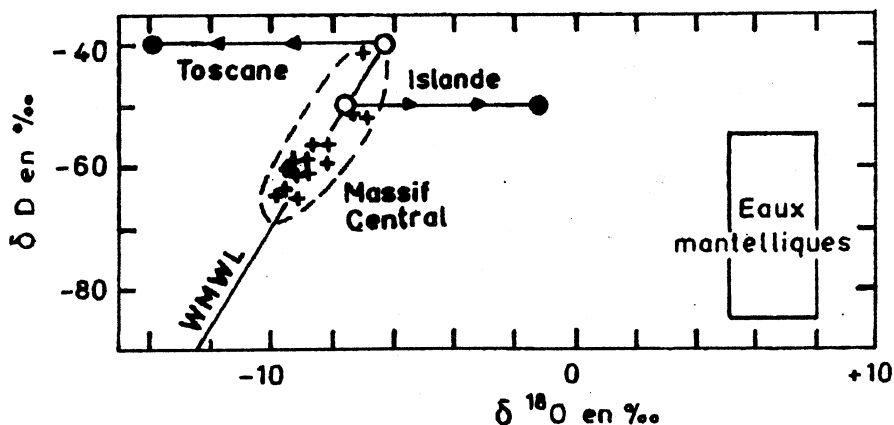


Fig. 3.11. Origine des eaux juvéniles.

Il est tout à fait différent de celui des eaux thermominérales axé sur la droite des eaux météoriques (fig. 3.11).

Cependant des eaux météoriques (ou océaniques) venant en contact d'un magma vont s'enrichir uniquement en  $^{18}O$  car les roches crustales contiennent beaucoup d'oxygène mais sont très pauvres en hydrogène. L'évolution d'un tel système comme celui de l'Islande, est représenté sur la figure 3.11. Le rapport  $^{18}O/^{16}O$  de l'eau, au-dessus de  $200^{\circ}C$ , va devenir identique à celui des silicates car le fractionnement est nul à cette température.

Par contre si une eau superficielle vient au contact d'un magma à une température supérieure à son point critique ( $374^{\circ}C$  pour l'eau pure) elle subit une vaporisation totale préservant ainsi son  $D/^{18}O$  initial.

Enfin il peut y avoir, comme en Toscane (Gonfiantini, 1971), un appauvrissement en  $^{18}\text{O}$  de l'eau, suite aux échanges isotopiques entre l'eau et le  $\text{CO}_2$  s'il est abondant. En effet compte tenu de l'enrichissement en  $^{18}\text{O}$  du  $\text{CO}_2$  par rapport à l'eau :

$$\varepsilon^{18}\text{CO}_{2/\text{eau}} = \delta^{18}\text{CO}_2 - \delta^{18}\text{H}_2\text{O} = 41,20\text{‰} \text{ à } 25^\circ\text{C} ;$$

$$\varepsilon^{18}\text{CO}_{2/\text{eau}} = \delta^{18}\text{CO}_2 - \delta^{18}\text{H}_2\text{O} = 18\text{‰} \text{ à } 200^\circ\text{C} ;$$

$$\varepsilon^{18}\text{CO}_{2/\text{eau}} = \delta^{18}\text{CO}_2 - \delta^{18}\text{H}_2\text{O} = 12\text{‰} \text{ à } 300^\circ\text{C} .$$

le  $\text{CO}_2$  s'enrichit en  $^{18}\text{O}$  et l'eau s'appauvrit d'autant par effet de bilan.

### 3.10. INTRUSION SALINE

La salinisation des nappes d'eaux souterraines à l'interface océan/continent s'explique généralement par une intrusion d'un *biseau salé* favorisé par une surexploitation due aux pompages.

Dans la plaine côtière marocaine, au Sud de Casablanca, la teneur en sodium des eaux de la nappe libre peut atteindre  $1 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$ , la teneur en  $\text{Na}^+$  de l'eau de mer étant de  $10 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$ . Les valeurs moyennes des teneurs en D et en  $^{18}\text{O}$  sont respectivement de  $-20,2 \pm 1,8\text{‰}$  et  $-3,7 \pm 0,3\text{‰}$  (Marjoua, 1995). Reportées sur le diagrammes D/ $^{18}\text{O}$  (fig.3.12) on constate que ce sont des eaux d'origine météorique car situées sur la WMWL :

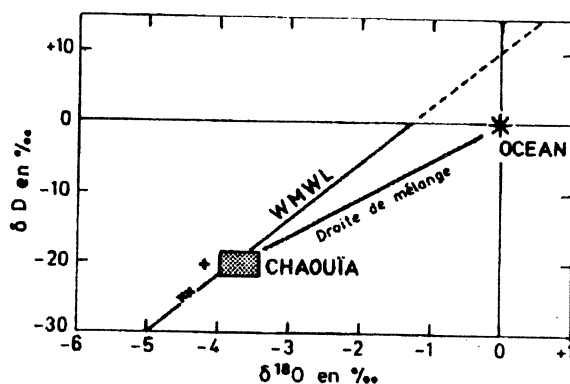


Fig. 3.12. Mélange avec l'eau de mer.

$$\text{WMWL} : \delta D = 8 \delta^{18}\text{O} + 10\text{‰} .$$

$$\text{Chaouia} : \delta D = 8,1 \delta^{18}\text{O} + 9,8\text{‰} . \quad (3.12)$$

S'il y avait une intrusion d'un biseau salé les teneurs en  $^{18}\text{O}$  des eaux souterraines s'établiraient sur une droite de mélange (fig. 3.12) égale à

$$\text{Mélange} : \delta D = 5,5 \delta^{18}\text{O}\text{‰}$$

La salinisation ne s'explique donc pas par une *concentration* des sels dissous sous une forte *évaporation* car la pente  $D/^{18}\text{O}$  est de 8 mais par le *lessivage* des sols et leur entraînement vers la nappe suite à la forte *irrigation* de cette région maraîchère.



En géochimie isotopique on emploie le *facteur de fractionnement*  $\alpha$  et le *facteur d'enrichissement*  $\varepsilon$  liés entre eux par la relation (cf. annexe).

$$\delta_L - \delta_V \approx (\alpha_{LV} - 1)1000 \approx \varepsilon_{LV}. \quad (2.3)$$

Dans le cas précédent :

$$\delta_L^{18} - \delta_V^{18} \approx (1,010 - 1)1000 \approx 10\text{‰} ;$$

$$\delta_L^D - \delta_V^D \approx (1,080 - 1)1000 \approx 80\text{‰} .$$

Le facteur de fractionnement  $\alpha_{LV}$  entre le liquide et la vapeur en équilibre est lié aux rapports isotopiques du liquide et de la vapeur.

$$\alpha_{LV} = R_L^{18} / R_V^{18} = 1,010 ;$$

$$\alpha_{LV} = R_L^D / R_V^D = 1,080 .$$

### 2.3. FRACTIONNEMENT CINÉTIQUE

Découvrons maintenant le récipient précédent. Nous allons nous trouver devant une *réaction irréversible*. En effet le liquide de l'enceinte est en présence d'une atmosphère dont l'humidité relative est inférieure à 100%. Le flux d'évaporation  $E$  va devenir alors supérieur au flux de condensation  $C$  (fig. 1.1 à gauche).

Au fractionnement à l'équilibre précédent de type thermodynamique se surajoute un fractionnement cinétique dû aux vitesses de diffusion différentes de  $\text{H}_2^{16}\text{O}$ ,  $^1\text{H}_2^{18}\text{O}$  et  $^1\text{H}^2\text{H}^{16}\text{O}$  dans l'air humide.

En écoulement laminaire dans un air sec ( $h = 0$ ) Merlivat (1978) a montré que la diffusivité de  $\text{H}_2^{16}\text{O}$  était 24,9 ‰ et 28,1 ‰ plus grande que pour  $\text{HD}^{16}\text{O}$  et  $\text{H}_2^{18}\text{O}$ . Donc cet effet cinétique, qui est une constante à température et pression données, est pratiquement identique pour  $\text{HD}^{16}\text{O}$  et  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  alors que l'enrichissement à l'équilibre était 8 fois plus grand pour  $D$  que pour  $^{18}\text{O}$ .

## 4

### $^{13}\text{C}$ ET $^{18}\text{O}$ DANS LE CYCLE DU CARBONE

#### 4.1. DOMAINE DE VARIATION DES TENEURS EN $^{13}\text{C}$

Les teneurs en  $^{13}\text{C}$  sont exprimées en différences pour mille par rapport à l'étalon PDB (cf. annexe).

Sur le tableau 4.1 nous avons reporté les teneurs en  $^{13}\text{C}$  de quelques réservoirs de carbone utiles en hydrologie isotopique.

Tableau 4.1

#### Teneurs en $^{13}\text{C}$ de quelques réservoirs de carbone

	$\delta^{13}\text{C}$ en ‰ vs PDB
$\text{CO}_2$ , atmosphérique	$- 8,0 \pm 0,3$
Plantes en $\text{C}_3$ (tous les arbres et les végétaux des régions tempérées)	$- 27 \pm 5$
Plantes en $\text{C}_4$ (canne à sucre, maïs, sorgho, etc)	$- 14 \pm 4$
$\text{CO}_2$ , du sol	$- 25 \pm 5$
Calcaires marins	$0 \pm 2$
$\text{CO}_2$ , métamorphique	$0 \pm 2$
$\text{CO}_2$ , mantellique	$- 5 \pm 2$

#### 4.2. TRAÇAGE DU CYCLE DU CARBONE DANS LES EAUX DE SURFACE PAR LE $^{13}\text{C}$

Prenons l'exemple de l'épilimnion (0 à - 10 m) du Léman. Si le carbone minéral total dissous, essentiellement sous forme d'hydrogénocarbonates ( $\text{HCO}_3^-$  (aq)), était en équilibre isotopique avec le  $\text{CO}_2$  atmosphérique on

aurait, le fractionnement entre le  $\text{CO}_2$  atmosphérique et le  $\text{CO}_2$  dissous étant négligeable (annexe):

$$\delta^{13}\text{CO}_{2(\text{aq})} \approx \delta^{13}\text{CO}_{2(\text{g})}$$

$$\delta^{13}\text{HCO}_3^-(\text{aq}) \approx \delta^{13}\text{CO}_{2(\text{g})} + 8\text{‰}$$

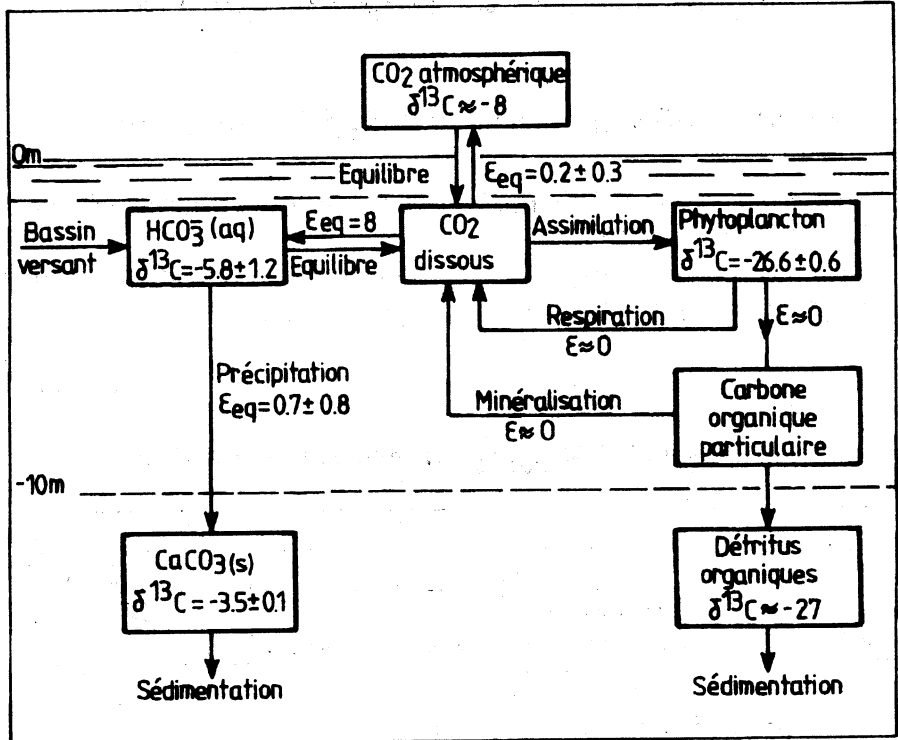


Fig. 4.1. Traçage du cycle de carbone par le  $^{13}\text{C}$  dans les eaux de surface du lac Léman.

Soit comme  $\delta^{13}\text{CO}_{2(\text{g})}$  atmosphérique  $\approx -8\text{‰}$  :

$$\delta^{13}\text{HCO}_3^- \approx 0\text{‰}$$

Or les valeurs mesurées dans le Léman sont beaucoup plus négatives :  $-5,8 \pm 1,2\text{‰}$ . Comme il es. impossible d'envisager une intervention du fractionnement cinétique qui ne ferait qu'accroître la différence entre le  $\text{CO}_2$  et  $\text{HCO}_3^-$ , les isotopes lourds étant préférentiellement dans la phase la

pus condensée ( $\text{HCO}_3^-$ ), il faut faire intervenir une autre source de  $\text{CO}_2$ . Et celle-ci ne peut être que le  $\text{CO}_2$  dissous provenant de la minéralisation du carbone organique du phytoplancton dont la teneur en  $^{13}\text{C}$  est de  $-27\text{‰}$  (fig. 4.1).

La participation  $p$  du carbone organique au stock du carbone minéral dans l'épilimnion est donc de :

$$\delta^{13}\text{CO}_2 \text{ dissous} = p \cdot (\delta^{13}\text{CO}_2 \text{ org}) + (1 - p) \cdot (\delta^{13}\text{CO}_2 \text{ atm})$$

$$(-5,8) - (8) = p \cdot (-27) + (1-p) \cdot (-8) .$$

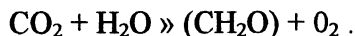
$$p = 0,3$$

Ceci montre clairement le couplage des processus physico-chimiques et biologiques. Le réservoir de carbone organique ( $\approx 0,01 \text{ mmoleC l}^{-1}$ ) pourtant plus de 100 fois moins important que le réservoir de carbone minéral ( $\approx 1,5 \text{ mmoleC.l}^{-1}$ ) intervient pour environ un tiers dans la signature isotopique. C'est-à-dire que la vitesse de renouvellement du phytoplancton est extrêmement rapide : de l'ordre de quelques jours.

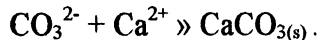
Durant les poussées planctoniques du printemps et de l'été le phytoplancton va agir sur  $\text{HCO}_3^-$  comme une pompe à  $\text{CO}_2$  :



pour produire de la matière organique vivante :



Il en résulte une augmentation du pH entraînant un déplacement de l'équilibre calco carbonique de  $\text{HCO}_3^-$  vers  $\text{CO}_3^{2-}$  ce qui provoque une précipitation du carbonate de calcium ( $\text{CaCO}_{3(s)}$ ) au coeur de l'été .

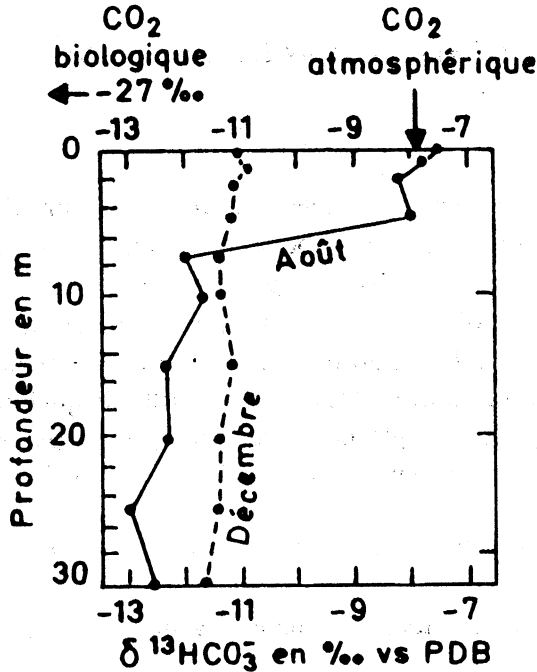


Si cette précipitation avait lieu à l'équilibre (annexe) :

$$\delta^{13}\text{CaCO}_{3(s)} = \delta^{13}\text{HCO}_{3(aq)}^- + (0,7 \pm 0,8)\text{‰} .$$

Or on constate que dans le Léman l'enrichissement en  $^{13}\text{C}$  des particules de calcite par rapport à  $\text{HCO}_3^-$  est de 2,3‰ au lieu de + 0,7‰. Il s'agit manifestement d'un fractionnement cinétique lors de la cristallisation de la calcite, celle-ci favorisant l'espèce la plus enrichie en  $^{13}\text{C}$ .

Le lac de Greifen, un petit lac du NE de la Suisse (McKenzie, 1982), illustre le *rythme saisonnier* (fig.4.2).



**Fig. 4.2.** Profils des teneurs en  $^{13}\text{C}$  du carbone minéral total dissous dans le petit lac de Greifen.

Lors du brassage hivernal la teneur moyenne en  $^{13}\text{C}$  du carbone minéral total dissous est de l'ordre de - 11‰ sur toute la tranche d'eau. La participation  $p$  du carbone organique au carbone minéral a été globalement de :

$$(- 11) - (- 8) = p \cdot (- 27) + (1 - p) \cdot (- 8)$$

$$p = 0,6$$

Durant l'été et dans l'épilimnion (0 à - 8 m) le carbone minéral total dissous ( $\delta^{13}\text{HCO}_3^- \approx -8\%$ ) indique une participation du  $\text{CO}_2$  respiratoire de 40%.

### 4.3. LES PALÉOTEMPÉRATURES

Un carbonate précipitant, en équilibre avec l'eau présente un fractionnement des isotopes de l'oxygène de l'ordre de 30‰ à 25°C :

$$\delta^{18}\text{C} - \delta^{18}\text{W} = \delta^{18}\text{CaCO}_{3(s)} - \delta^{18}\text{H}_2\text{O}_{(l)} \approx 30\text{‰}.$$

Ce fractionnement est, lui aussi, thermodépendant avec un gradient de :

$$\Delta(\delta^{18}\text{C} - \delta^{18}\text{W})/\Delta t = -0,24\text{‰} \cdot \text{°C}^{-1}. \quad (4.1)$$

Ceci est à la base de la méthode des paléotempératures :

$$t = 16,9 - 4,2(\delta_{\text{C}} - \delta_{\text{W}}) + 0,13 \cdot (\delta_{\text{C}} - \delta_{\text{W}})^2 \quad (4.2)$$

de Craig (1965), où :

$t$  est la température de l'eau en °C ;

$$\delta^{18}\text{C} = \delta^{18}\text{O} \text{ du carbonate vs PDB ;}$$

$$\delta^{18}\text{W} = \delta^{18}\text{O} \text{ de l'eau vs SMOW .}$$

Lemeille (1985) a réalisé au CRG des élevages de limnées et de planorbes dans des enceintes où la température de l'eau était contrôlée. Les résultats sont reportés sur le tableau 4.2. De ces expériences on tire les enseignements suivants .

Les chiffres entre parenthèses indiquent le nombre d'analyses effectuées.

On a noté qu'à l'équilibre l'enrichissement en  $^{18}\text{O}$  du carbonate par rapport à l'eau était d'environ 30‰. Or dans le tableau de résultats on constate que le  $\delta^{18}\text{O}$  des carbonates est peu différent du  $\delta^{18}\text{O}$  de l'eau. Ceci est tout simplement dû au fait que l'on utilise comme étalons le

SMOW pour l'eau et le PDB, qui est une bélemnite, pour le carbonate et que:

$$\delta^{18}\text{O} \text{ de l'oxygène du PDB} = 0\text{‰ vs PDB} = + 30,86\text{‰ vs SMOW}$$

$$\delta^{18}\text{O} \text{ de l'oxygène du SMOW} = 0\text{‰ vs SMOW} = - 29,94\text{‰ vs PDB}$$

Tableau 4.2

**Teneurs en  $^{18}\text{O}$  et en  $^{13}\text{C}$  du test de limnées et de planorbes élevées en encelntes contrôlées**

t des bacs (°C)	26,5 ± 0,5	21,5 ± 0,5	15,0 ± 0,5	6,5 ± 0,5
Durée en semaines	18	20	23	23
$\delta^{18}\text{O}$ (‰ vs SMOW) de l'eau	- 8,65±0,38 (18)	-11,31±0,23 (20)	-3,38±0,30 (23)	-8,97±0,21 (23)
$\delta^{18}\text{O}$ (‰ vs PDB) des limnées	-8,69±0,13 (2)	-11,79±0,15 (4)	2,81±0,12 (3)	-5,84±0,27 (2)
$\delta^{18}\text{O}$ (‰ vs PDB) des planorbes	-9,30±0,11 (4)	-10,00±0,14 (3)	-1,08±0,10 (2)	-
$\delta^{13}\text{C}$ (‰ vs PDB) du CMTD	-18,52±0,05 (1)	-15,69±0,05 (1)	-7,10±0,05 (1)	-3,48±0,04 (1)
$\delta^{13}\text{C}$ (‰ vs PDB) des limnées	-16,08±0,05 (1)	-12,94±0,29 (4)	-10,86±0,17 (3)	-8,32±0,25 (2)
$\delta^{13}\text{C}$ (‰ vs PDB) des planorbes	-15,00±0,18 (4)	-13,81±0,21 (3)	-10,04±0,34 (2)	-

Comme les  $\delta$  ne sont pas rigoureusement additifs on passe ainsi d'une échelle à l'autre (Craig, 1957) :

$$\delta^{18}_{\text{PDB}} = 0,97006 \delta^{18}_{\text{SMOW}} - 29,94\text{‰};$$

$$\delta^{18}_{\text{SMOW}} = 1,03086 \delta^{18}_{\text{PDB}} + 30,86\text{‰}.$$

Ainsi pour la limnée élevée à 26,5°C :

$$\delta^{18}_{\text{C}} = - 8,69 \text{ vs PDB} = 1,03086 \cdot (- 8,69) + 30,86 = 21,90 \text{ vs SMOW}$$

$$\delta^{18}_{\text{w}} = - 8,65 \text{ vs SMOW, donc :}$$

$$\varepsilon_{\text{eq}} = \delta^{18}\text{C} - \delta^{18}\text{w} = (21,90) - (-8,65) = 30,55\text{‰}$$

D'autre part on tire les gradients suivants en  $^{18}\text{O}$  et en  $^{13}\text{C}$  :

$$\text{Limnées} : \Delta(\delta^{18}\text{C} - \delta^{18}\text{w})/\Delta t = -0,25\text{‰} \cdot ^\circ\text{C}^{-1} \quad (4.3)$$

$$\text{Limnées} : \Delta^{13}\text{C}/\Delta t = -0,39\text{‰} \cdot ^\circ\text{C}^{-1} \quad (4.4)$$

$$\text{Planorbes} : \Delta(\delta^{13}\text{C} - \delta^{18}\text{w})/\Delta t = -0,29\text{‰} \cdot ^\circ\text{C}^{-1} \quad (4.5)$$

$$\text{Planorbes} : \Delta^{13}\text{C}/\Delta t = -0,46\text{‰} \cdot ^\circ\text{C}^{-1} \quad (4.6)$$

Ce qui veut dire que la formation des tests des mollusques ne s'explique pas entièrement par un fractionnement à l'équilibre mais qu'intervient aussi un fractionnement cinétique d'origine biologique propre à chaque espèce (vital effect).

Application au paléolac du Rueret près de Lausanne (fig. 4.3). On constate que les teneurs en  $^{18}\text{O}$  et en  $^{13}\text{C}$  de *Valvata piscinalis* passent, entre 12000 et 8000 ans BP, de -5,5‰ à -8‰ tant en  $^{18}\text{O}$  qu'en  $^{13}\text{C}$ .

Si l'on utilise en gradient moyen de :

$$\Delta^{13}\text{C}/\Delta t \approx -0,42\text{‰} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$$

l'appauvrissement de 2,5‰ correspond à un réchauffement d'environ 6°C.

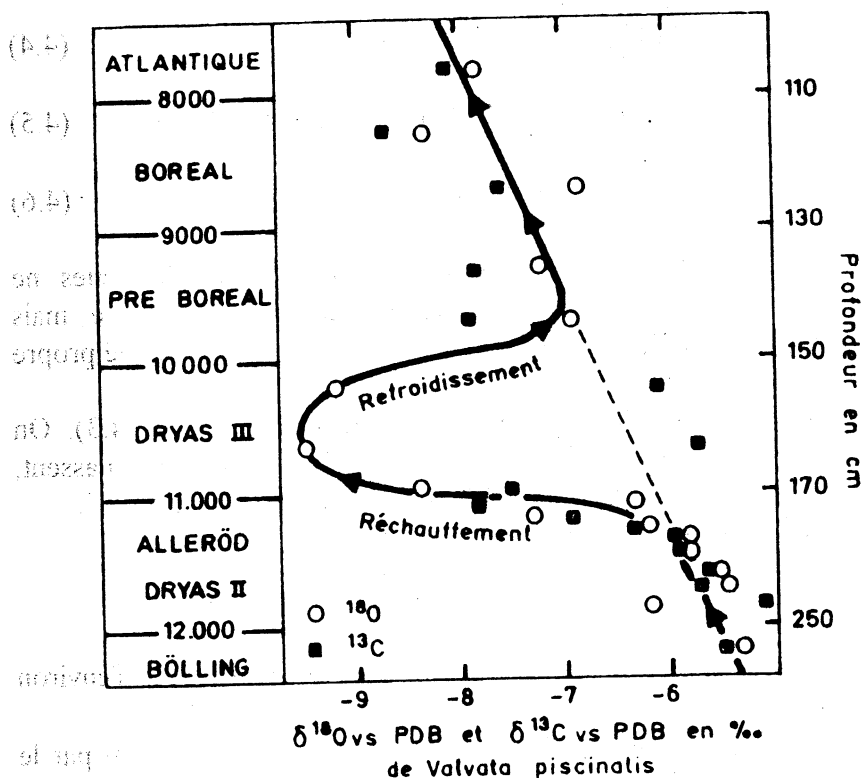
Le fort réchauffement à l'Alleröd a été brutalement interrompu par le refroidissement brutal et rapide du Dryas III.

L'appauvrissement en  $^{18}\text{O}$ , lui aussi de 2,5‰, s'explique par un réchauffement ( $\approx 0,27\text{‰}$  par °C) mais aussi par le fait que la teneur en  $^{18}\text{O}$  des pluies s'est enrichie durant cette période d'environ 1‰ (v. fig. 8.2). L'appauvrissement en  $^{18}\text{O}$  dû à l'augmentation de température n'est plus que de 1,5‰. Le réchauffement est donc aussi de l'ordre de 6°C.

Sur la figure 4.3 on note, durant le Younger Dryas ou Dryas III, de 11000 à 10000 ans BP, un brutal et court refroidissement qui s'est traduit par un enrichissement en  $^{18}\text{O}$  d'environ 2‰ qui correspondrait à un refroidissement de près de 10°C si l'on admet durant cette période que la teneur en  $^{18}\text{O}$  s'est appauvrie de 0,5‰ (v. fig. 8.2). Cet épisode du Dryas III n'est pas limité aux Alpes du Nord. Il a été retrouvé dans toute l'Europe, en Amérique du Nord et en Nouvelle Zélande. Bien sûr il est



aussi marqué dans les profils de calottes glaciaires (Dansgaard et al., 1969). Il s'est traduit dans les Alpes du Nord par un abaissement de la forêt de 300 m et les pollens des herbacées passent, de 10% à l'Alleröd, à 30% avec une récurrence des éléments steppiques typiques d'hivers froids et secs.



**Fig. 4.3.** Teneurs en  $^{18}\text{O}$  et en  $^{13}\text{C}$  des tests de *Valvata piscinalis* présents dans les sédiments du paléolac du Rueret. Le réchauffement global a été, durant cette période qui va de 12000 à 8000 ans BP (BP = before present, c'est-à-dire avant 1950 AD), d'environ  $6^{\circ}\text{C}$ .

#### 4.4. LES EAUX SOUTERRAINES

Le carbone minéral total dissous (CMTD) des eaux souterraines comprend le  $\text{CO}_2$  dissous ou acide carbonique ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ), les ions bicarbonates ou hydrogénocarbonates ( $\text{HCO}_3^-$ ) et les ions carbonates

(CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) dont les teneurs sont généralement exprimées en millimoles par litre (mmole.l<sup>-1</sup>) :

$$(CMTD) = (H_2CO_3) + (HCO_3^-) + (CO_3^{2-}) \quad (4.7)$$

Le CMTD résulte d'une double dissolution. D'une part de la dissolution du CO<sub>2</sub> d'origine biologique (CBIO) résultant de la respiration des racines et de la minéralisation de la matière organique du sol. Ce CBIO présente une teneur en <sup>13</sup>C de - 25 ± 5‰ (Galimov, 1966; Hendy, 1971; Dorr et al., 1980).

D'autre part le CMTD provient de la dissolution du carbone d'origine minérale (CMIN) de la matrice calcaire du sol et de l'aquifère dont la teneur en <sup>13</sup>C est nulle. On a donc :

$$(CMTD) = (CBIO) + (CMIN) \quad (4.8)$$

Dans la sol et la zone non saturée (fig. 4.4) lorsque l'eau s'infiltré elle dissout quasi instantanément le CO<sub>2</sub>. Il en résulte un équilibre chimique et isotopique entre le CO<sub>2</sub> et le CMTD dans ce milieu décrit comme ouvert sur le réservoir de CO<sub>2</sub> (Garrels, 1960; Hendy, 1971; Deines et Langmuir, 1974; Wigley, 1975). La teneur en <sup>13</sup>C du CMTD ne dépend que de celle du CO<sub>2</sub> et des proportions de H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> et de HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> :

$$\delta^{13}CMTD \approx \delta^{13}H_2CO_3 \cdot (H_2CO_3)/(CMTD) + \delta^{13}HCO_3^- \cdot (HCO_3^-)/(CMTD)$$

A pH ≈ 7 (paragraphe 10) :

$$\delta^{13}CMTD \approx 0,24 \cdot \delta^{13}H_2CO_3 + 0,76 \cdot \delta^{13}HCO_3^-$$

Compte tenu des fractionnements isotopiques (annexe).

$$\delta^{13}CMTD \approx 0,24 \cdot (\delta^{13}CO_2 + 0,17) + 0,76 \cdot (\delta^{13}CO_2 + 8,27)$$

La teneur en <sup>13</sup>C du CO<sub>2</sub> étant voisine de - 25‰ :

$$\delta^{13}CMTD \approx - 19‰ \text{ en milieu ouvert à pH } \approx 7$$

Dans cette zone, ouverte sur le CO<sub>2</sub> du sol, les ions CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> issus de la dissolution de la matrice minérale calcaire, dont δ<sup>13</sup>C<sub>MIN</sub> = 0 ± 2‰, s'équilibrent immédiatement avec le CO<sub>2</sub> et sont donc sans effet sur la composition isotopique du CMTD.

Dans la zone saturée (fig. 4.4) le CMTD se ferme sur le réservoir de CO<sub>2</sub>. L'eau va progressivement continuer à dissoudre les carbonates jusqu'à saturation. Celle-ci est, de plusieurs ordres de grandeur, plus lente à atteindre que pour le CO<sub>2</sub> (Plummer et al., 1976 et 1978). La dissolution de carbonates va, petit à petit, enrichir le CMTD en <sup>13</sup>C jusqu'à ce que la saturation soit atteinte.

En partant d'une pCO<sub>2</sub> dans le sol égale à 100 fois celle de l'atmosphère, valeur moyenne habituelle, la saturation est atteinte lorsque (paragraphe 10) :

$$(\text{H}_2\text{CO}_3) = 1,6 \text{ mmole.l}^{-1} = 24\% \text{ du CMTD ;}$$

$$(\text{HCO}_3^-) = 5,0 \text{ mmoles.l}^{-1} = 76\% \text{ du CMTD ;}$$

$$(\text{CO}_3^{2-}) \text{ négligeable ;}$$

$$(\text{CMTD}) = 6,6 \text{ mmoles.l}^{-1} ;$$

$$(\text{Ca}^{2+}) = 2,5 \text{ mmoles.l}^{-1} .$$

Le pH est de 7,0, valeur centrale pour les eaux souterraines.

Sur la figure 4.5 nous avons reporté le domaine des teneurs en <sup>13</sup>C du CMTD des eaux souterraines. Si la saturation vis-à-vis de la calcite est réalisée en milieu ouvert le δ<sup>13</sup>C<sub>CMTD</sub> = - 19‰. C'est le premier cas limite. Second cas limite: l'eau quitte le sol avec sa charge maximum en CO<sub>2</sub>, soit 4,1 mmoles.l<sup>-1</sup>, mais sans avoir dissout de calcite. Comme le CMTD à saturation est de 6,6 mmoles.l<sup>-1</sup>: le bilan isotopique est de :

$$6,6 \cdot (\delta^{13}\text{CMTD}) = 4,1 \cdot (-19) + (6,6 - 4,1) \cdot (0)$$

$$\delta^{13}\text{CMTD} \approx - 12\text{‰}$$

Suivant la quantité de calcite dissoute en milieu ouvert le δ<sup>13</sup>C<sub>CMTD</sub> final sera compris entre - 19 et - 12‰.

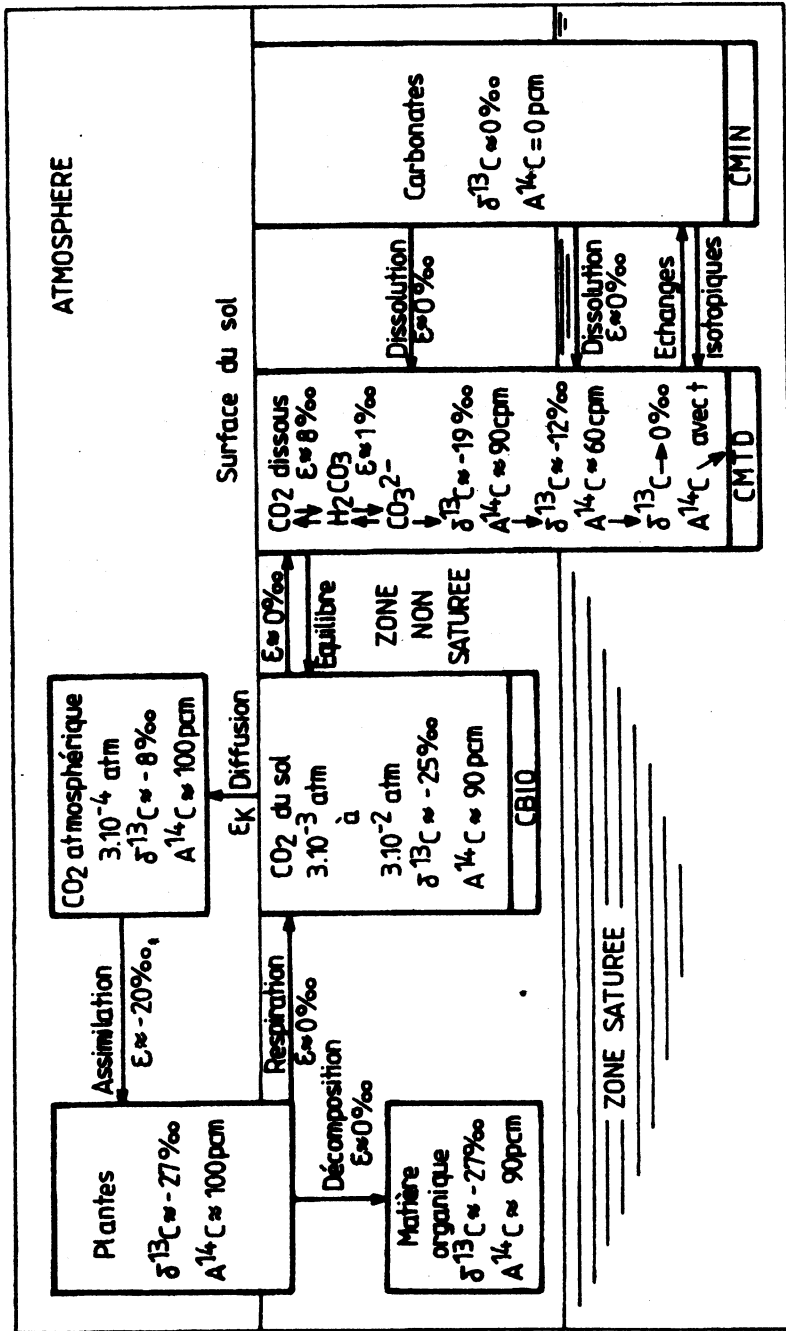
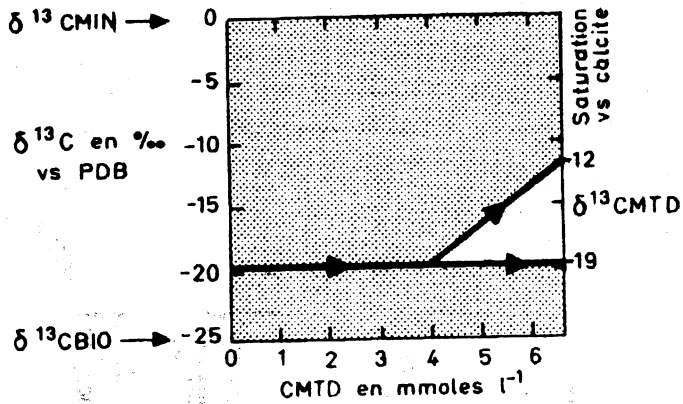


Fig. 4.4. Traçage, par le  $^{13}\text{C}$ , du carbone minéral total dissous (CMTD), lors de l'infiltration des eaux souterraines.



**Fig. 4.5.** Variations de la teneur en <sup>13</sup>C du *carbone minéral total dissous* (CMTD) d'une eau souterraine à 10° C et pour une pression de CO<sub>2</sub> dans le sol de 3.10<sup>-2</sup> atmosphère.

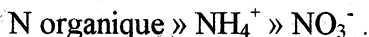
Par la suite lors de l'écoulement des eaux souterraines le processus principal affectant δ<sup>13</sup>CMTD est l'échange isotopique entre le carbone du CMTD (δ<sup>13</sup>C compris entre - 19 et - 12‰) et le carbone de la matrice calcaire (δ<sup>13</sup> ≈ 0‰). Il en résulte qu'au cours du temps la tendance générale du CMTD est à son enrichissement en <sup>13</sup>C. La valeur limite étant bien évidemment δ<sup>13</sup>CMTD ≈ 0‰. Nous verrons dans le paragraphe 8.6 la quantification de ce processus.

## 5

### $^{15}\text{N}$ DANS LE CYCLE DE L'AZOTE

La réserve d'azote dans le sol (N organique) est constituée de matière organique fraîche (litière, amendement organique) à décomposition rapide et d'humus à décomposition plus lente (fig. 5.1).

La minéralisation biologique de la matière organique du sol se fait en 2 étapes principales. L'ammonification se traduit par la production d'ammonium ( $\text{NH}_4^+$ ) à partir des protéines puis la nitrification ou formation de nitrates ( $\text{NO}_3^-$ ) :



Dans les sols naturels, ou sans fertilisation azotée notable, la teneur en  $^{15}\text{N}$  des nitrates est comprise entre + 6 et + 9‰. La teneur en  $\text{NO}_3^-$  de l'eau du sol est faible.

La teneur en  $^{15}\text{N}$  des engrais chimiques de synthèse (à partir de  $\text{N}_2$  atmosphérique) est comprise entre 0 et + 3‰.

Celle des  $\text{NO}_3^-$  dérivant des rejets humains ou animaux (pollution organique) est comprise entre + 10 et + 20‰.

En effet lors de cette maturation il se produit une importante fermentation ammoniacale avec un enrichissement cinétique, en  $^{15}\text{N}$  du  $\text{NH}_4^+$  restant. Aussi après ammonification totale de cet  $\text{NH}_4^+$  enrichi en  $^{15}\text{N}$ , le  $\text{NO}_3^-$  est caractérisé par un  $\delta^{15}\text{N}$  très positif.

Sur la figure 5.2 nous avons reporté les 3 domaines principaux généralement rencontrés dans les nappes d'eaux souterraines libres: cas d'un couvert végétal naturel ( $\text{NO}_3 < 10 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$  et  $6 < \delta^{15}\text{N} < + 9\text{‰}$ ), cas d'apport d'engrais chimiques ( $\text{NO}_3 > 50 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$  et  $0 < \delta^{15}\text{N} < + 3\text{‰}$ ) ou de pollution organique ( $\text{NO}_3$  jusqu'à  $100 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$  ou plus et  $\delta^{15}\text{N} > 10\text{‰}$ ). Un apport d'engrais par exemple, ne va pas nécessairement se traduire par une droite de mélange sur le diagramme de la figure 5.2.

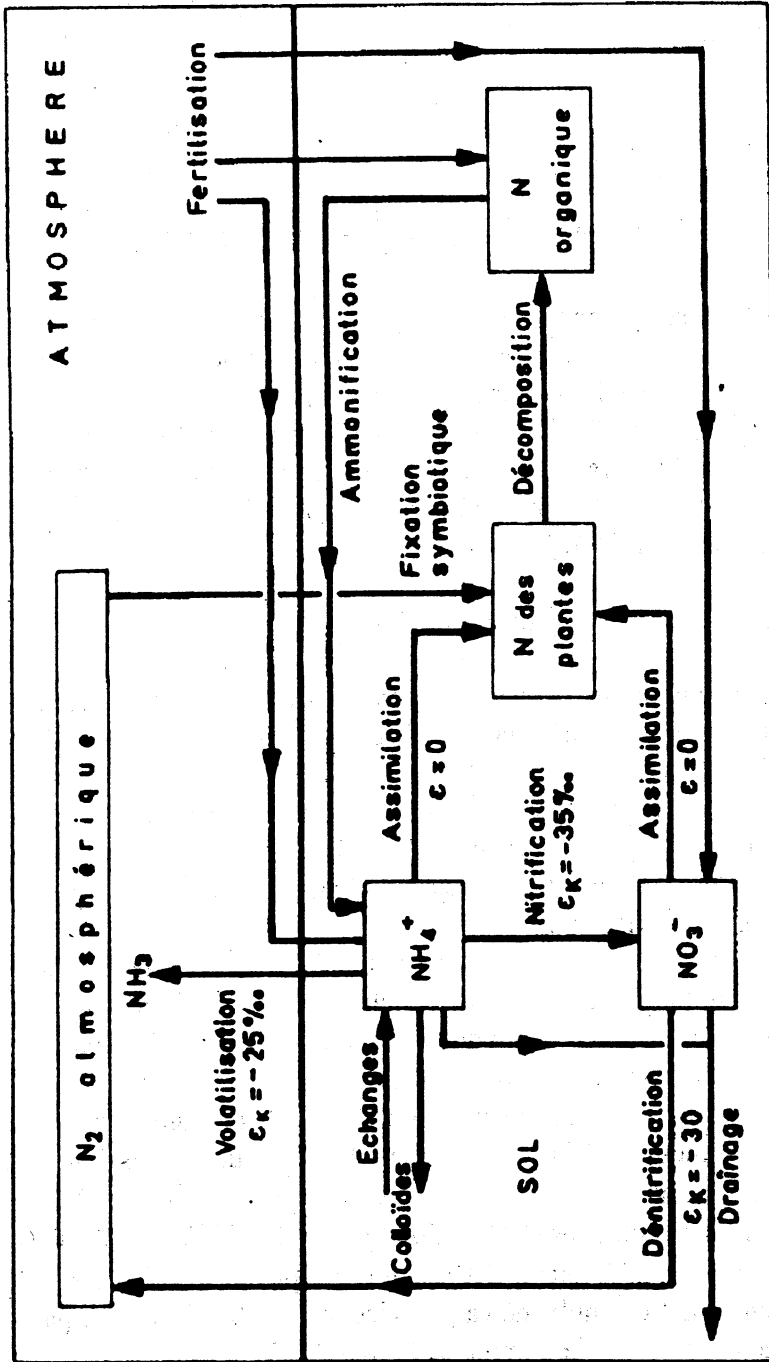
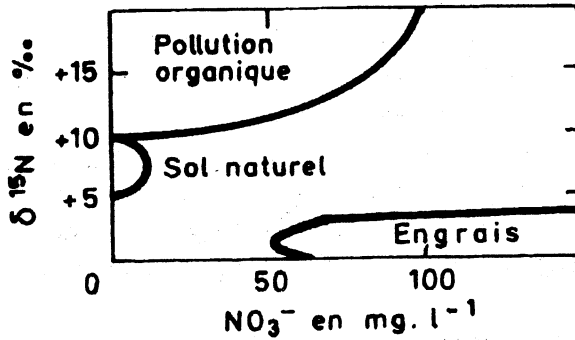


Fig. 5.1. Cycle de l'azote dans un sol avec les principaux facteurs d'enrichissement exprimés en %.



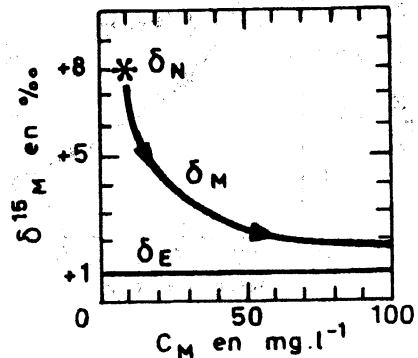
**Fig. 5.2.** Domaines en  $^{15}\text{N}$  des nitrates dans un sol naturel, dans les engrais industriels et dans les rejets domestiques et animaux. En abscisse les teneurs en nitrates habituellement rencontrées dans les eaux superficielles.

En effet si  $C_N$  est la concentration de  $\text{NO}_3$  produits naturellement (indice  $N$ ) dans le sol avec une teneur en  $^{15}\text{N}$  de  $\delta_N$ . Ces 2 paramètres seront supposés constants. Si  $C_E$  est la concentration variable en engrais (indice  $E$ ) dont la teneur isotopique est  $\delta_E$ , la concentration du mélange (indice  $M$ )  $C_M$  sera  $C_N + C_E$  et sa teneur  $\delta_M$  sera :

$$\delta_M C_M = C_N \delta_N + C_E \delta_E \text{ soit comme } C_E = C_M - C_N ; \quad (5.1)$$

$$\delta_M = (C_N(\delta_N - \delta_E)/C_M) + \delta_E.$$

**Fig. 5.3.** Teneurs en  $^{15}\text{N}$  ( $\delta_M$ ) et concentration en  $\text{NO}_3$  ( $C_M$ ) d'une eau souterraine résultant du mélange des nitrates provenant du sol naturel ( $\delta^{15}\text{N} = + 8\%$  et  $C_N = 10 \text{ mgNO}_3.\text{l}^{-1}$ ) et d'engrais à  $\delta_E = + 1\%$  dont les concentrations en nitrates croissent de 0 à 90  $\text{mg.l}^{-1}$ .



Sur la figure 5.3 nous avons tracé l'évolution de la composition isotopique  $\delta_M$  de nitrates en fonction du mélange d'une source de nitrates naturellement produits dans le sol à une concentration constante de



10 mg.l<sup>-1</sup> avec  $\delta_N = + 8\text{‰}$  et d'un apport d'engrais à  $\delta_E = + 1\text{‰}$  avec une concentration croissante. On constate que l'on n'a pas affaire à une "droite de mélange" mais à une branche d'hyperbole.

Dans les eaux des nappes profondes lorsque tout l'oxygène dissous a été consommé, peut commencer la *dénitrification* où les ions  $\text{NO}_3^-$  sont réduits en azote moléculaire  $\text{N}_2$ . L'azote produit est appauvri en  $^{15}\text{N}$  et les  $\text{NO}_3^-$  restants sont enrichis, l'enrichissement isotopique est compris entre - 5 et - 30‰.

Supposons que notre nappe soit captive et que le  $\text{N}_2$  produit reste dans l'aquifère. Dans ce cas on peut appliquer la loi de Rayleigh (annexe) :

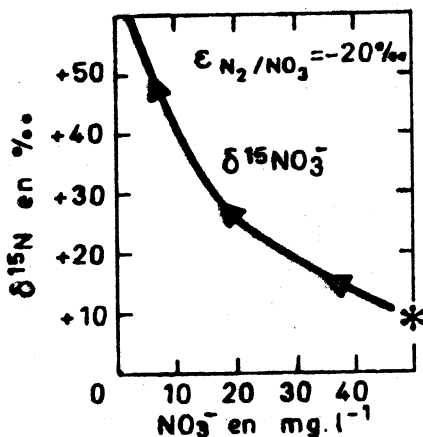
$$\delta R = \delta R_0 + \epsilon \text{Lnf} ; \quad (5.2)$$

$$\delta_R = \delta \text{ du réactif} = \delta^{15}\text{NO}_3^- ;$$

$\epsilon$  = enrichissement entre le produit ( $\text{N}_2$ ) et le réactif ( $\text{NO}_3^-$ )

$$\epsilon = \delta^{15}\text{N}_2 - \delta^{15}\text{NO}_3 \approx - 20\text{‰} ;$$

$f$  = fraction restante du réactif =  $R/R_0$  .



**Fig. 5.4.** Evolution de la teneur en  $^{15}\text{N}$  en cours de *dénitrification* d'une eau souterraine sans oxygène dissous. La teneur de départ est de  $50 \text{ mgNO}_3 \cdot \text{l}^{-1}$  et  $\delta^{15}\text{N} = + 8\text{‰}$ . L'enrichissement est de - 20‰. La dénitrification décrit une exponentielle.

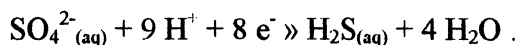
Nous avons reporté sur la figure 5.4 l'évolution d'une telle dénitrification.

## 6

### <sup>34</sup>S DANS LE CYCLE DE SOUFRE

#### 6.1. RÉDUCTION DE SO<sub>4</sub><sup>2-</sup><sub>(aq)</sub>

Une fois que tout l'oxygène dissous dans les eaux ainsi que les nitrates ont été consommés, la prochaine victime, en tant qu'accepteur d'électrons, est représentée par SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> :

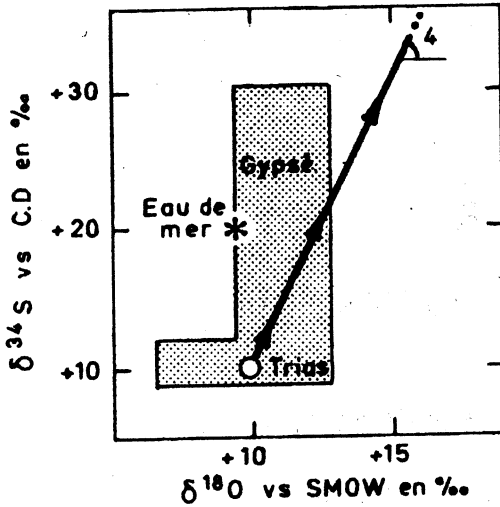


Dans cette réduction le produit (H<sub>2</sub>S) est appauvri par rapport au réactif (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) de telle façon que le rapport entre l'enrichissement en <sup>34</sup>S soit 4 fois celui en <sup>18</sup>O (Rafter et Mizutani, 1967; Mizutani et Rafter, 1969):

$$\delta^{34}\text{SO}_4 / \delta^{18}\text{SO}_4 \approx 4$$

Ainsi sur un diagramme  $\delta^{34}\text{SO}_4^-$  vs CD et  $\delta^{18}\text{SO}_4$  vs SMOW suite à la réduction de sulfates issus de la dissolution de gypse triasique ( $\delta^{34}$  gypse  $\approx +10\text{‰}$  et  $\delta^{18}$  gypse  $\approx +10\text{‰}$ ) les teneurs en <sup>34</sup>S et en <sup>18</sup>O des sulfates restants vont s'aligner sur une droite de pente 4 (fig. 6.1). A mesure que les processus de réduction progressent le réactif (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) s'enrichit et le produit (H<sub>2</sub>S) s'appauvrit.

On constate, sur cette figure 6.1, que la mesure seule de  $\delta^{34}\text{SO}_4$  ne permettrait pas de déterminer de quel niveau géologique proviennent les sulfates.



**Fig. 6.1.** Evolution, sur une droite de pente 4, des teneurs en  $^{34}\text{S}$  et en  $^{18}\text{O}$  de  $\text{SO}_4^{2-}$  en cours de réduction.  $\text{SO}_4$  provient de la dissolution de gypse triasique ( $\delta^{34}\text{S} = +10$  et  $\delta^{18}\text{O} = +10$ ). On a reporté le domaine des formations des gypses géologiques et les sulfates marins ( $\delta^{34}\text{S} = +20,0$  et  $\delta^{18}\text{O} = +9,45$ ).

## 6.2. DISSOLUTION DU GYPSE

Aucun fractionnement tant pour  $^{34}\text{S}$  que pour  $^{18}\text{O}$ . C'est la raison pour laquelle la composition isotopique des sulfates reflète celle du gypse. Si le milieu n'est pas réducteur bien évidemment (§ 6.1).

## 6.3. OXYDATION DES SULFURES

Si l'essentiel des sulfates provient de la dissolution du gypse, une faible proportion peut venir de l'oxydation des sulfures.

L'oxydation ne conduit pas à un fractionnement significatif en  $^{34}\text{S}$  :

$$\epsilon^{34}_{\text{sulfure}/\text{SO}_4} \approx 0\text{‰}.$$

Les sulfures des roches ignées ont un  $\delta^{34}\text{S} \approx 0\text{‰}$  et ceux d'origine sédimentaire sont compris entre  $-80$  et  $+80\text{‰}$ .

La teneur en  $^{18}\text{O}$  de  $\text{SO}_4$  résulte des teneurs en  $^{18}\text{O}$  de l' $\text{O}_2$  dissous dans l'eau et de celle de l'eau. Comme :

$$\delta^{18}\text{O}_2 = +23,5\text{‰} \text{ (Kroopnick et Craig, 1972)}$$

et qu'il y a environ 30% d'oxygène venant de  $O_2$  dissous et 70% d'oxygène venant de l'eau (Llyod, 1968) :

$$\delta^{18}SO_4 = 0,3 \cdot (23,5 - 11,2) + 0,7 \cdot (\delta^{18}H_2O + 4,1),$$

car (Taylor et al., 1984) :

$$\epsilon^{18}_{SO_4/O_2} = - 11,2\text{‰} \text{ et } \epsilon^{18}_{SO_4/H_2O} = + 4,1\text{‰}.$$

#### 6.4. PRÉCIPITATION DES SULFATES

Le gypse qui précipite s'enrichit en  $^{18}O$  et en  $^{34}S$  par rapport à  $SO_{4(aq)}$  :

$$\delta^{34}_{\text{gypse}/SO_4} = 1,4 \text{ à } 3,4\text{‰} \text{ (Thode et Moustier, 1965)}.$$

$$\delta^{18}_{\text{gypse}/SO_4} = + 3 \text{ à } + 4\text{‰} \text{ (Llyod, 1968)}.$$

L'évolution se fera sur une pente :

$$\epsilon^{34}_{SO_4}/\epsilon^{18}_{SO_4} \approx 0,3 \text{ à } 1$$

Bien évidemment le  $SO_4^{2-}$  restant va s'appauvrir en  $^{18}O$  et en  $^{34}S$ .

## DATATION DES EAUX PAR LE TRITIUM

L'hydrogéologue peut mesurer ou estimer assez précisément les précipitations P, l'écoulement Q et l'évapotranspiration E. L'estimation du volume d'eau souterrain V est beaucoup plus problématique. Seule la mesure de leur temps de séjour T, par un radioélément comme le tritium  $^3\text{H}$  ou le radiocarbone  $^{14}\text{C}$ , lui permet d'estimer le volume d'eau souterrain. Dans l'hypothèse d'un *régime permanent* le bilan hydrique se réduit à :

$$Q = P - E \text{ (en } \text{L}^3 \cdot \text{T}^{-1} \text{),}$$

soit en divisant par V (en  $\text{L}^3$ ) :

$$Q/V = (P - E)/V = \alpha \text{ (en } \text{T}^{-1} \text{).}$$

Ce rapport  $\alpha$  n'est autre que le *taux de renouvellement* des eaux souterraines lié ainsi au *temps de séjour moyen* T :

$$T = 1/\alpha \text{ (en T).}$$

### 7.1. LE TRITIUM DANS LES PRÉCIPITATIONS SOUS LES LATITUDES MOYENNES

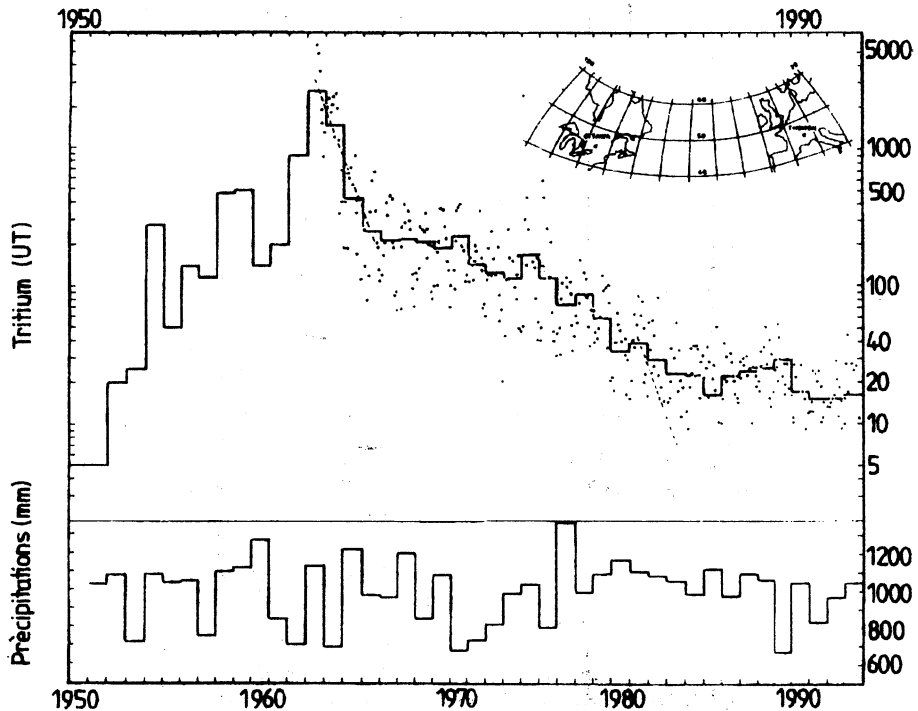
Le tritium ( $^3\text{H}$  ou T), isotope radioactif de l'hydrogène, peut être considéré comme l'élément traçeur et surtout dateur de l'eau (HTO).

La période ou demi-vie du  $^3\text{H}$  est de  $12,43 \pm 0,05$  ans (Unterweger et al., 1980) et sa teneur s'exprime généralement en *Unité Tritium* (UT) ou en *Tritium Ratio* (TR). Une unité tritium correspond à 1 atome de  $^3\text{H}$  pour  $10^{18}$  atomes d'hydrogène soit  $3,193 \text{ pCi.l}^{-1}$  ou  $0,118 \text{ Bq.l}^{-1}$  (annexe).

Le tritium est produit naturellement par la composante neutronique du

rayonnement cosmique sur l'azote atmosphérique avec une teneur dans les précipitations, sous les latitudes moyennes de l'hémisphère Nord, de l'ordre de 5 UT (Roether, 1967).

Suite aux essais thermonucléaires aériens, américains et soviétiques, qui ont débuté le 31 octobre 1952 et qui se sont poursuivis jusqu'en 1963 les teneurs des précipitations ont atteint quelques milliers d'UT (fig. 7.1).



**Fig. 7.1.** Teneurs en  $^3\text{H}$  mensuelles et annuelles dans les précipitations à Thonon de 1963 à 1993 ainsi que les hauteurs annuelles des précipitations.

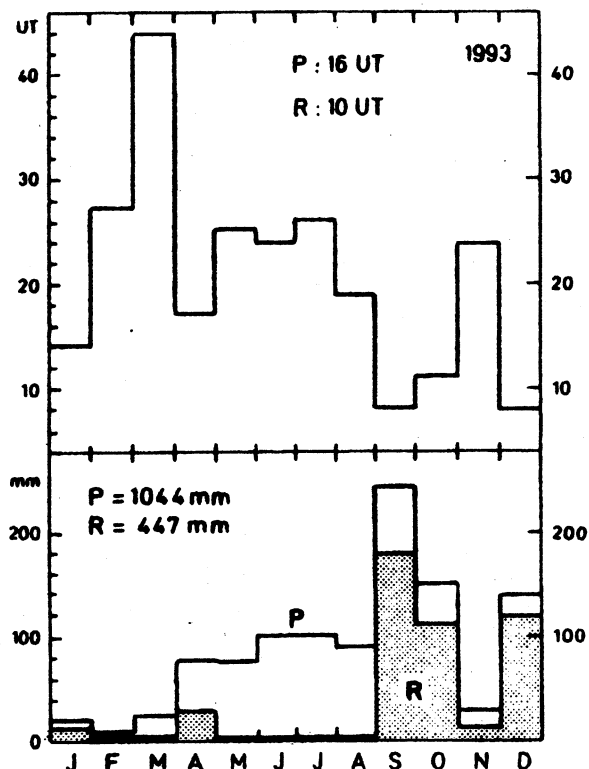
De 1963 à 1966 il y a eu un arrêt total des essais et les teneurs ont décréu exponentiellement avec une pseudo période voisine de l'année.

De 1967 à 1980 seules la France et la Chine réalisent des essais thermonucléaires aériens de très faible puissance : moins de 3% du  $^3\text{H}$  artificiel produit de 1952 à 1967.

Depuis 1980 aucun essai aérien n'a eu lieu et la teneur aurait dû atteindre, avec une pseudo période de 1. an, le niveau naturel ( $\approx 5$  UT) vers 1985 (fig. 7.1). Or il se maintient depuis cette époque entre 10 et

30 UT, ce qui est dû à l'influence des centrales nucléaires civiles (Létolle et Olive, 1983; Pally et al., 1993).

Sur la figure 7.1 nous avons reporté les teneurs mensuelles en  $^3\text{H}$  des précipitations mesurées à Thonon depuis juin 1963 et les moyennes annuelles pondérées par les hauteurs des précipitations.



**Fig. 7.2.** Teneurs en  $^3\text{H}$  dans les précipitations mensuelles et hauteurs mensuelles des précipitations P et de la recharge (P - E) à Thonon en 1993.

Pour la période antérieure à 1963 nous avons établi une régression avec les teneurs mesurées à Ottawa pour la période 1964-1985, cette station située à la même latitude que Thonon ayant fonctionné depuis 1954:

$$[\text{Thonon}] = 0,892 \cdot [\text{Ottawa}] .$$

Sous les latitudes moyennes la recharge R des nappes d'eau souterraines, par les pluies efficaces ( $R = P - E$ ), a lieu essentiellement en automne et en

hiver. Ainsi pour l'année 1993 à Thonon la teneur de la recharge est de 10 UT tandis que celle des précipitations est de 16 UT (fig. 7.2).

## 7.2. LE TRAÇAGE DES EAUX SOUTERRAINES PAR LES PRÉCIPITATIONS TRITIÉES

Les études isotopiques distinguent classiquement (Danckwerts, 1963) trois types de modèles selon la façon dont les eaux se mélangent en traversant un milieu poreux.

a) Ou bien la pluie efficace se mélange complètement à l'eau de l'aquifère et la teneur en  $^3\text{H}$  à la sortie du système est identique à celle répartie uniformément dans tout l'aquifère: le modèle est dit de type *mélange ou exponentiel*. Ceci implique que toute section du réservoir contient, dans les mêmes proportions, des molécules d'eau de tous les âges et que les eaux à l'exutoire sont représentatives de celles de l'aquifère (fig.7.3).

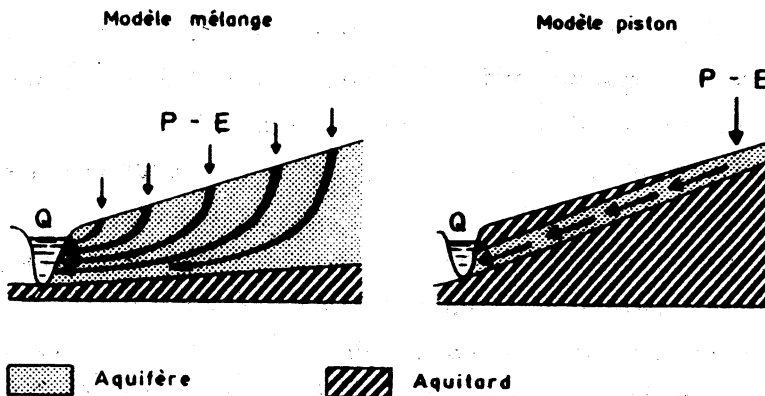


Fig. 7.3. Représentation schématique des écoulements souterrains de types mélange et piston.

b) Ou bien la pluie efficace traverse l'aquifère à vitesse constante comme un écoulement d'eau dans un tuyau et toutes les molécules d'eau ont le même temps de séjour: le modèle est dit de type *piston* (fig. 7.3).



c) Compte tenu de l'hétérogénéité du milieu entraînant des différences de vitesses entre les pores et entre plusieurs couches de l'aquifère il en résulte une dispersion du signal tritié de la pluie par rapport à la direction principale de l'écoulement. Et plus la dispersion augmente et plus le signal de sortie tend vers celui du modèle de mélange parfait. Inversement si la dispersion diminue le signal se rapproche du modèle piston. C'est-à-dire que les modèles mélange et piston constituent les cas limites du *modèle dispersif*.

Cet ensemble de modèles est en fait incomplet mais il peut être généralisé en distinguant avec Bolin et Rodhe (1973) le *temps de séjour* d'une molécule d'eau dans l'aquifère c'est-à-dire le temps passé par celle-ci depuis son entrée jusqu'à sa sortie du système, de l'*âge* d'une molécule d'eau c'est-à-dire le temps écoulé depuis le moment où elle est entrée dans l'aquifère.

a) *Age moyen inférieur au temps de séjour moyen*. Ce qui signifie qu'une molécule d'eau entrée dans le système a peu de chances d'en sortir rapidement. Si l'on recourt à une analogie démographique on peut reconnaître une population dont la mortalité infantile est très basse. Dans un système hydrogéologique cela se traduit par une zone de vidange éloignée de la zone d'alimentation.

Le cas général implique un mélange partiel des eaux et correspond donc au *modèle dispersif*.

Si aucun mélange ne se produit on est en présence du *modèle piston* où l'âge moyen est égal à la moitié du temps de séjour moyen.

b) *Age moyen égal au temps de séjour*. Dans ce cas les eaux de la recharge se mélangent totalement avec les eaux de l'aquifère: *modèle mélange*.

c) *Age moyen supérieur au temps de séjour moyen*. Ce cas, négligé par les modèles classiques, est caractérisé par une tendance à la sortie de nombreuses molécules d'eau peu de temps après leur entrée. Donc le temps de séjour moyen de ces molécules est court tandis que l'âge moyen des molécules d'eau qui échappent aux sorties immédiates est

relativement important. Pour reprendre la comparaison démographique on dira que la mortalité infantile est très élevée. On peut qualifier ce cas de modèle *court-circuit*.

Cela peut correspondre au modèle mélange de la figure 7.3 où un pompage n'intéresserait que la partie superficielle de l'aquifère en prélevant les eaux les plus récentes et les plus superficielles.

L'ensemble de ces modèles peuvent s'exprimer comme des cas particuliers d'un modèle général où la fonction densité de probabilité des temps de séjour est décrite par une loi gamma à deux paramètres (Hubert et Olive, 1995).

On a reporté, sur la figure 7.4. les réponses (Q) à une impulsion unitaire (P) de 3000 UT en 1963 d'aquifères dont le temps de séjour moyen (T) des eaux est de 10 ans et donc le taux de renouvellement  $\alpha = 0,1$ .

Dans le cas d'un écoulement de type piston on retrouve cette impulsion 10 ans après, en 1973, avec une teneur affectée de la décroissance radioactive (annexe) :

$$C_{1973} = C_{1963} \cdot \exp(-10 \cdot \ln 2 / 12,43) = 1700 \text{ UT} . \quad (7.2)$$

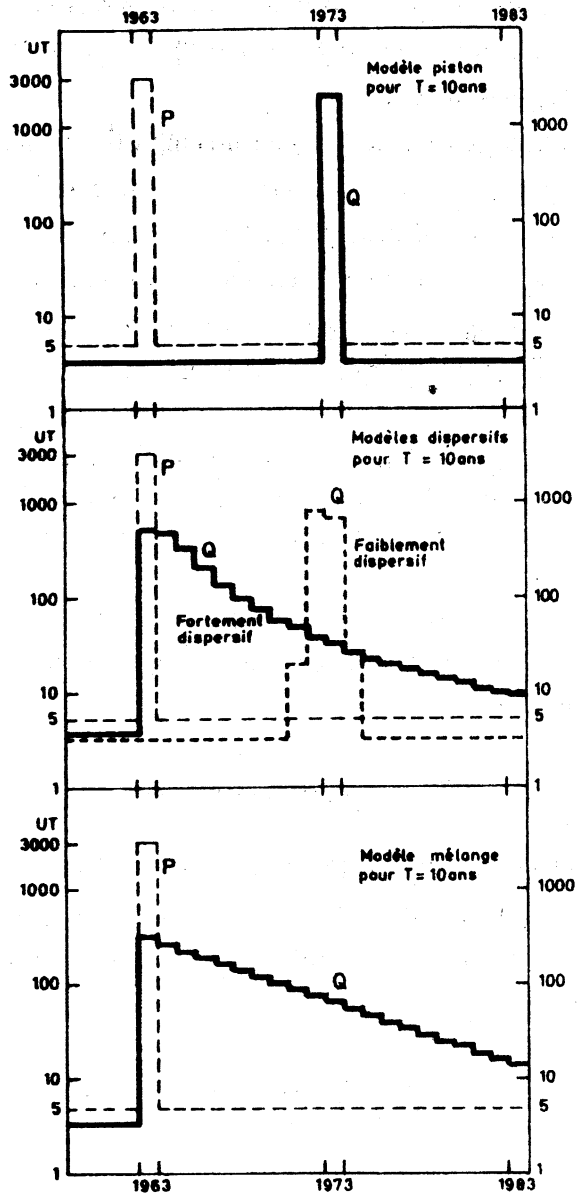
Pour le modèle de mélange (Hubert et al., 1970) les teneurs dans la nappe en 1963 résultent de 10% d'eau de pluie de 1963 à 3000 UT mélangée à 90% d'eau de 1962 de la nappe résultant des précipitations antérieures à 5 UT :

$$C_{1963} = (0,1 \cdot C_{1963}) + (0,9 \cdot C_{1962} \cdot 0,95) . \quad (7.3)$$

Le terme 0,95 est le facteur de décroissance radioactive du  $^3\text{H}$  pendant un an [ $\exp(-\ln 2 / 12,43) = 0,95$ ].

$$C_{1963} \approx (0,1 \cdot 3000) + (0,9 \cdot 5 \cdot 0,95) \approx 304 \text{ UT}$$

$$C_{1964} \approx (0,1 \cdot 5) + (0,9 \cdot 304 \cdot 0,95) \approx 260 \text{ UT, etc.}$$



**Fig. 7.4.** Réponse des écoulements souterrains de types *piston*, *dispersif* (fort et faible) et *mélange* à une impulsion de 3000 UT dans les précipitations de 1963 dans des aquifères dont le temps de séjour moyen des eaux est de 10 ans.

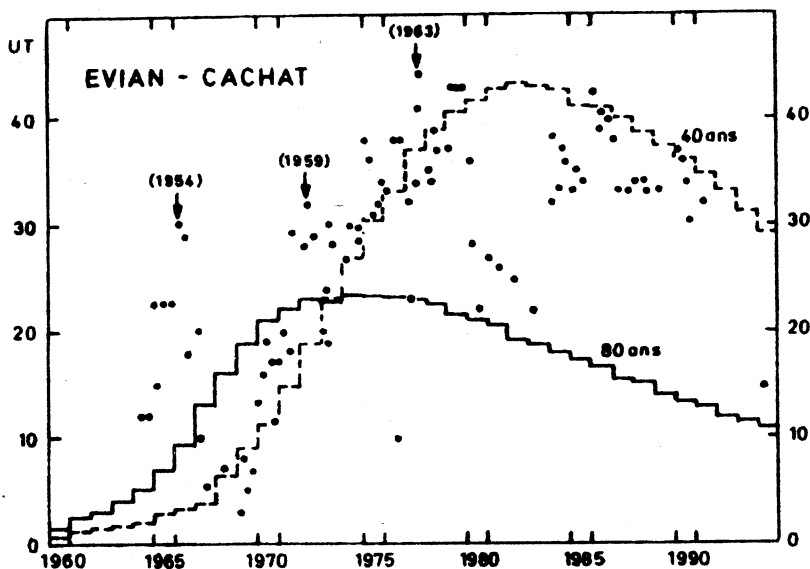
### 7.3. APPLICATION AUX EAUX D'EVIAN ET DE THONON

Le Bas-Chablais est recouvert de dépôts quaternaires d'origine glaciaire.

Le complexe d'Evian a été constitué durant l'englaciation du Würm récent dont le maximum est daté de 18000 ans BP. Les dépôts sont une succession d'alluvions silto-sableuses à graveleuses séparées par des moraines de fond. Les ressources en eau souterraine captive sont contenues dans chaque horizon perméable.

Le complexe de Thonon a été édifié lors de la décrue glaciaire finale du Würm récent. Les sédiments, disposés en terrasses de kame, sont glaciolacustres puis fluvioglaciaires. Chaque terrasse est aquifère et les niveaux d'eau sont proches du sol.

Nous disposons pour ces 2 gisements d'eau d'une chronique de tritium de 30 ans. Pour les calculs nous avons programmé le modèle de la loi gamma (Hubert et Olive, 1995) dont les résultats ont été confirmés par le logiciel Multis de Richter et Szymczak (1992) issu de la modélisation de Zuber (1986).

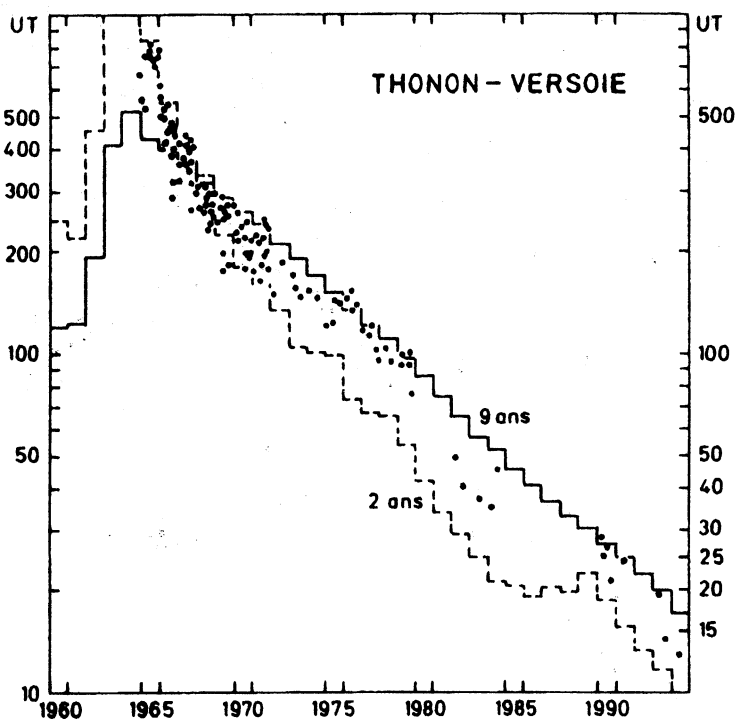


**Fig. 7.5.** Teneurs en  $^3\text{H}$  des eaux de la nappe captive d'Evian-Cachat de 1965 à 1993 selon le modèle dispersif pour des temps de séjour moyens de 40 et 80 ans.

Pour l'eau de la nappe captive d'*Evian-Cachat*, figure 7.5., le meilleur accord a lieu entre les valeurs mesurées et les valeurs calculées et obtenu grâce au *modèle dispersif* avec des temps de séjours moyens compris entre 40 et 80 ans.

On constate des valeurs mesurées plus élevées dans les années 1965/66, 1971/72 et 1975/76 que celles proposées par le modèle dispersif. On peut y voir une très faible participation de circulations préférentielles plus rapides, de l'ordre de la dizaine d'années, correspondant aux pics de 1954, 1958/59 et 1963 (fig. 7.1).

Quant à la nappe libre de *Thonon-Versoie*, figure 7.6., le meilleur accord a lieu pour le modèle *court-circuit* avec des temps de séjour moyen compris entre 2 et 9 ans.



**Fig. 7.6.** Teneur en  $^3\text{H}$  des eaux de la nappe libre de *Thonon-Versoie* de 1965 à 1993 selon le modèle court-circuit pour des temps de séjour moyens de 2 et 9 ans.

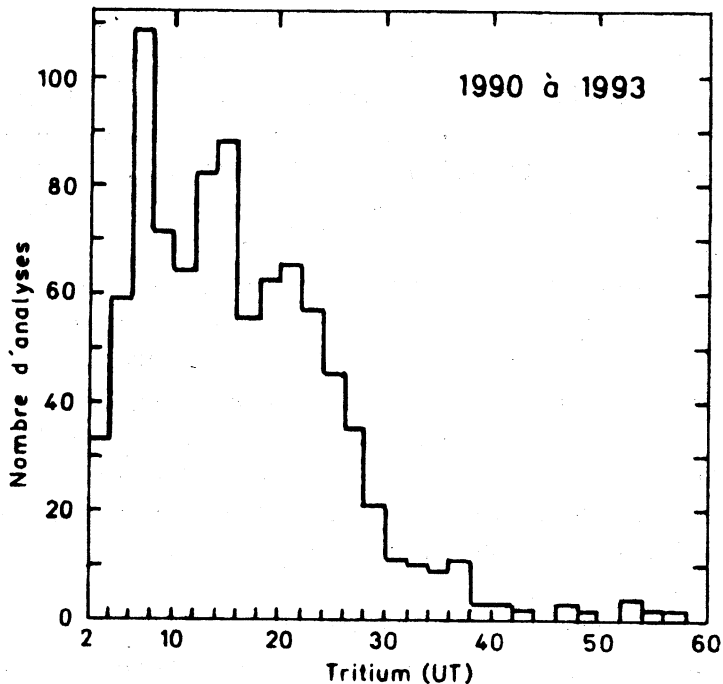
La fourchette d'estimation des temps de séjour est large. Ceci est probablement dû au fait que la modélisation est établie pour un régime permanent alors qu'en réalité les précipitations annuellement varient largement, par exemple à Thonon de 600 à 1200 mm (v. fig. 7.1).

#### 7.4. CONCLUSIONS SUR LA DATATION DES EAUX SOUTERRAINES PAR LE TRITIUM

Quoiqu'il en soit il est possible d'obtenir une première estimation des temps de séjour moyens.

Sur la figure 7.7 nous avons reporté le millier de résultats des teneurs en  $^3\text{H}$  supérieures à 2 UT réalisées sur des eaux souterraines de France, de Suisse, d'Italie et d'Espagne de 1990 à 1993.

Les teneurs observées les plus fréquentes permettent de distinguer actuellement quatre catégories de résultats.



**Fig. 7.7.** Histogramme du millier d'analyses des teneurs en  $^3\text{H}$  (> 2 UT) d'eaux souterraines de France, Suisse, Italie et Espagne effectuées au CRG de Thonon de 1990 à 1993.

a) *Teneurs inférieures à 2 UT.* Il s'agit essentiellement d'eaux provenant d'aquifères profonds.

Une teneur inférieure à 0,2 UT (seuil de mesure en comptage par scintillation liquide après enrichissement électrolytique) indique que l'on est en présence d'une eau ancienne dont le temps de séjour est supérieur ou égal à environ 2000 ans.

Une teneur comprise entre 0,2 et 2 UT peut avoir 3 origines. Ou bien il s'agit d'une eau dont le temps de séjour est de l'ordre de 1000 à 2000 ans. Ou bien il peut y avoir, pour les eaux des nappes profondes au contact de roches cristallines riches en uranium, thorium, lithium et bore, production in situ de  $^3\text{H}$  qui peut atteindre jusqu'à 2 UT dans les cas les plus favorables (Andrews et al., 1982). Ou bien enfin il peut se produire une très légère contamination, bien inférieure au pourcent, par des eaux de surface actuelles dont la teneur est voisine de 15 UT. Cette contamination peut résulter du tubage défectueux d'un forage profond ou d'une drainance per descensum suite à une surexploitation de l'aquifère profond.

Dans tous les cas une datation par le radiocarbone s'impose.

b) *Teneurs comprises entre 2 et 10 UT.* Deux possibilités. Il s'agit soit d'une eau dont le temps de séjour est compris entre environ 200 et 300 ans, soit d'un mélange entre une eau ancienne ( $< 2$  UT) et une eau de surface actuelle ( $\approx 15$  UT). Ce mélange d'eaux est fréquent dans les aquifères (Mazor et Nativ, 1992). Il résulte de remontées d'eaux le long d'accidents géologiques ou, comme précédemment, d'un tubage défectueux.

Le contexte hydrogéologique permet souvent de conclure.

c) *Teneurs comprises entre 10 et 40 UT.* C'est le résultat le plus fréquent des mesures réalisées actuellement sur les eaux souterraines peu profondes d'Europe. Il s'agit d'eaux actuelles bien marquées par le pic de 1963 (fig. 7.1). Le temps de séjour est compris entre environ 5 et 10 ans pour les nappes libres et 50 et 100 pour les nappes captives.

d) *Teneurs supérieures à 40 UT.* Ces fortes teneurs, qui dépassent exceptionnellement 1000 UT, indiquent que les aquifères sont en relation avec une *centrale nucléaire*.

Citons par exemple les eaux de la nappe phréatique à l'aval du Centre de Marcoule au Nord d'Avignon dont les teneurs allaient, en 1992/1993, de 100 à 2500 UT. Citons aussi le champ captant de la Grande Paroisse en aval de Montereau qui prélève environ  $20.000 \text{ m}^3 \cdot \text{j}^{-1}$  dans la nappe des alluvions de la Seine. Les teneurs en  $^3\text{H}$ , en 1991, étaient de l'ordre de la

centaine d'UT et résultaient de rejets d'HTO dans la Seine par la centrale nucléaire de Nogent-sur-Seine située à 40 km en amont.

Notons que nous sommes très loin de la teneur maximum admissible pour l'eau de consommation humaine qui est de 2,5 millions d'UT.

Ainsi, bien que les teneurs en  $^3\text{H}$  de la recharge des eaux souterraines varient chaque année (fig.7.1) et durant l'année (fig.7.2) et bien que des mélanges complexes d'eaux aient lieu dans les aquifères, il n'en reste pas moins qu'une première estimation du temps de séjour moyen des eaux souterraines superficielles par le tritium reste possible.

### 7.5. DATATION DES EAUX DU LÉMAN

Le bilan hydrologique du Lac Léman réalisé sur la période 1963-1972 (Siwertz et al., 1974) a donné les résultats suivants reportés sur le tableau 7.1.

Tableau 7.1

#### Bilan hydrologique du Léman(1963/1972) exprimé en $10^6\text{m}^3.\text{an}^{-1}$

Précipitations sur le lac (580 km <sup>2</sup> )	580
Rhône valaisan (5220 km <sup>2</sup> )	5560
Autres affluents (2200 km <sup>2</sup> )	1575
Evaporation sur le lac (580 km <sup>2</sup> )	316
Rhône a Genève (8000 km <sup>2</sup> )	7184

Les flux d'entrée ( $7715.10^6 \text{ m}^3.\text{an}^{-1}$ ) et de sortie ( $7500.10^6 \text{ m}^3.\text{an}^{-1}$ ) témoignent d'un état stationnaire à  $7600.10^6 \pm 100.10^6 \text{ m}^3.\text{an}^{-1}$ . En effet le niveau du lac est régulé à Genève. Comme le volume du lac est de  $89.10^9 \text{ m}^3$ , le temps de séjour moyen T de l'eau dans le lac est :

$$T = 89.10^9 \text{ m}^3 / 7600.10^6 \text{ m}^3.\text{an}^{-1} \approx 12 \text{ ans.}$$

On a vu que le Rhône valaisan représente près des 3/4 des apports en eau au Léman. Aussi on a reporté sur le tableau 7.2 les moyennes annuelles des teneurs mensuelles en  $^3\text{H}$  dans le Rhône valaisan et dans le Rhône à Genève de 1965 à 1968.



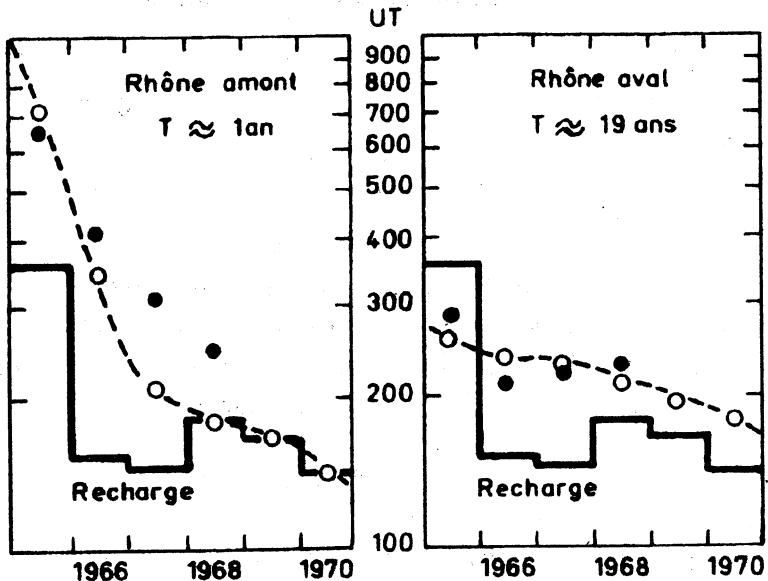
**Teneurs en  $^3\text{H}$  dans la recharge à Thonon, le Rhône valaisan à son entrée dans le Léman à la Porte du Scex et le Rhône à la sortie du Léman à Genève**

UT	Recharge à Thonon	Rhône amont	Rhône aval
1965	360	680	290
1966	152	430	210
1967	179	310	220
1968	165	250	230

Nous étions proches du pic de 1963 (fig.7.1). Et le modèle de mélange (§ 7.2.) permet de calculer les temps de séjour moyens de l'eau du Rhône (fig.7.8).

Rhône à son entrée  $T \approx 1$  an ;      Rhône à sa sortie  $T \approx 19$  ans .

On note le rôle de retenue joué par le Léman.



**Fig. 7.8.** Teneurs en  $^3\text{H}$  de la recharge à Thonon et du Rhône en amont et en aval du Léman de 1965 à 1968. Sont reportées les teneurs en  $^3\text{H}$  pour des eaux dont les temps de séjour moyens sont de 1 et de 19 ans.

Dans la plaine centrale du Léman, où la profondeur est de 310 m entre Thonon et Lausanne, vingt profils ont été réalisés entre juin 64 et mars 69 et dont les valeurs moyennes sont reportées sur le tableau 7.3.

Tableau 7.3

**Teneurs moyennes de 20 profils en  $^3\text{H}$  réalisés de juin 64 à mars 69 entre Evian et Lausanne**

Profondeur [m]	$^3\text{H}$ [UT]	Volume du lac	
		[km <sup>3</sup> ]	[%]
0	225 ± 69	30	34
10	259 ± 60		
20	253 ± 51		
30	215 ± 54		
40	231 ± 50		
*50	240 ± 43		
100	232 ± 60	45	50
150	223 ± 51	14	16
*200	184 ± 36		
250	177 ± 42		
*310	147 ± 34		
		89	100

Hubert (1972) a mis en évidence la division du lac en 3 couches : 0/50 m, 50/200 m et 200/310 m. Les variations sont minimums à 50, 200 et 310 m tandis qu'entre 0 et 50, 50 et 200, 200 et 310 m les variations sont beaucoup plus importantes et correspondent aux zones les plus actives de renouvellement des eaux du lac.

Le temps de séjour moyen est, nous l'avons vu, de  $T = 12$  ans. Dans le cas d'un milieu bien mélangé la fraction  $f$  de l'eau dont le temps de séjour est égal ou inférieur à  $t$  est de :

$$f = 1 - \exp(-t/T) \text{ soit :}$$

$$t = -T \ln(1 - f).$$

On retrouve ici une autre formulation de la loi de décroissance radioactive où  $f = (n_0 - n_t)/n_0$  (annexe).

Pour la couche 0 à 50 m :

$$t = - 12 \cdot \text{Ln}(1 - 0,34) = 5 \text{ ans .}$$

Pour la couche 0 à 200 m :

$$t = - 12 \cdot \text{Ln} (1 - 0,84) = 22 \text{ ans .}$$

Et pour 95% des eaux du Léman :  $t = 36$  ans, etc.

Il en résulte que l'interprétation d'un profil réalisé entre la surface et le fond d'un lac profond d'un paramètre chimique ( $\text{O}_2$  dissous,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ , ...) est bien aléatoire dans la mesure où l'on compare des eaux dont l'âge est compris entre 1 an et plus de 30 ans !

# 8

## DATATION DES EAUX SOUTERRAINES PAR LE RADIOCARBONE

### 8.1. PRINCIPE DE LA MÉTHODE

Le carbone minéral total dissous (CMTD) des eaux souterraines comprend :

- a) Le  $\text{CO}_2$  dissous ou acide carbonique :  $\text{H}_2\text{CO}_{3(\text{aq})}$  ;
- b) L'ion hydrogénocarbonate ou bicarbonate :  $\text{HCO}_3^-_{(\text{aq})}$  ;
- c) L'ion carbonate :  $\text{CO}_3^{2-}_{(\text{aq})}$  .

$$(\text{CMTD}) = (\text{H}_2\text{CO}_3) + (\text{HCO}_3^-) + (\text{CO}_3^{2-})$$

Les teneurs sont habituellement exprimées en concentration molaire: millimole par litre =  $\text{mmole.l}^{-1}$ .

Le CMTD résulte d'une *double dissolution* :

a) Du  $\text{CO}_2$  d'origine biologique (CBIO) résultant de la respiration des racines et de la minéralisation de la matière organique du sol. Ce CBIO présente une activité en  $^{14}\text{C}$  voisine de 100 pourcents de carbone moderne (100 pcm).

b) Du carbone d'origine minérale (CMIN) provenant de la matrice calcaire du sol et de l'aquifère et dont la teneur en  $^{14}\text{C}$  est nulle. Donc :

$$(\text{CMTD}) = (\text{CBIO}) + (\text{CMIN})$$

L'activité originelle en radiocarbone  $A_o$  du CMTD lors de l'infiltration des eaux souterraines dépend donc du pourcentage p du CBIO dans le CMTD :

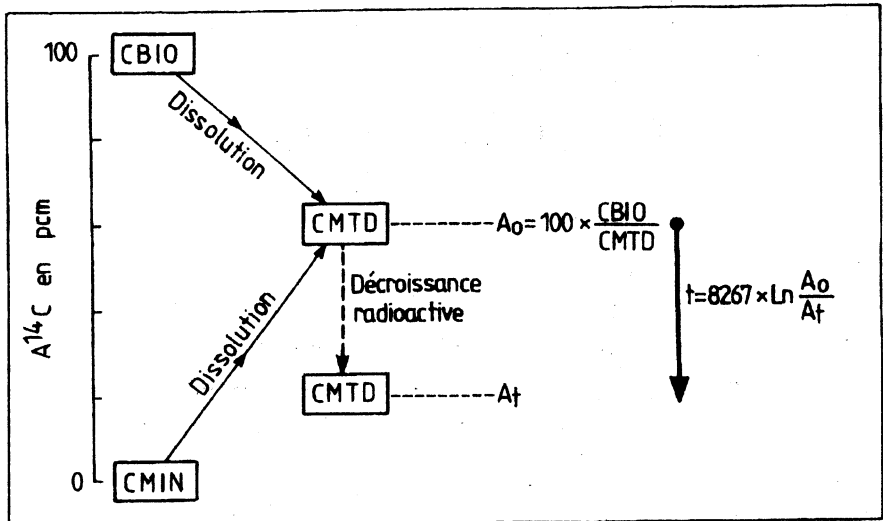
$$A_0 = A^{14}\text{CBIO} \cdot p = A^{14}\text{CBIO} \cdot (\text{CBIO})/(\text{CMTD}) \text{ [pcm]}$$

Ensuite si, et seulement si, la seule perte en radiocarbone du CMTD l'est par désintégration radioactive, l'activité résiduelle du CMTD au moment du prélèvement étant  $A_t$ , exprimée elle aussi en pcm, le temps  $t$  qui s'est écoulé entre l'infiltration et le prélèvement est de:

$$t = 8267 \cdot \text{Ln}(A_0/A_t) \text{ [années]}$$

où Ln est le logarithme népérien et la vie moyenne du radiocarbone de 8267 ans (Godwin, 1962).

La figure 8.1 schématise cette méthode proposée en 1957 par Karl Otto MUNNICH de l'université d'Heidelberg.



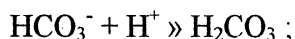
**Fig. 8.1.** Le carbone minéral total dissous (CMTD) résulte de la dissolution d'un carbone actif d'origine biologique (CBIO) et d'un carbone mort d'origine minérale (CMIN). L'estimation de l'activité initiale ( $A_0$ ) et la mesure de l'activité résiduelle ( $A_t$ ) permettent d'évaluer le temps de séjour moyen ( $t$ ) de l'eau souterraine.

## 8.2. ESTIMATION THEORIQUE DE $A_o$

L'âge d'une eau souterraine résulte donc d'une mesure  $A_t$  et d'une estimation  $A_o$ . Cette dernière revient à évaluer le pourcentage  $p$  de carbone actif présent dans le CMTD lors de l'infiltration, c'est-à-dire la participation du  $\text{CO}_2$  du sol à la minéralisation carbonatée totale.

L'utilisation du couple *alcalinité/acidité* permet une telle évaluation.

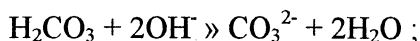
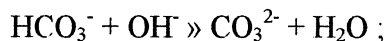
L'alcalinité carbonatée d'une eau (ALC) est sa capacité à neutraliser les  $\text{H}^+$ . Ce rôle est joué par les bases faibles suivantes :



Si bien que l'on peut écrire l'équation:

$$(\text{ALC}) = (\text{HCO}_3^-) + 2(\text{CO}_3^{2-}) + (\text{OH}^-) - (\text{H}^+) \text{ [még } \Gamma^{-1} \text{]} .$$

Symétriquement l'acidité carbonatée d'une eau (ACI) est sa capacité à neutraliser les  $\text{OH}^-$  :



Donc:

$$(\text{ACI}) = (\text{HCO}_3^-) + 2(\text{H}_2\text{CO}_3) + (\text{H}^+) - (\text{OH}^-) \text{ [még } \Gamma^{-1} \text{]} .$$

Les équations précédentes entraînent :

$$(\text{CMTD}) = (\text{ACI})/2 + (\text{ALC})/2$$

La dissolution de  $\text{CO}_2$  augmente le CMTD et l'ACI sans affecter l'ALC et la dissolution de  $\text{CaCO}_3$  augmente le CMTD et l'ALC sans affecter l'ACI (tab. 8.1).

**Effets de la dissolution de  $\text{CO}_{2(g)}$  et de  $\text{CaCO}_{3(s)}$  sur le carbone minéral total dissous (CMTD), l'acidité (ACI) et l'alcalinité (ALC) d'une eau**

Dissolution de 1 mmole · l <sup>-1</sup> de :	Effets sur:		
	CMTD [l mmole.l <sup>-1</sup> ]	ACI [még.l <sup>-1</sup> ]	ALC [még.l <sup>-1</sup> ]
$\text{CO}_{2(g)} \gg \text{H}_2\text{CO}_3$	+ 1	+ 2	0
$\text{CaCO}_{3(s)} \gg \text{CO}_3^{2-}$	+ 1	0	+ 2

On peut démontrer en effet que l'alcalinité n'est en rien affectée par la dissolution de  $\text{CO}_2$  (§ 11).

$$(\text{CBIO}) = (\text{ACI})/2 ;$$

$$(\text{CMIN}) = (\text{ALC})/2$$

et

$$p = (\text{CBIO})/(\text{CMTD}) = (\text{ACI})/2(\text{CMTD}) ,$$

où  $p$  représente le pourcentage de carbone actif dans le CMTD.

### 8.3. ESTIMATION PRATIQUE DE $A_0$

a) Sur le terrain, lors du prélèvement pour la mesure de  $A_0$ , on mesure la *température* de l'eau, son *pH* et son *alcalinité*.

b) *Calcul de ACI et de CMTD*. Lors de l'infiltration des eaux souterraines la pression partielle du  $\text{CO}_2$  du sol est environ de 10 à 100 fois celle du  $\text{CO}_2$  atmosphérique (Pitman, 1978). Il en résulte que le pH reste dans un domaine compris entre 7 et 8. On est alors en droit de négliger  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{H}^+$  et  $\text{OH}^-$  si bien que l'on peut utiliser les approximations suivantes :

$$(\text{CMTD}) \approx (\text{H}_2\text{CO}_3) + (\text{HCO}_3^-) ;$$

$$(\text{ALC}) \approx (\text{HCO}_3^-) ;$$

$$(ACI) \approx (HCO_3^-) + 2(H_2CO_3).$$

On peut en déduire (§ 11) que :

$$(CMTD) \approx (ALC) (10^{pK-pH} + 1)$$

$$p = (ACI)/2(CMTD) \approx 1 - [1/2(10^{pK-pH} + 1)],$$

où  $pK = 6,54 + 8,51 \cdot 10^{-5} \cdot t^2 - 9,46 \cdot 10^{-3} \cdot t$  avec  $t$  en °C (d'après Plummer et Busenberg, 1982).

Dans le domaine du pH habituel des eaux souterraines, c'est-à-dire entre 7 et 8, le pourcentage  $p$  varie de 0,6 à 0,5.

c) *Estimation de  $A^{14}CO_2$* . Il est généralement admis que l'activité en  $^{14}C$  du  $CO_2$  de l'atmosphère, des plantes et au  $CO_2$  du sol était de 100 pcm avant les essais thermonucléaires aériens qui ont lieu de 1952 à 1980. Cette valeur doit être nuancée car dans un sol la matière organique s'accumule sur de longues périodes durant lesquelles elle est continuellement renouvelée. L'activité en  $^{14}C$  du  $CO_2$  du sol est donc nécessairement inférieur à 100 pcm. Avec Harrisson et al. (1993) nous retiendrons avant 1952 :

$$A^{14}CBIO = A^{14}CO_2 \text{ du sol} = 90 \pm 5 \text{ pcm}.$$

Après 1952 l'activité dans le  $CO_2$  atmosphérique et les plantes a atteint un maximum d'environ 190 pcm en 1964 (Levin et al., 1985; Olsson et Possnert, 1992; Kamei et al., 1992). On utilisera la valeur suivante après 1952 :

$$A^{14}CO_2 \text{ du sol} = 110 \pm 10 \text{ pcm}.$$

#### 8.4. INCERTITUDE SUR LA DATATION

L'incertitude  $\Delta t$  sur l'âge  $t$  se calcule à partir de :

$$t = 8267 \cdot \ln(A_o/A_t) \text{ [années]};$$

$$|\Delta t| \leq 8267 \cdot (|\Delta A_o/A_o| + |\Delta A_t/A_t|) \text{ [années]}.$$



a) *Erreur relative*  $|\Delta A_0/A_0|$ . Elle résulte des erreurs sur  $A^{14}\text{CO}_2$  et sur  $p$ . Celle sur  $A^{14}\text{CO}_2$  d'environ 5% (5/90) et celle sur  $p$  provient essentiellement de l'erreur sur le pH qui est au mieux de 5%. Donc  $|\Delta A_0/A_0| \leq 10\%$ .

b) *Erreur relative*  $|\Delta A_t/A_t|$   $\Delta A_t$  est généralement de l'ordre de 0,5 pcm. Elle croît évidemment avec l'âge pour atteindre 50% lorsque l'activité mesurée  $A_t$  n'est plus que de 1 pcm.

c) En définitive l'incertitude sur l'âge sera comprise entre  $\pm 900$  ans pour une eau récente ( $A_t \approx 50$  pcm) à  $\pm 5000$  ans pour une eau fossile ( $A_t \approx 1$  pcm).

d) Le seuil de mesure habituel est de 0,5 pcm. Cela entraîne un âge limite de :

$$t \geq 8267 \cdot \text{Ln}(50/0,5) \geq 40\ 000 \text{ ans pour } A_t \leq 0,5 \text{ pcm}$$

### 8.5. EXEMPLE D'APPLICATION: L'AQUIFÈRE CAPTIF DU CÉNOMANIEN DU BASSIN PARISIEN

Sur le tableau 13 nous avons reporté les données relatives à 3 forages du Loir et Cher alignés sur une ligne d'écoulement d'Est en Ouest au niveau de Vierzon et intéressant l'aquifère captif sableux du Cénomaniens.

Tableau 8.2

**Données sur 3 forages de l'aquifère captif du Cénomaniens. Les altitudes sont des cotes NGF**

	Theillay (Mai 92)	Ménétoeu (Avril 93)	Billy (Oct. 91)
Altitude du forage [m]	+ 132	+ 90	+ 88
Aquifère [m]	+ 82 à + 49	+ 25 à + 4	- 32 à - 92
Niveau piézométrique [m]	+ 111	+ 95	+80
t en . C à $\pm 0,1$	14,6	15,2	19,3
pH à $\pm 0,02$	7,19	7,55	8,29
pK <sub>1</sub>	6,42	6,42	6,39

Tableau 8.2 (suite)

Alcalinité [méq·l <sup>-1</sup> ]	4,82	3,30	5,33
Acidité [méq·l <sup>-1</sup> ]	6,46	3,77	5,38
CMTD [mmoles·l <sup>-1</sup> ]	5,64	3,54	5,35
$\rho = ACI/2CMTD$	0,57	0,53	0,50
$A_0$ [pcm]	51,5 ± 5,2	47,9 ± 4,8	45,2 ± 4,5
$A_t$ [pcm]	13,0 ± 0,5	4,9 ± 0,6	1,4 ± 0,3
t [années]	11400 ± 1150	18900 ± 1800	28700 ± 2600
$\delta^{13}CMTD$ à ± 0,1‰	- 12,5	- 8,6	- 3,1

A partir de la température, du pH et de l'alcalinité on calcule l'activité originelle  $A_0$ , puis l'âge et son incertitude.

Compte tenu des distances séparant les forages: 18 km de Theillay à Ménétou et 25 km de Ménétou à Billy on calcule une vitesse moyenne d'écoulement de l'ordre de  $2 \pm 0,5 \text{ m.an}^{-1}$ .

## 8.6. CONDITIONS D'APPLICATION DU MODÈLE

a) L'activité originelle  $A_0$  du CMTD, au moment de son infiltration, dépend de l'activité en <sup>14</sup>C du CO<sub>2</sub> du sol d'origine biologique :

$$A^{14}CBIO = 90 \pm 5 \text{ pcm}$$

diluée dans le carbone mort à 0 pcm de la matrice calcaire :

$$A_0 = 90 \cdot (CBIO)/(CMTD) = 90 \cdot (ACI)/2(CMTD)$$

Comme l'acidité de l'eau reflète la quantité de CO<sub>2</sub> dissoute on a pu montrer que :

$$A_0 \approx 90 \cdot \{1 - [1/2(10^{pK - pH} + 1)]\} \text{ [pcm]}$$

Cette équation de mélange si elle est valable du point de vue chimique peut être extrapolée au radiocarbone car le fractionnement isotopique du <sup>14</sup>C entre le CO<sub>2</sub> du sol et le CMTD est négligeable (Craig, 1953).

L'évaluation du temps de séjour  $t$  implique que la quantité de CMTD originelle reste constante au cours du trajet de l'eau souterraine et que seule l'activité originelle  $A_0$  diminue par désintégration radioactive.

b) Ceci n'implique cependant pas que la quantité du CMTD soit identique dans tout l'aquifère. En effet l'acidité de l'eau dépend

principalement de la pression partielle du CO<sub>2</sub> dans le sol. Donc A<sub>0</sub> va dépendre des conditions hydrogéologiques régnant dans l'aire d'alimentation lors de l'infiltration. Or toutes les données paléoclimatiques existantes montrent que ces conditions ont très largement variées lors des 30 derniers millénaires (température de l'air, pluie efficace, couvert végétal, nature du sol, ...).

c) Une fois la saturation atteinte, ce qui demande quelques années, la teneur en <sup>13</sup>C du CMTD est comprise entre - 19 et - 12‰ (fig. 4.5). Il se produit alors un *échange isotopique* entre les atomes de carbone du CMTD (A<sup>14</sup>C ≈ 50 pcm et δ<sup>13</sup>C ≈ - 19 à - 12‰) et ceux de la matrice calcaire (A<sup>14</sup>C = 0 pcm et δ<sup>13</sup>C = 0‰). Celle-ci, au fractionnement isotopique près, va tendre à imposer sa composition isotopique au CMTD au cours du temps. Il en résulte nécessairement une baisse de l'activité en <sup>14</sup>C et un enrichissement en <sup>13</sup>C. On constate en effet généralement que les eaux les plus anciennes sont les plus enrichies en <sup>13</sup>C (tableau 8.2). Il est donc intéressant d'évaluer le vieillissement correspondant, par exemple, à un enrichissement de 10‰ en <sup>13</sup>C.

Sur le tableau 8.3 nous avons reporté les rapports isotopiques <sup>14</sup>C/<sup>12</sup>C et <sup>13</sup>C/<sup>12</sup>C dans le CMTD et dans le calcaire. Si l'on admet que les échanges isotopiques sont proportionnels au nombre d'atomes de C présents dans le CMTD où il y a 10 milliards de fois plus de <sup>13</sup>C que de <sup>14</sup>C, on constate qu'un enrichissement de 10‰ en <sup>13</sup>C reflète un vieillissement bien inférieur à 1 pcm en <sup>14</sup>C. Münnich et al (1967) et Thilo et Münnich (1970) ont montré expérimentalement que cet échange était négligeable.

Tableau 8.3

**Rapports <sup>13</sup>C/<sup>12</sup>C dans un CMTD dont la teneur en <sup>13</sup>C passe de - 13 à - 3‰**

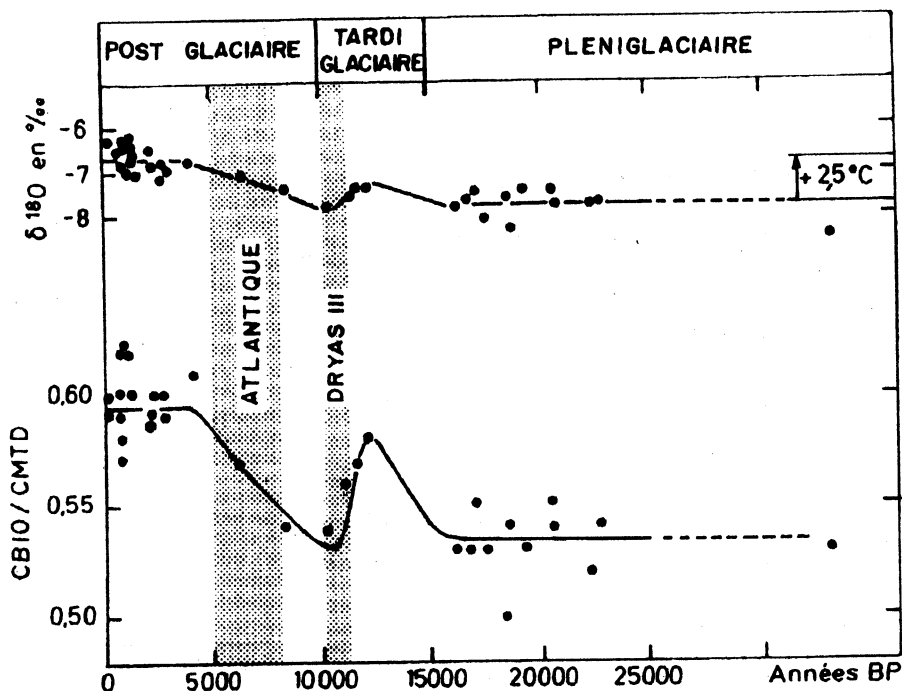
‰	<sup>13</sup> C/ <sup>12</sup> C	pcm	<sup>14</sup> C/ <sup>12</sup> C
0	1,12.10 <sup>-2</sup>	100	1,14.10 <sup>-12</sup>
- 13	1,105.10 <sup>-2</sup>	50,0	0,57.10 <sup>-12</sup>
- 3	1,117.10 <sup>-2</sup>	49,5	0,56.10 <sup>-12</sup>

Cet échange que l'on peut négliger en première approximation dans les aquifères calcaires pour des âges inférieurs à 40.000 ans est bien entendu nul dans les aquifères cristallins.

d) Dans les régions volcaniques ou tectoniquement actives il peut y avoir des remontées de  $\text{CO}_2$  mantellique dont  $\delta^{13}\text{CO}_2 = -5 \pm 2\text{‰}$  (Allard, 1986) et  $A^{14}\text{CO}_2 = 0 \text{ pcm}$ . Dans ces eaux carbogazeuses où la pression partielle de  $\text{CO}_2$  est comprise entre 1 et 4 atmosphères, donc avec un pH inférieur à 6, l'essentiel du CMTD est présent sous forme de  $\text{H}_2\text{CO}_3$  (§ 11). Le fractionnement en  $^{13}\text{C}$  entre le  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{CO}_3$  étant négligeable (§ 11) la composition isotopique d'une telle eau sera voisine de :  $\delta^{13}\text{CMTD} = -5 \pm 2\text{‰}$  et  $A^{14}\text{CMTD} = 0 \text{ pcm}$ . La datation par le  $^{14}\text{C}$  est donc impossible car  $A_0 = 0 \text{ pcm}$  !

## 8.7. PALÉOHYDROLOGIE

Sur la figure 8.2 sont reportés les résultats des analyses réalisées sur les eaux de 34 forages profonds intéressant l'aquifère captif du Cénomaniens de la région Centre.



**Fig. 8.2.** Teneurs en  $^{18}\text{O}$  et pourcentage du  $\text{CO}_2$  du sol (CBIO) dans le carbone minéral total dissous (CMTD) des eaux de 34 forages profonds réalisés dans l'aquifère captif du Cénomaniens.

On note qu'entre la dernière période glaciaire qui s'est achevée il y a 15 000 ans BP et l'Actuel la teneur en  $^{18}\text{O}$  des eaux s'est enrichie d'environ 1‰ en  $^{18}\text{O}$  ce qui traduit un réchauffement de l'ordre de 2,5 °C, le gradient de température étant de l'ordre de + 0,4‰ par degré (§ 3.2). De façon concomitante le rapport CBIO/CMTD est passé de 0,52 à 0,60. Cette augmentation traduit une augmentation, dans le CMTD, de la part prise par le  $\text{CO}_2$  du sol c'est-à-dire une augmentation de l'activité du sol.

Cette amélioration climatique globale a cependant été interrompue par le court mais intense refroidissement du Dryas III entre 11 000 et 10 000 ans BP. Refroidissement qui a été enregistré dans les sédiments lacustres (fig. 4.3).

## CONCLUSIONS

Sur le tableau 8.4 nous avons reporté les principales applications de l'hydrologie isotopique telle qu'elle est pratiquée actuellement.

Tableau 8.4

### Principales applications des outils isotopiques en hydrologie

Objectif	Outil isotopique		Figure de référence
Infiltration des eaux souterraines	$^{18}\text{O}/\text{D}$	Eau dans la zone non saturée	3.8
Décomposition de l'hydrogramme de crue	$^{18}\text{O}$	Eaux de pluie, souterraine et rivière	3.10
Altitude de l'aire d'alimentation des eaux souterraines	$^{18}\text{O}$	Eaux de sources étagées en altitude	3.4
Pollution par les nitrates des eaux des nappes libres	$^{18}\text{O}$	Traçage de l'eau	3.4
	$^3\text{H}$	Age de l'eau	7.7
	$^{15}\text{N}$	$\text{NO}_3^-$ (et $\text{NH}_4^+$ )	5.2
Eutrophisation	$^{13}\text{C}$	$\text{HCO}_3^-$ , plancton et suspensions	4.1
Intrusion d'eau de mer	$^{18}\text{O}/\text{D}$	Eau souterraine	3.12

Tableau 8.4 (suite)

Datation des eaux des nappes souterraines libres	$^3\text{H}$	Eau souterraine	7.7
Datation des eaux des nappes souterraines captives (si $^3\text{H} < 2 \text{ UT}$ )	$^{14}\text{C}$	$\text{HCO}_3^-$	8.2
	$^{18}\text{O}$	Eau	
Origine des $\text{SO}_4^{2-}$ dissous	$^{34}\text{S}/^{18}\text{O}$	$\text{SO}_4^{2-}$ et gypse	6.1
Origine du $\text{CO}_2$ dissous	$^{18}\text{O}/\text{D}$ $^{13}\text{C}$	Eau, $\text{CO}_2$ et $\text{HCO}_3^-$	3.11
Paléoclimatologie	$^{18}\text{O}$	Eau souterraine fossile	8.2
	$^{18}\text{O}/^{13}\text{C}$	Mollusques des sédiments lacustres	4.3

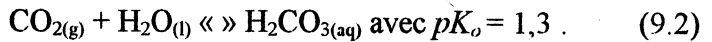
## 9

### pH DE L'EAU DE PLUIE

Dans l'atmosphère la pression partielle du dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2$ ) est d'environ  $3 \cdot 10^{-4}$  atmosphère soit  $10^{3,5}$  atm :

$$p\text{CO}_2 = 3 \cdot 10^{-4} \text{ atm} . \quad (9.1)$$

L'eau de pluie dissout quasi instantanément ce  $\text{CO}_2$  gazeux. Il s'hydrate en donnant de l'acide carbonique  $\text{H}_2\text{CO}_3$  :



La constante d'équilibre  $K_o$  est, à  $10^\circ\text{C}$ , égale à :

$$K_o = 10^{-1,3} \text{ soit } pK_o = -\log K_o = +1,3 .$$

La concentration molaire ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ) s'exprime en mole par litre :

$$(\text{H}_2\text{CO}_3)/p\text{CO}_2 = K_o \text{ soit :}$$

$$(\text{H}_2\text{CO}_3) = K_o p\text{CO}_2 \text{ [mole.l}^{-1}\text{]} \quad (9.3)$$

Cet acide s'ionise en hydrogénocarbonate ou bicarbonate  $\text{HCO}_3^-$  :



$$\text{avec } K_1 = 10^{-6,5} \text{ à } 10^\circ\text{C} . \quad (9.4)$$

$$(\text{HCO}_3^-)(\text{H}^+)/(\text{H}_2\text{CO}_3) = K_1$$

$$(\text{HCO}_3^-) = K_1(\text{H}_2\text{CO}_3)/(\text{H}^+) , \text{ avec (9.3) :} \quad (9.5)$$

$$(\text{HCO}_3^-) = K_0 K_1 p\text{CO}_2 / (\text{H}^+) \text{ [mole.l}^{-1}\text{]} \quad (9.6)$$

La goutte de pluie est électriquement neutre, c'est-à-dire que le nombre de charges positives est égal au nombre de charges négatives. L'électroneutralité, dans ce cas précis, se réduit à :

$$(\text{HCO}_3^-) = (\text{H}^+) \quad (9.7)$$

Donc :

$$(\text{H}^+) = K_0 K_1 p\text{CO}_2 / (\text{H}^+) \quad (9.8)$$

$$(\text{H}^+)^2 = K_0 K_1 p\text{CO}_2 ;$$

$$(\text{H}^+)^2 = 10^{-1,3} \cdot 10^{-6,5} \cdot 10^{-3,5} = 10^{-11,3} \text{ mole.l}^{-1} ;$$

$$(\text{H}^+) = 10^{-11,3/2} = 10^{-5,65} \text{ mole.l}^{-1} .$$

Comme :

$$\text{pH} = -\log(\text{H}^+) \text{ ou } (\text{H}^+) = 10^{-\text{pH}} \quad (9.9)$$

$$\text{pH} = 5,65$$

$$(\text{HCO}_3^-) = (\text{H}^+) = 10^{-5,65} = 2,24 \cdot 10^{-6} \text{ mole.l}^{-1} \quad (9.10)$$

$$(\text{H}_2\text{CO}_3) = 10^{-1,3} \cdot 10^{-3,5} = 10^{-4,8} = 15,86 \cdot 10^{-6} \text{ mole.l}^{-1} \quad (9.11)$$

En définissant le carbone minéral total dissous (CMTD) :

$$(\text{CMTD}) = (\text{H}_2\text{CO}_3) + (\text{HCO}_3^-) ;$$

$$(\text{CMTD}) = 15,86 \cdot 10^{-6} + 2,24 \cdot 10^{-6} = 18,10 \cdot 10^{-6} \text{ mole.l}^{-1} .$$

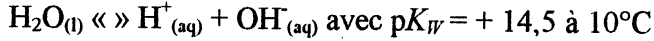
Donc dans l'eau de pluie le  $\text{CO}_2$  dissous représente 88 % du CMTD et les hydrogénocarbonates 12 %. La quantité de CMTD est de  $18 \cdot 10^{-6} = 18 \text{ micromoles.l}^{-1}$  soit :



$$(\text{CMTD}) = 18 \cdot 10^{-6} \cdot 12 = 0,2 \text{ mgC.l}^{-1}$$

car 1 mole de C = 12 g.

Des esprits chagrins pourraient objecter que la dissociation de l'eau n'est pas prise en compte :



$$(\text{OH}^-) = K_W/(\text{H}^+) \quad (9.12)$$

Dans ce cas l'électroneutralité devient :

$$(\text{HCO}_3^-) + (\text{OH}^-) = (\text{H}^+) \quad (9.13)$$

Soit:

$$[(K_a K_1 p\text{CO}_2/(\text{H}^+)) + [K_W/(\text{H}^+)]] = (\text{H}^+)$$

Et avec les valeurs des K et de  $p\text{CO}_2$  :

$$[(10^{-1,3} \cdot 10^{-6,5} \cdot 10^{-3,5}/(\text{H}^+)) + [10^{-14,5}/(\text{H}^+)]] = (\text{H}^+) ;$$

$$[10^{-11,3}/(\text{H}^+)] + [10^{-14,5}/(\text{H}^+)] = (\text{H}^+) .$$

En multipliant par  $(\text{H}^+)$

$$10^{-11,3} + 10^{-14,5} = (\text{H}^+)^2 \sim 10^{-11,3} ;$$

$$(\text{H}^+) = 10^{-5,65}$$

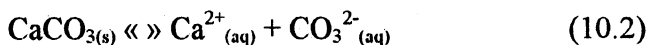
Ce qui montre bien que les  $\text{OH}^-$  sont négligeables à ce niveau de pH.

Nous avons résolu un problème de géochimie. La marche à suivre sera toujours la même. D'abord faire l'inventaire de toutes les espèces dissoutes. Ici leur nombre est de 4 :  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{HCO}_3^-$  et  $\text{H}^+$ . Il faut donc trouver 4 équations à trouver parmi l'électroneutralité, les équilibres et le bilan de matière. Toute l'astuce de la géochimie va consister à négliger certaines espèces. Nous verrons plus loin que des graphiques appropriés comme celui de la figure 10.1 facilitent de telles approximations.

# 10

## LES EAUX DE SURFACE (RIVIERE, LAC, ...) EN PAYS CALCAIRE

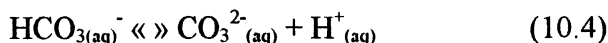
Cette eau de pluie agressive ( $\text{pH} \approx 5,6$ ) va dissoudre de la calcite :  $\text{CaCO}_{3(s)}$  :



avec  $\text{p}K_c = 8,4$  à  $10^\circ\text{C}$

$$(\text{Ca}^{2+}) = K_c / (\text{CO}_3^{2-}) \quad (10.3)$$

Ces ions carbonates ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) vont s'équilibrer avec les ions hydrogénocarbonates ( $\text{HCO}_3^-$ ) :



avec  $\text{p}K_2 = 10,5$  à  $10^\circ\text{C}$

$$(\text{CO}_3^{2-}) = (\text{HCO}_3^-) K_2 / (\text{H}^+), \quad (10.5)$$

$$(\text{CO}_3^{2-}) = K_0 K_1 K_2 \text{pCO}_2 / (\text{H}^+)^2 \quad (10.6)$$

L'électroneutralité de cette eau en équilibre avec le  $\text{CO}_2$  atmosphérique et la calcite peut se réduire en première approximation à :

$$(\text{HCO}_3^-) \approx 2(\text{Ca}^{2+}) \quad (10.7)$$

On n'oublie pas que l'ion calcium est porteur de 2 charges.

L'équation précédente devient:

$$K_0 K_1 p\text{CO}_2 / (\text{H}^+) \approx 2K_C / (\text{CO}_3^{2-}) .$$

Et avec (10.6) :

$$K_0 K_1 p\text{CO}_2 / (\text{H}^+) \approx 2K_C (\text{H}^+)^2 / K_0 K_1 K_2 p\text{CO}_2 .$$

En multipliant par  $(\text{H}^+)$  et avec les valeurs des constantes  $K$  et de  $p\text{CO}_2$ :

$$10^{-1,3} \cdot 10^{-6,5} \cdot 10^{-3,5} \approx 2 \cdot 10^{-8,4} \cdot (\text{H}^+)^3 / 10^{-1,3} \cdot 10^{-6,5} \cdot 10^{-10,5} \cdot 10^{-3,5} .$$

$$10^{-11,3} \approx 10^{-8,1} \cdot (\text{H}^+)^3 / 10^{-21,8} .$$

$$(\text{H}^+)^3 \approx 10^{-21,8} \cdot 10^{-11,3} / 10^{-8,1} = 10^{-25,0} .$$

$$(\text{H}^+) \approx 10^{-25,0/3} = 10^{-8,33}$$

$$\text{pH} = 8,33 .$$

Avec les valeurs des constantes  $K$  :

$$\text{pH} = 6,0 - (2 \log p\text{CO}_2 / 3) \text{ à } 10^\circ\text{C}$$

Vous pourrez résoudre l'équation d'électroneutralité suivante qui est a priori plus satisfaisante :

$$(\text{HCO}_3^-) + 2(\text{CO}_3^{2-}) \approx 2(\text{Ca}^{2+}) .$$

vous obtenez une équation du 4<sup>ème</sup> degré que l'on peut résoudre par essais et erreurs. Vous obtenez un pH identique au précédent jusqu'à la 2<sup>ème</sup> décimale. On verra plus loin la justification graphique de cette approximation.

La spéciation du carbone est la suivante:

- $\text{H}_2\text{CO}_3$ .

$$(\text{H}_2\text{CO}_3) = K_0 p\text{CO}_2 \quad (10.8)$$

$$\log(\text{H}_2\text{CO}_3) = \log K_0 + \log p\text{CO}_2 .$$

$$-\log(\text{H}_2\text{CO}_3) = -\log K_0 - \log \text{CO}_2 .$$

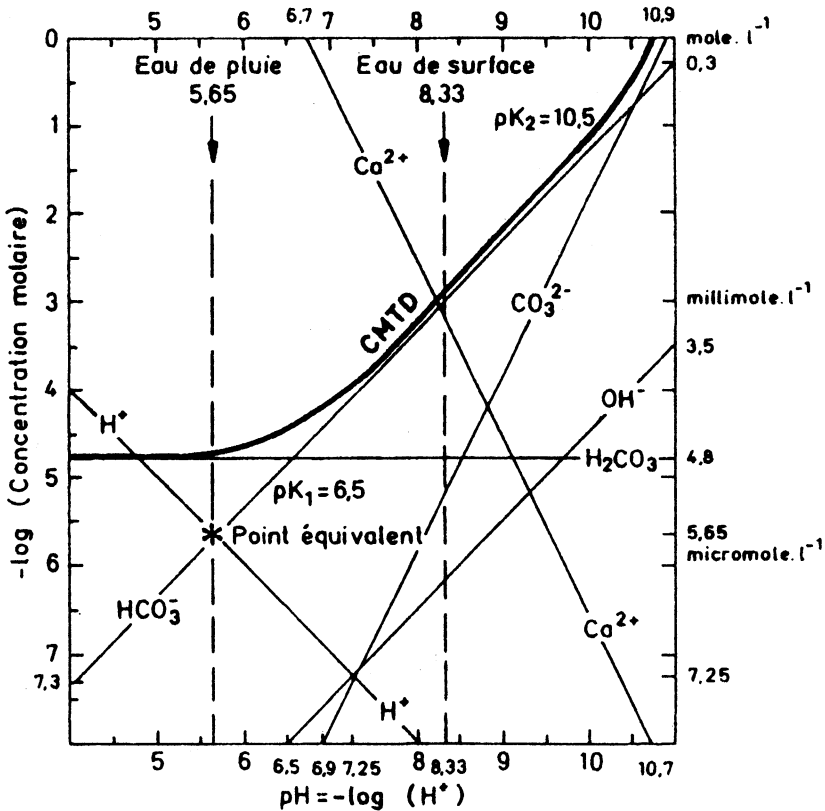
$$\text{pH}_2\text{CO}_3 = \text{p}K_0 - \log \text{CO}_2 .$$

Avec  $\text{pCO}_2$  atmosphérique =  $10^{-3,5}$  et  $K_0 = 10^{-1,3}$  à  $10^\circ\text{C}$  :

$$\text{pH}_2\text{CO}_3 = 4,8 \text{ à } 10^\circ\text{C} , \quad (10.9)$$

c'est-à-dire  $(\text{H}_2\text{CO}_3) = 10^{-4,8} = 15,86 \cdot 10^{-6} \text{ mole.l}^{-1}$ .

Sur le graphique de la figure 10.1 la concentration en  $\text{H}_2\text{CO}_3$  se représente par une droite de pente nulle.



**Fig. 10.1.** Eau à  $10^\circ\text{C}$  en équilibre à la fois avec le  $\text{CO}_2$  atmosphérique ( $3 \cdot 10^{-4} \text{ atm}$ ) et la calcite.

•  $HCO_3^-$ .

$$(HCO_3^-) = K_0 K_1 pCO_2 / (H^+) \quad (10.10)$$

Avec  $pCO_2 = 10^{-3,5}$  et les valeurs de  $K$  à  $10^\circ C$  :

$$\log(HCO_3^-) = \log K_0 + \log K_1 + \log pCO_2 + pH ;$$

$$pHCO_3^- = 11,3 - pH \text{ à } 10^\circ C . \quad (10.11)$$

$$\text{A } pH = 8,33 \text{ } (HCO_3^-) = 10^{-2,97} = 1,07 \cdot 10^{-3} \text{ mole.l}^{-1} .$$

La droite sur la figure 10.1 est de pente + 1.

•  $CO_3^{2-}$ .

$$(CO_3^{2-}) = K_0 K_1 K_2 pCO_2 / (H^+)^2 . \quad (10.12)$$

$$pCO_3^{2-} = 21,8 - 2pH \text{ à } 10^\circ C .$$

$$\text{A } pH = 8,33 : (CO_3^{2-}) = 10^{-5,14} = 7,24 \cdot 10^{-6} \text{ mole.l}^{-1} . \quad (10.13)$$

La droite représentative sur la figure 10.1 est de pente + 2.

•  $Ca^{2+}$ .

$$(Ca^{2+}) = K_C / (CO_3^{2-}) . \quad (10.14)$$

$$\log(Ca^{2+}) = \log K_C - \log(CO_3^{2-}) .$$

$$\log(Ca^{2+}) = - 8,4 + (21,8 - 2pH) .$$

$$pCa^{2+} = 2pH - 13,4 \text{ à } 10^\circ C .$$

$$\text{A } pH = 8,33 : (Ca^{2+}) = 10^{-3,26} = 0,55 \cdot 10^{-3} \text{ mole.l}^{-1} .$$

La droite représentative sur la figure 10.1 est de pente - 2.

•  $CMTD$ .

$$(CMTD) = (H_2CO_3) + (HCO_3^-) + (CO_3^{2-}) \quad (10.15)$$

$$(\text{CMTD}) = 15,86 \cdot 10^{-6} + 1,07 \cdot 10^{-3} + 7,24 \cdot 10^{-6} = 1,09 \cdot 10^{-3} \text{ mole.l}^{-1}.$$

Ce graphique permet de visualiser l'importance relative des différentes formes du CMTD en fonction du pH et de réaliser les approximations judicieuses.

Le tableau 10.1 reporte l'évolution du système du carbone de l'eau de pluie à l'eau de surface :

Tableau 10.1

**Comparaison entre une eau de pluie en équilibre avec le CO<sub>2</sub> atmosphérique et une eau de surface en équilibre avec le CO<sub>2</sub> atmosphérique et la calcite**

	Eau de pluie	Eau de surface
t [°C]	10	10
pH	5,65	8,33
H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> [mole.l <sup>-1</sup> ]	15,86.10 <sup>-6</sup>	15,86.10 <sup>-6</sup>
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> [mole.l <sup>-1</sup> ]	2,24.10 <sup>-6</sup>	1,07.10 <sup>-3</sup>
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> [mole.l <sup>-1</sup> ]	31,6.10 <sup>-12</sup>	7,24.10 <sup>-6</sup>
CMTD [mole.l <sup>-1</sup> ]	18,10.10 <sup>-6</sup>	1,09.10 <sup>-3</sup>
Ca <sup>2+</sup> [mole.l <sup>-1</sup> ]	0	0,55.10 <sup>-3</sup>

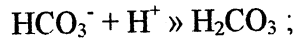
On notera qu'entre la pluie et l'eau de surface le CMTD a été multiplié par 60 et que la forme dominante est passée de l'acide carbonique à l'hydrogénocarbonate.

Enfin le problème de géochimie de l'eau de surface qui comporte 2 inconnues nouvelles par rapport à l'eau de pluie : CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> et Ca<sup>2+</sup> a nécessité l'utilisation de 2 nouvelles équations.

# 11

## L'ALCALINITE ET L'ACIDITE D'UNE EAU

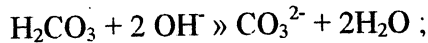
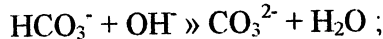
L'alcalinité d'une eau (ALC) est sa capacité à neutraliser les  $H^+$ . Ce rôle est joué par les bases faibles suivantes :



Si bien que l'on peut écrire :

$$(ALC) = (HCO_3^-) + 2(CO_3^{2-}) + (OH^-) - (H^+) \text{ [még.l}^{-1}\text{]} \quad (11.1)$$

Symétriquement l'acidité d'une eau (ACI) est sa capacité à neutraliser les  $OH^-$  :



Donc :

$$(ACI) = (HCO_3^-) + 2(H_2CO_3) + (H^+) - (OH^-) \text{ [még.l}^{-1}\text{]} \quad (11.2)$$

Les équations précédentes entraînent :

$$(CMTD) = (ACI)/2 + (ALC)/2 \quad (11.3)$$

Si bien que la dissolution de  $CO_2$  augmente le CMTD et l'ACI sans affecter l'ALC et la dissolution de  $CaCO_3$  augmente le CMTD et l'ALC sans affecter l'ACI (tab. 8.1).

En effet on peut démontrer que l'alcalinité n'est en rien affectée par la dissolution de  $\text{CO}_2$ . Désignons par  $(\Sigma\text{C}^+)$  la somme des cations *inactifs* suivants :

$$(\Sigma\text{C}^+) = (\text{Na}^+) + (\text{K}^+) + 2(\text{Ca}^{2+}) + 2(\text{Mg}^{2+}) + \dots$$

et par  $(\Sigma\text{A}^-)$  la somme des anions *inactifs* :

$$(\Sigma\text{A}^-) = (\text{Cl}^-) + 2(\text{SO}_4^{2-}) + (\text{NO}_3^-) + \dots$$

L'électroneutralité de l'eau s'écrit ainsi :

$$(\Sigma\text{C}^+) + (\text{H}^+) = (\Sigma\text{A}^-) + (\text{HCO}_3^-) + 2(\text{CO}_3^{2-}) + (\text{OH}^-)$$

Et avec l'équation (11) :

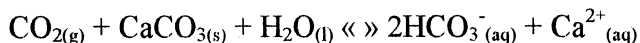
$$(\text{ALC}) = (\Sigma\text{C}^+) - (\Sigma\text{A}^-) .$$

L'alcalinité, ainsi définie comme l'excès des charges positives sur les charges négatives, n'est en rien affectée par la dissolution de  $\text{CO}_2$  mais l'est bien évidemment par la dissolution des carbonates ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ , ...).

L'expérience suivante permet de le vérifier rapidement. En faisant barboter du  $\text{CO}_2$  provenant d'une bouteille dans un cristallisoir contenant une eau bicarbonatée calcique banale on constate une baisse du pH, une augmentation du CMTD et de l'ACI tandis que l'ALC reste constante.

Appliquons ces notions à l'eau de pluie (tab. 10.1). On constate que son alcalinité est nulle car  $(\text{HCO}_3^-) = (\text{H}^+)$ . Elle n'a pas eu la possibilité de dissoudre de la calcite... Et l'on vérifie bien que le CMTD est égal à la moitié de l'acidité si l'on n'oublie pas de tenir compte des  $\text{H}^+$ .

Quant à l'eau de surface l'alcalinité et l'acidité sont pratiquement équivalentes à  $1 \text{ méq.l}^{-1}$  ce qui correspond bien à l'équilibre classique :



où le CMTD d'une eau de surface provient par moitié de la dissolution du  $\text{CO}_2$  et pour l'autre moitié de la calcite.



La mesure sur le terrain, de la température, du pH et l'alcalinité, permet de calculer le CMTD et l'ACI.

Posons :

$$a = (\text{H}_2\text{CO}_3)/(\text{CMTD}) ;$$

$$b = (\text{HCO}_3^-)/(\text{CMTD}) ;$$

$$c = (\text{CO}_3^{2-})/(\text{CMTD}) .$$

Il en résulte avec que :

$$a = (\text{H}_2\text{CO}_3)/[(\text{H}_2\text{CO}_3) + (\text{HCO}_3^-) + (\text{CO}_3^{2-})]$$

et compte tenu des équilibres précédents et en divisant haut et bas par  $(\text{H}_2\text{CO}_3)$  que :

$$a = 1/[1 + (K_1/(\text{H}^+)) + [K_1K_2/(\text{H}^+)^2]].$$

De la même façon on aboutit à :

$$b = 1/\{[(\text{H}^+)/K_1] + 1 + (K_2/(\text{H}^+))\} ;$$

$$c = 1/\{[(\text{H}^+)^2/K_1K_2] + [(\text{H}^+)/K_2] + 1\} .$$

On a bien évidemment  $a + b + c = 1$ .

D'où l'on tire:

$$(\text{CMTD}) = (\text{ALC})/(b + 2c) ; \quad (11.4)$$

$$(\text{ACI}) = (\text{CMTD}) \cdot (2a + b) = 2(\text{CMTD}) - (\text{ALC}) . \quad (11.5)$$

En négligeant  $\text{CO}_3^{2-}$  (fig. 10.1) :

$$(\text{CMTD}) \approx (\text{ALC})/b \approx (\text{ALC}) \cdot [(\text{H}^+)/K_1 + 1] ;$$

$$(\text{CMTD}) \approx (\text{ALC}) \cdot (10^{\text{p}K_1 - \text{pH}} + 1) ; \quad (11.6)$$

$$(ACI) \approx 2(CMTD) - (ALC) . \quad (11.7)$$

La température intervient dans les constantes (tab.11.1).

Tableau 11.1

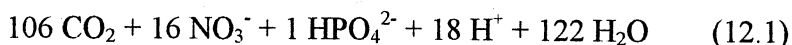
**Thermodépendance des constantes d'équilibre  $K$  du système  $O_2/H_2O/CaCO_3$  (d'après Plummer et Busenberg, 1982)**

La température $t$ est en $^{\circ}C$
$pK_0 = 1,13 - 6,59 \cdot 10^{-5} \cdot t^2 + 0,0149 \cdot t$
$pK_1 = 6,54 + 8,51 \cdot 10^{-5} \cdot t^2 - 9,46 \cdot 10^{-3} \cdot t$
$pK_0 + pK_1 = 7,67 + 1,92 \cdot 10^{-5} \cdot t^2 + 5,47 \cdot 10^{-3} \cdot t$
$pK_2 = 10,60 + 8,61 \cdot 10^{-5} \cdot t^2 - 0,0129 \cdot t$
$pK_c = 8,38 + 6,45 \cdot 10^{-5} \cdot t^2 + 0,00245 \cdot t$

## 12

### LE PHYTOPLANCTON EN TANT QUE POMPE A CO<sub>2</sub> DANS LES EAUX DE SURFACE

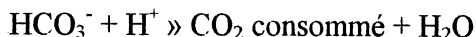
Les organismes chlorophylliens comme le phytoplancton transforment l'énergie lumineuse en énergie biochimique. La réaction globale peut être écrite ainsi :



en équilibre avec:



Le phytoplancton va agir sur le CMTD comme une pompe à CO<sub>2</sub>. Ce qui se traduit sur les équilibres :



par une augmentation du pH (consommation des H<sup>+</sup>) et une baisse du CMTD.

Sur le lac Léman à la station CRG X située entre Lausanne et Evian est effectuée, chaque mois, à 0 m, - 2 m, - 5,5 m, - 7,5 m et - 10 m la mesure d'un certain nombre de paramètres dont ceux reportés sur le tableau 12.1.

On constate entre l'hiver et l'été une baisse des 5 paramètres.

- La baisse de l'acidité correspond à une consommation du CO<sub>2</sub> dissous par le phytoplancton qui n'est pas compensée par un apport de CO<sub>2</sub> atmosphérique. Cette baisse de 0,56 méq.l<sup>-1</sup> correspond à une consommation de  $0,56/2 = 0,28$  mmoles C.l<sup>-1</sup>.

Comme il y a production de matière végétale il faut 106 C pour 16 N. Les nitrates ayant baissé de 0,45 mg N.l<sup>-1</sup> soit  $0,45/14 = 0,032$  mmoles N.l<sup>-1</sup>, cette consommation est équivalente à  $106 \cdot 0,032/16 = 0,21$  mmoles C.l<sup>-1</sup>.

La production primaire annuelle correspond à environ  $0,25 \text{ mmole C.l}^{-1}$  à la suite de ces 2 approches indépendantes.

- Cette consommation de  $\text{CO}_2$  dissous s'accompagne d'une augmentation du pH qui monte jusqu'à 9,5. Il en résulte une sursaturation du CMTD vis-à-vis de la calcite. Et en juillet/août la calcite précipite.

Tableau 12.1

**Différences entre l'hiver et l'été pour les eaux de surface (0 à 10 m) du Léman à la station CRG X située entre Evian et Lausanne à la suite de campagnes mensuelles réalisées entre 1981 et 1985**

	Alcalinité [méq.l <sup>-1</sup> ]	$\text{NO}_3^-$ [mgN.l <sup>-1</sup> ]	$\text{Ca}^{2+}$ [méq.l <sup>-1</sup> ]	Acidité [méq.l <sup>-1</sup> ]	CMTD [mmole.l <sup>-1</sup> ]
Hiver	1,77±0,04	0,53±0,04	2,03±0,03	1,95	1,86
Été	1,41±0,06	0,08±0,03	1,84±0,06	1,39	1,40
Différence	0,36±0,06	0,45±0,04	0,46±0,06	0,56	0,46

La saturation du CMTD vis-à-vis de la calcite est atteinte lorsque le produit de l'activité des ions, le PAI, est égal à la constante  $K_c$  :

$$(\text{Ca}^{2+}) \cdot (\text{CO}_3^{2-}) = K_c = 10^{-8,4} \text{ à } 10^\circ\text{C} . \quad (12.2)$$

L'indice de saturation,  $IS$ , est égal à :

$$IS = \log(\text{PAI}/K)$$

Il y a sousaturation pour  $IS < 0$ , saturation pour  $IS = 0$  et sursaturation pour  $IS > 0$ .

Dans le cas de l'eau de surface du tableau 10.1 :

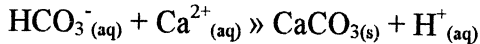
$$IS = \log(7,24 \cdot 10^{-6} \cdot 0,55 \cdot 10^{-3}) / 10^{-8,4} ;$$

$$IS = \log 1 = 0 .$$

L'eau est donc saturée vis-à-vis de la calcite à  $\text{pH} = 8,33$ . La consommation du  $\text{CO}_2$  entraîne une augmentation du pH et la proportion de  $\text{CO}_3^{2-}$  par rapport à  $\text{HCO}_3^-$  augmente :

$$(\text{CO}_3^{2-})/(\text{HCO}_3^-) = 10^{\text{pH} - \text{pK}_2} \text{ avec } \text{pK}_2 \approx 10,5 \quad (12.3)$$

A pH = 8,33 le rapport est de 1/150, il passe à 1/10 à pH = 9,5.  
Il en résulte que :



Ce qui se traduit par une baisse de l'alcalinité (tab. 12.1) de  $0,36 \text{ méq.l}^{-1} = 0,18 \text{ mmoleC.l}^{-1}$  et une baisse de la teneur en calcium de  $0,46 \text{ méq.l}^{-1} = 0,23 \text{ mmoleCa.l}^{-1}$  qui équivalent à  $0,23 \text{ mmoleC.l}^{-1}$  dans la calcite qui précipite. Cette précipitation correspond donc à environ  $0,21 \text{ mmoleC.l}^{-1}$ .

- En définitive la consommation du  $\text{CO}_2$  dissous,  $0,25 \text{ mmoleC.l}^{-1}$ , et la précipitation de calcite,  $0,21 \text{ mmoleC.l}^{-1}$  ont entraîné une baisse de  $0,46 \text{ mmoleC.l}^{-1}$  valeur qui correspond à la baisse enregistrée du CMTD de  $0,46 \text{ mmoleC.l}^{-1}$  (tab. 12.1).

- Les détritiques organiques et les suspensions de calcite ont été mesurés en 1986 et 1987 dans des trappes situées à - 60 m à la verticale de la station CRG X (tab. 12.2).

Tableau 12.2

**Flux de C particulaire organique et minéral à - 60 m à la station CRG X située entre Evian et Lausanne en 1986 et 1987**

$\text{mgC.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$	
C organique particulaire	Calcite
120	122

Dans l'épilimnion la production primaire, de l'ordre de  $0,25 \text{ mmoleC.l}^{-1}$  s'effectue dans une colonne d'eau de  $10.000 \text{ l}$  ( $10 \text{ m}$  sur  $1 \text{ m}^2$ ) soit :

$$0,25 \cdot 10^{-3} \text{ moleC.l}^{-1} \cdot 10\,000 \text{ l} = 2,5 \text{ moleC.m}^{-2}$$

La production entre l'hiver et l'été, environ 200 j, a été de :

$$2,5 \text{ moleC.m}^{-2} / 200 \text{ j} = 0,0125 \text{ moleC.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$$

Comme 1 mole C = 12 g :

$$0,0125 \text{ mole C.m}^{-2}.\text{j}^{-1} \cdot 12 \text{ gC.mole}^{-1} = 0,150 \text{ gC.m}^{-2}.\text{j}^{-1}.$$

Valeur légèrement supérieure à celle mesurée à - 60 m par suite de la minéralisation du C organique particulaire en C organique dissous.

Pour la calcite le calcul est identique :

$$0,23 \cdot 10^{-3} \text{ mole C.l}^{-1} \cdot 10\,000 \text{ l} = 2,3 \text{ mole C.m}^{-2};$$

$$2,3 \text{ mole C.m}^{-2} / 200 \text{ j} = 0,0115 \text{ mole C.m}^{-2}.\text{j}^{-1};$$

$$0,115 \text{ mole C.m}^{-2}.\text{j}^{-1} \cdot 12 \text{ gC.mole}^{-1} = 0,138 \text{ g C.m}^{-2}.\text{j}^{-1}.$$

Valeur légèrement supérieure à celle mesurée à - 60 m par suite probablement des apports latéraux.

Les détritiques organiques viennent se sédimenter sur le fond des rivières, des lacs... La minéralisation de cette matière organique va consommer tout ou partie de l'oxygène dissous dans l'eau ( $\approx 10 \text{ mg O}_2.\text{l}^{-1}$ ). Si la quantité d' $\text{O}_2$  est insuffisante le milieu devient réducteur. Processus que nous étudierons dans le chapitre 17.

La mesure du rapport isotopique  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  des suspensions de calcite permet de distinguer les parts respectives du  $\text{CO}_2$  atmosphérique ( $\delta^{13}\text{CO}_2 \approx - 8 \text{ ‰}$ ) et du  $\text{CO}_2$  respiratoire ( $\delta^{13}\text{CO}_2 \approx - 27 \text{ ‰}$ ), figure 4.1.

# 13

## CARBONE, AZOTE ET PHOSPHORE DANS LES EAUX DE SURFACE. FORMES ORGANIQUES ET MINÉRALES. FORMES DISSOUTES ET PARTICULAIRES. CYCLES BIGEOCHIMIQUES

Généralement l'eau brute de surface prélevée est filtrée sur 0,45 µm. On réalise au moins les 9 analyses suivantes sur les formes de C, N et P qui constituent les nutriments du phytoplancton et des plantes aquatiques (tab. 13.1).

Tableau 13.1

**Les 9 analyses chimiques à réaliser au minimum afin d'aborder le fonctionnement biogéochimique d'une eau de surface**

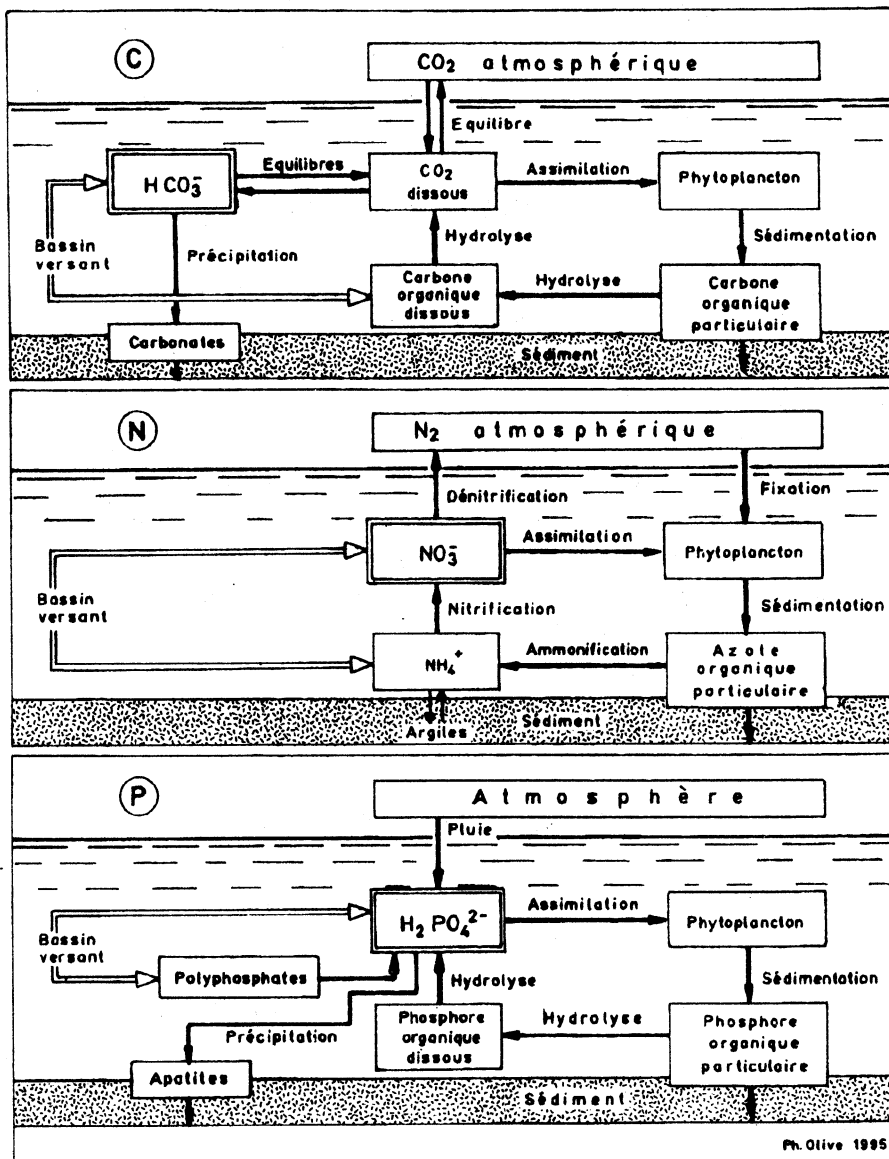
Eau brute	Eau filtrée à 0,45 µm
C organique total (COT)	C minéral total dissous (CMTD) C organique dissous (COD)
N total	N minéral dissous N total dissous
P total	P minéral dissous (PMD) P total dissous

### 13.1. FORMES DU CARBONE

- *Carbone minéral total dissous (CMTD)* sur l'eau filtrée.

$$(CMTD) = (H_2CO_3) + (HCO_3^-) + (CO_3^{2-}) \quad (13.1)$$

Il s'obtient à partir de la mesure, sur le terrain, de la température, du pH et de l'alcalinité.



**Fig. 13.1.** Cycles biogéochimiques du carbone, de l'azote et du phosphore dans les eaux de surface.

- *Carbone organique dissous (COD)* sur l'eau filtrée. Le COD est constitué par les acides aminés, les sucres, ... Il est dosé à l'analyseur de carbone après décarbonatation acide.



- *Carbone organique total (COT)* sur l'eau brute. Même dosage que pour le COD mais réalisé sur l'eau brute. Il est constitué, en plus du COD, par les débris organiques les plus divers d'origine végétale ou animale.

### 13.2. FORME DE L'AZOTE

- *Azote minéral dissous* sur l'eau filtrée. Il s'agit de la somme des nitrates ( $\text{NO}_3^-$ ), des nitrites ( $\text{NO}_2^-$ ) et de l'ammonium ( $\text{NH}_4^+$ ). Ils sont dosés par colorimétrie. Ces formes sont soumises aux conditions redox du milieu, point sur lequel nous reviendrons dans le chapitre 17.

- *Azote total dissous* sur l'eau filtrée. L'eau filtrée est oxydée au persulfate et les  $\text{NO}_3^-$  ainsi obtenus sont dosés par colorimétrie.

L'azote total dissous comprend, outre l'azote minéral dissous, l'azote organique dissous constitué par les acides aminés, ...

- *Azote total* sur l'eau brute. Même dosage que précédemment mais sur l'eau brute. Outre l'azote total dissous il comprend l'azote organique particulaire des débris.

Notons qu'il n'existe pas d'azote minéral particulaire.

### 13.3. FORMES DU PHOSPHORE

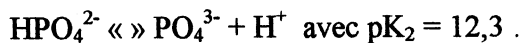
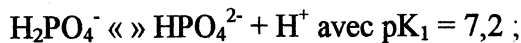
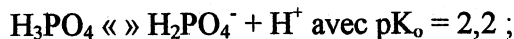
C'est le facteur limitant de la production primaire.

- *Phosphore minéral dissous (PMD)* sur l'eau filtrée est:

$$(\text{PMD}) = (\text{H}_2\text{PO}_4^-) + (\text{HPO}_4^{2-}) + (\text{PO}_4^{3-})$$

Il est aussi dénommé : phosphore soluble, orthophosphates,  $\text{PO}_4$ , phosphore réactif au molybdate.

Comme pour le système des carbonates on a, à 25 °C :



C'est la raison pour laquelle nous avons indiqué  $\text{HPO}_4^{2-}$ , sur la figure 13.1, comme la forme du P et non  $\text{PO}_4^{3-}$ , car c'est elle qui prédomine aux  $\text{pH} > 8$ .

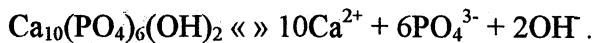
- *Phosphore total dissous* sur l'eau filtrée. Outre le PMD il comprend le phosphore organique dissous (phosphoprotéines, phospholipides, phosphore colloïdal excrété, par les organismes) et les tripolyphosphates ou TPP utilisés comme agents séquestrants du calcium dans les détergents produits essentiellement par Rhône-Poulenc.

- *Phosphore total* sur l'eau brute. Outre les formes dissoutes précédentes (minérales et organiques) il est constitué du phosphore particulaire (minéral et organique). Les détritiques constituent la part organique. Quant au phosphore particulaire minéral il comprend le phosphore minéral non apatitique ou PMNA et l'apatite.

Le PMNA est lui-même composé par :

- Phosphore adsorbé sur les particules des matières en suspension.
- Phosphore lié au fer ( $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ ) et à l'aluminium ( $\text{Al}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_3$ ).

Enfin l'apatite. L'équilibre de l'hydroxyapatite est le suivant avec un  $\text{pK} = 114$  :



Attention : pour calculer l'indice de saturation IS :

$$\text{IS} = \log(\text{Produit Activité des Ions}/K)$$

du PMD par rapport à l'apatite il convient de convertir la teneur mesurée du PMD en ions  $\text{PO}_4^{3-}$  grâce aux 3 équilibres précédents :

$$(\text{PO}_4^{3-}) = (\text{PMD}) / \{ [(\text{H}^+)^3 / K_0 K_1 K_2] + [(\text{H}^+)^2 / K_1 K_2] + [(\text{H}^+) / K_2] + 1 \} .$$

Sur la fig. 13.1 sont reportés les cycles du carbone, de l'azote et du phosphore dans les eaux de surface. On notera les couplages des processus physico-chimiques et biologiques.

# 14

## LES EAUX SOUTERRAINES EN PAYS CALCAIRE

Lorsque l'eau de pluie s'infiltré elle traverse un sol où le  $\text{CO}_2$ , produit par la respiration des racines et la minéralisation de la matière organique, atteint des pressions partielles allant de 10 à 100 fois celle de l'atmosphère. Les calculs sont donc analogues à ceux du § 10. Sur le tableau 14.1 nous avons reporté le domaine de variations des principaux paramètres :

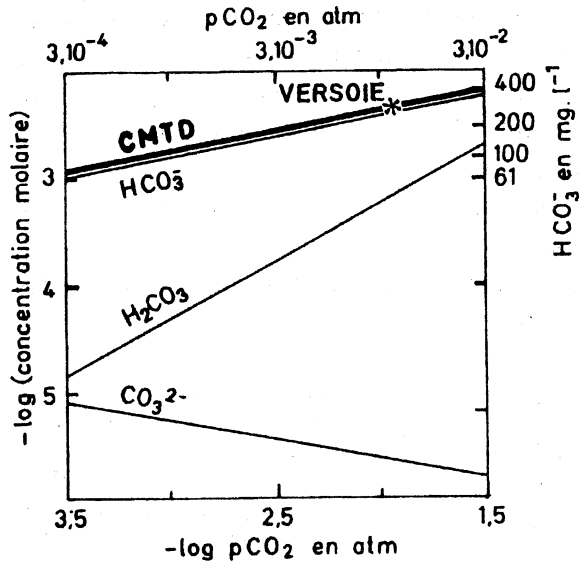
Tableau 14.1

**Variation de la teneur en carbone min. ral dissous d'une eau souterraine en équilibre avec le  $\text{CO}_2$  du sol et la calcite. Les teneurs sont exprimées en - log (concentration molaire)**

	Eau de surface	Eau souterraine	
$\text{pCO}_2$ équilibrante/ $\text{pCO}_2$ atmosphérique	1	10	100
$\log \text{pCO}_2$ , équilibrante	- 3,5	- 2,5	- 1,5
$t$ [°C]	10	10	10
$\text{pH} = 6 - 0,67 \log \text{pCO}_2$	8,33	7,68	7,01
$\text{pH}_2\text{CO}_3 = 1,3 - \log \text{pCO}_2$	4,80	3,80	2,80
$\text{pHCO}_3^- = 7,8 - \log \text{pCO}_2 - \text{pH}$	2,97	2,63	2,30
$\text{pCO}_3^{2-} = 18,3 - \log \text{pCO}_2 - 2 \text{pH}$	5,14	5,45	5,79
$\text{pCa}^{2+} = - 9,9 + \log \text{pCO}_2 + 2 \text{pH}$	3,26	2,95	2,61

La figure 14.1, tirée des valeurs du tableau 14.1 issues des calculs du chapitre 10, illustre bien le fait que la minéralisation carbonatée dépend de la pression partielle du  $\text{CO}_2$  du sol. Les hydrogénocarbonates ( $\text{HCO}_3^-$ ) qui représentent l'essentiel du CMTD passent du moins de  $100 \text{ mg.l}^{-1}$  à  $400 \text{ mg.l}^{-1}$ .

A titre d'exemple nous avons reporté sur cette figure 14.1, le point représentatif de la Versoie, l'eau minérale de Thonon de type bicarbonatée calcique.



**Fig. 14.1.** Spéciation du carbone minéral total dissous d'une eau à 10° C en équilibre avec la calcite et de CO<sub>2</sub> dont la pression partielle va de celle du CO<sub>2</sub> atmosphérique (3.10<sup>-4</sup> atm) à 100 fois cette valeur.

Compte tenu des cinétiques très différentes de dissolution du CO<sub>2(g)</sub> et de CaCO<sub>3(s)</sub>, l'acquisition de la minéralisation carbonatée se fait en 2 étapes.

L'eau de pluie arrive sur le sol avec (§ 9) :

$$\text{pH} = 5,65 ;$$

$$(\text{ACI}) = 2(\text{H}_2\text{CO}_3) + (\text{HCO}_3^-) ;$$

$$(\text{ACI}) = 2 \cdot 15,95 \cdot 10^{-6} + 2,24 \cdot 10^{-6} ;$$

$$(\text{ACI}) = 33,94 \cdot 10^{-6} \text{ méq.l}^{-1} = 0,034 \text{ méq.l}^{-1} ;$$

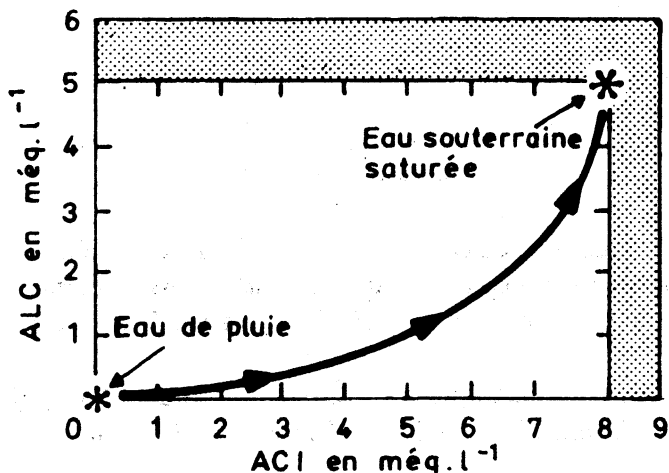
$$(\text{ALC}) = (\text{HCO}_3^-) - (\text{H}^+) = 0 .$$

Dans le sol la  $p\text{CO}_2$  augmente considérablement et comme la dissolution du  $\text{CO}_2$  est quasi instantanée, de l'ordre de quelques secondes, l'acidité atteint très vite sa valeur maximum. Par exemple  $8,18 \text{ m}\ddot{\text{e}}\text{q.}\text{l}^{-1}$  pour une  $p\text{CO}_2 = 3 \cdot 10^{-2} \text{ atm}$  (tableau 14.1).

La dissolution de la calcite des agrégats du sol puis de la matrice calcaire de l'aquifère est beaucoup plus lente. La saturation du CMTD vis-à-vis de la calcite peut demander quelques années. Lorsque la saturation est atteinte ( $\text{IS} = 0$ ) l'alcalinité est de  $5,01 \text{ m}\ddot{\text{e}}\text{q.}\text{l}^{-1}$ . Et le pH à saturation est alors de 7.

Tant que l'alcalinité n'est pas de  $5 \text{ m}\ddot{\text{e}}\text{q.}\text{l}^{-1}$  l'eau est sous saturée vis-à-vis de la calcite ( $\text{IS} < 0$ ).

On peut penser que la minéralisation décrit une courbe comparable à celle de la figure 14.2.



**Fig. 14.2.** Evolution de l'alcalinité (ALC) et le l'acidité (ACI) d'une eau souterraine à  $10^\circ\text{C}$  en équilibre avec une  $p\text{CO}_2$  égale à 100 fois la  $p\text{CO}_2$  atmosphérique jusqu'à ce que la saturation avec la calcite soit atteinte.

Le CMTD résulte alors de la dissolution de :

$$(\text{ACI})/2 = 8,18/2 = 4,09 \text{ mmoles.}\text{l}^{-1} \text{ de } \text{CO}_2 ;$$

$$(\text{ALC})/2 = 5,01/2 = 2,50 \text{ mmoles.}\text{l}^{-1} \text{ de calcite ;}$$

$$(\text{CMTD}) = (\text{ACI})/2 + (\text{ALC})/2 = 6,59 \text{ mmoles.}\text{l}^{-1} .$$

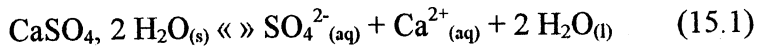
Donc 62% viennent de la dissolution du  $\text{CO}_2$  et 38 % de la dissolution de la calcite.

Le traçage par les isotopes stables ( $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ) et radioactifs ( $^{14}\text{C}$ ) du carbone permet de distinguer les parts respectives du  $\text{CO}_2$  du sol ( $\delta^{13}\text{CO}_2 \approx -25\text{‰}$  et  $A^{14}\text{CO}_2 \approx 100 \text{ pcm}$ ) et des carbonates ( $\delta^{13}\text{CaCO}_3 \approx 0\text{‰}$  et  $A^{14}\text{CaCO}_3 = 0 \text{ pcm}$ ), figure 4.4.

# 15

## DISSOLUTION DE GYPSE ET D'HALITE PAR LES EAUX SOUTERRAINES

Supposons qu'une eau souterraine bicarbonatée calcique dont les caractéristiques sont reportées sur le tableau 15.1 arrive en contact avec une lentille de gypse :



avec  $\text{pK} = 4,6$ .

Tableau 15.1

**Evolution de la minéralisation d'une eau bicarbonatée calcique suite à la dissolution de gypse puis d'halite**

mole.l <sup>-1</sup>	Eau de départ	Après dissolution de gypse	Après dissolution d'halite
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	5,00.10 <sup>-3</sup>	5,00.10 <sup>-3</sup>	5,00.10 <sup>-3</sup>
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	1,62.10 <sup>-6</sup>	1,62.10 <sup>-6</sup>	1,62.10 <sup>-6</sup>
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0	3,92.10 <sup>-3</sup>	3,92.10 <sup>-3</sup>
Cl <sup>-</sup>	0	0	5,62
Ca <sup>2+</sup>	2,50.10 <sup>-3</sup>	6,43.10 <sup>-3</sup>	6,43.10 <sup>-3</sup>
Na <sup>+</sup>	0	0	5,62

Du gypse va se dissoudre mais comme il y a un ion commun, Ca<sup>2+</sup>, entre la calcite et le gypse on peut écrire, comme il y a déjà 2,50 mmoles.l<sup>-1</sup> de Ca<sup>2+</sup> :

$$(\text{Ca}^{2+}) \cdot (\text{SO}_4^{2-}) = 10^{-4,6} ;$$

$$(x + 2,5 \cdot 10^{-3})(x) = 10^{-4,6};$$

$$x^2 + 2,5 \cdot 10^{-3}x - 10^{-4,6} = 0;$$

$$x = (\text{SO}_4^{2-}) = 3,92 \cdot 10^{-3} \text{ mole.l}^{-1}.$$

En effet il se dissout autant d'ions  $\text{Ca}^{2+}$  que d'ions  $\text{SO}_4^{2-}$ .

L'eau est saturée vis-à-vis du gypse :

$$IS_{\text{gypse}} = \log((\text{Ca}^{2+})(\text{SO}_4^{2-})/10^{-4,6}); \quad (15.2)$$

$$IS_{\text{gypse}} = \log[(2,50 \cdot 10^{-3} + 3,92 \cdot 10^{-3})(3,92 \cdot 10^{-3})/10^{-4,6}].$$

$$IS_{\text{gypse}} = + 0,0015 \approx 0 \text{ donc saturation.}$$

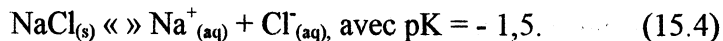
Mais l'eau est alors sursaturée vis-à-vis de la calcite :

$$IS_{\text{calcite}} = \log[(\text{Ca}^{2+})(\text{CO}_3^{2-})/10^{-8,4}]; \quad (15.3)$$

$$IS_{\text{calcite}} = \log[(6,43 \cdot 10^{-3})(1,62 \cdot 10^{-6})/10^{-8,4}];$$

$$IS_{\text{calcite}} = + 0,42 \text{ donc légère sursaturation.}$$

Supposons enfin que cette eau bicarbonatée et sulfatée calcique vienne en contact avec un banc d'halite :



Autant d'ions  $\text{Na}^+$  que  $\text{Cl}^-$  vont se dissoudre :

$$(\text{Na}^+) = (\text{Cl}^-) = (10^{+1,5})^{1/2} = 5,62 \text{ moles.l}^{-1}.$$

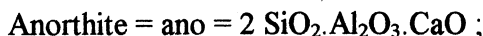
Elle est devenue une eau de type chlorurée sodique.



# 16

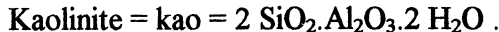
## LES EAUX SOUTERRAINES EN PAYS CRISTALLIN

En milieu cristallin les minéraux les plus altérables sont constitués par les plagioclases formant une série isomorphe allant d'un pôle calcique (anorthite) à un pôle sodique (albite) :

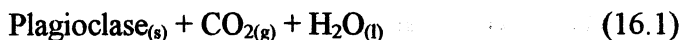


Les amphiboles et les micas sont plus résistants à l'altération.

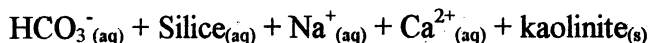
La dissolution des plagioclases s'accompagne de la précipitation d'un alumino silicate (la kaolinite).



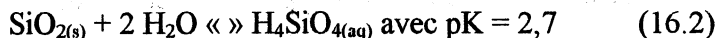
La réaction globale sera la suivante :



en équilibre avec:



### 16.1. SOLUBILITÉ DE LA SILICE AMORPHE



La solubilité de la silice amorphe est donc de :

$$10^{-2,7} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mole.l}^{-1} .$$

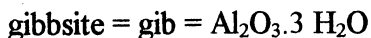
Comme  $\text{SiO}_2 = 60 \text{ g.mole}^{-1}$ , la solubilité est de :

$$2 \cdot 10^{-3} \cdot 60 = 0,120 \text{ g.l}^{-1}$$

Sur le diagramme de la figure 16.1 la droite représentative est une verticale à l'abscisse 2,7.

Dans la nature les teneurs sont environ 10 fois moindres.

## 16.2. EQUILIBRE GIBBSITE « » KAOLINITE



L'équilibre est le suivant :



$$(\text{H}_4\text{SiO}_4)^2 = 10^{-9,4}$$

$$(\text{H}_4\text{SiO}_4) = (10^{-9,4})^{1/2} = 10^{-4,7} = 20 \cdot 10^{-6} \text{ mole.l}^{-1}$$

L'équilibre *kao/gib* se représente sur la figure 16.1 par une verticale à l'abscisse 4,7. De quels côtés se situent *kao* et *gib* ? Si la teneur en  $\text{H}_4\text{SiO}_4$  baisse, la réaction va se produire de la gauche vers la droite afin de compenser cette diminution de  $\text{H}_4\text{SiO}_4$ . Il en résulte une précipitation de *gib*. Donc lorsque la teneur en  $\text{H}_4\text{SiO}_4$  baisse (vers la gauche sur la fig. 16.1) on est situé dans le domaine de stabilité de *gib*.

## 16.3. EQUILIBRE ALBITE « » KAOLINITE



$$(\text{H}_4\text{SiO}_4)^2 (\text{Na}^+) / (\text{H}^+) = 10^{-1,9}$$

$$2 \log(\text{H}_4\text{SiO}_4) + \log(\text{Na}^+) + \text{pH} = -1,9$$

$$\text{pH} - \text{pNa}^+ = -1,9 + 2\text{pH}_4\text{SiO}_4, \quad (16.5)$$

où  $\text{pNa}^+ = -\log(\text{Na}^+)$  et  $\text{pH}_4\text{SiO}_4 = -\log(\text{H}_4\text{SiO}_4)$ .

On trace la droite d'équilibre sur la figure 16.1 et on localise les domaines de stabilité de *alb* et *kao*.

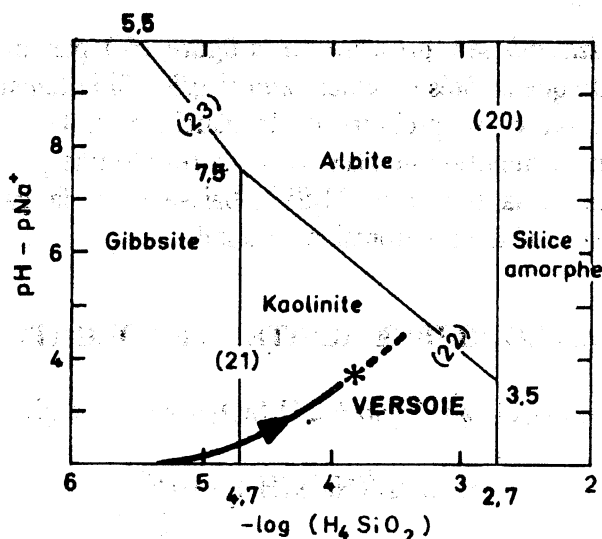
#### 16.4. EQUILIBRE ALBITE « » GIBBSITE

On additionne les équilibres *alb* « » *kao* et *gib* « » *kao* en divisant cette dernière par 2 pour se débarrasser de *kao* (le pK devient  $9,4/2 = 4,7$ ). Le pK de l'ensemble est alors de  $1,9 + 4,7 = 6,6$  :



$$pH - pNa^+ = - 6,6 + 3 pH_4SiO_4 \quad (16.7)$$

On peut de la même façon envisager les équilibres avec des montmorillinites sodiques et le domaine calcique avec l'anorthite et les montmorillonites calciques avec en abscisse  $2pH - pCa^{2+}$ .



**Fig. 16.1.** Domaines de stabilité de la silice, de la gibbsite de l'albite et de la kaolinite. Entre parenthèses figurent les numéros des équilibres cités dans le texte. On a positionné le point représentatif de l'eau minérale de Thonon le 5/02/90 :  $pH = 7,38$ ,  $(SiO_2) = 1,57 \cdot 10^{-4}$  mole.l<sup>-1</sup>,  $(Na^+) = 2,11 \cdot 10^{-4}$  mole.l<sup>-1</sup>.

Sur la figure 16.1 nous avons reporté le point représentatif de la Versoie, l'eau minérale de Thonon. Cet aquifère est constitué par des formations fluvioglaciaires riches en galets de roches calcaires et cristallines.

La dissolution de l'albite entraîne la mise en solution de silice et de  $\text{Na}^+$ . Elle s'accompagne de la précipitation de kaolinite et de la consommation de  $\text{H}^+$ .

# 17

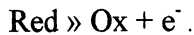
## MILIEUX REDUCTEURS

### 17.1. SYSTEME REDOX

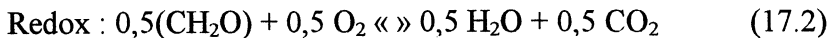
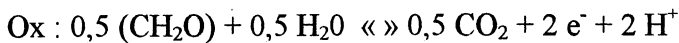
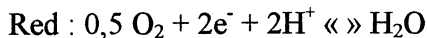
Jusqu'ici nous avons traité des réactions de type acide/base où l'acide est un donneur de  $H^+$  (proton) et la base un accepteur de  $H^+$ , par exemple:



Dans un système redox le réducteur est un donneur d' $e^-$  (électron) et l'oxydant un accepteur d' $e^-$  :

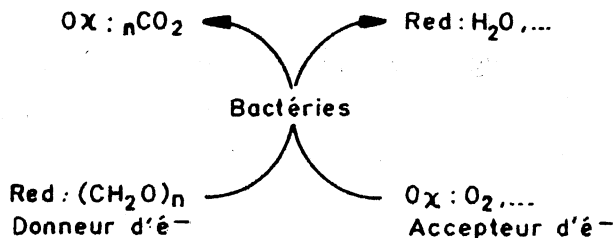


Comme il n'existe pas d'électron libre dans une solution toute réaction d'oxydation s'accompagne d'une réaction de réduction. Par exemple le système redox suivant :



L'oxydant, ici l' $O_2$ , accepte les  $e^-$ . Il est réduit en  $H_2O$ , tandis que le réducteur, ici la matière organique ( $CH_2O$ ) est oxydée en  $CO_2$ . Ce système est schématisé sur la figure 17.1.

Autre exemple : qui n'a pas eu la désagréable surprise de constater une fuite au bas d'un de ses radiateurs du chauffage central. Explication: la réduction de l'oxygène dissous dans l'eau, au point opposé à l'arrivée d'eau chaude où la circulation est très réduite, s'accompagne d'une oxydation du fer constituant le radiateur. Il en résulte une corrosion puis la fuite...



**Fig. 17.1.** Représentation d'un couple redox. L'oxydant ( $O_2$ ) accepteur d'électrons ( $e^-$ ) est réduit tandis que la matière organique ( $CH_2O$ ) est oxydée en  $CO_2$  en fournissant des électrons.

Quand on plonge une électrode inattaquable, généralement en platine, dans une eau réduite il y a échange d'électrons qui créent une différence de potentiel entre l'eau et l'électrode : c'est le potentiel redox qui va de + 800 mV à - 500 mV pour les eaux les plus réduites.

Mais dans les eaux naturelles il y a toujours plusieurs systèmes redox en présence et on mesure un potentiel mixte dû à la présence de plusieurs couples. Ceux-ci sont plus ou moins rapides et leurs concentrations respectives sont plus ou moins importantes. Aussi l'utilisation des diagrammes classiques Eh/pH est-elle de fait très hasardeuse. Aussi préférons-nous une approche semi-quantitative par la distinction de 4 étapes successives dans la réduction avec comme accepteurs d'électrons :

- l'oxygène dissous ;
- les nitrates ;
- les sulfates ;
- le  $CO_2$  .

Le donneur des électrons est essentiellement constitué par la matière organique  $(CH_2O)_n$  qu'elle soit dissoute dans l'eau ou sous forme particulière dans les sédiments d'un lac ou la matrice d'un aquifère.

## 17.2. LE NOMBRE D'OXYDATION

Il caractérise l'état d'oxydation d'un élément (C, N, S, Fe,...) dans un composé. Plus ce nombre est élevé et plus l'élément est oxydé.

On le calcule à l'aide des règles suivantes :

- Le nombre d'oxydation d'une molécule est nul:  $\text{FeS}_2 = 0$ ;  $(\text{CH}_2\text{O})_n = 0$ ;  $\text{H}_2 = 0$ ;  $\text{O}_2 = 0$ , ...

- Celui d'un ion est égal à celui de sa charge:  $\text{SO}_4^{2-} = 2$ ;  $\text{NO}_3^- = 1$ , ...

- Le nombre d'oxydation de l'hydrogène = 1 et celui de l'oxygène = - 2 dans les composés où ils sont présents.

- Exemples :

Nombre d'oxydation de l'azote dans  $\text{NO}_3^-$  :

$$x + 3(-2) = -1, \text{ donc } x = +5.$$

Nombre d'oxydation du carbone dans  $\text{CH}_2\text{O}$  :

$$x + 2 \cdot (1) + (-2) = 0, \text{ donc } x = 0.$$

Tableau 17.1

### Nombres d'oxydation de C, N, S, Fe, Mn, O dans les principaux composés des systèmes redox

Nombre d'oxydation	C	N	S	Fe	Mn	O
Ox						
+ 6			$\text{SO}_4$			
+ 5		$\text{NO}_3^-$				
+ 4	$\text{CO}_2$				$\text{MnO}_2$	
+ 3		$\text{NO}_2^-$		$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{Mn}_2\text{O}_3$	
+ 2				$\text{Fe}^{2+}$	$\text{Mn}^{2+}$	
0	$\text{CH}_2\text{O}$	$\text{N}_2$				$\text{O}_2$
-2			$\text{H}_2\text{S}$			$\text{H}_2\text{O}$
-3		$\text{NH}_4^+$				
-4	$\text{CH}_4$					
Red						

- On peut alors calculer le nombre d'électrons échangés entre, par exemple, la forme oxydée de l'azote dans  $\text{NO}_3^- = +5$  et la forme réduite  $\text{NH}_4^+ = -3$ . Il y a 8 électrons d'échangés :  $5 - (-3) = 8$ .

### 17.3. L'OXYGÈNE DISSOUS

Par suite des échanges avec l'atmosphère, les eaux de surface sont saturées en  $\text{O}_2$  dissous. La saturation ( $S$ ) est fonction de l'altitude et de la température ( $t$ ) de l'eau en  $^\circ\text{C}$  :

$$S \approx 14,6 - 0,4 \cdot t \text{ [mg.l}^{-1}\text{]}.$$

Lors des poussées planctoniques il peut y avoir sursaturation en  $\text{O}_2$  dissous.

- Pour les nappes d'eaux souterraines libres la sous saturation est faible: 90% de la saturation pour l'eau de Thonon. Pour les nappes captives qui ne sont plus en contact avec l'atmosphère le % de saturation baisse: 20% pour l'eau d'Evian.

- Tout l'oxygène dissous est généralement consommé, et le milieu est dit anoxique pour les eaux à l'interface eau/sédiment des lacs profonds où le flux de détritiques organiques est important et pour les eaux anciennes des nappes captives.

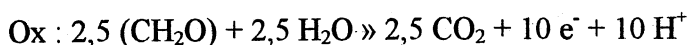
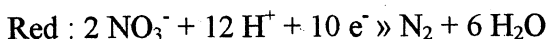
Pour les eaux du fond du lac Léman situées à 310 m de la surface on a montré au chapitre 12 que le dépôt de carbone organique particulaire était de l'ordre de  $0,12 \text{ gC.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$  soit environ  $40 \text{ gC.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$ . Si la minéralisation s'effectue principalement dans les dix derniers mètres, c'est-à-dire dans une colonne de 10.000 l d'eau, la concentration est d'environ  $4 \cdot 10^{-3} \text{ gC.l}^{-1}$ . Sachant qu'il faut, 138  $\text{O}_2$  pour minéraliser 106 C, soit 4416 g d' $\text{O}_2$  pour 1272 g de C, la minéralisation de  $4 \cdot 10^{-3} \text{ gC.l}^{-1}$  exige 14 mg d' $\text{O}_2$  par litre d'eau. Or comme la saturation des eaux du Léman en  $\text{O}_2$  dissous est de  $12 \text{ mg.l}^{-1}$  et que le renouvellement des eaux du fond n'a eu lieu que 5 fois entre 1960 et 1990 on comprend que les eaux du fond du Léman sont largement sous saturées en  $\text{O}_2$ . La teneur minimale en  $\text{O}_2$  dissous pour les poissons est de l'ordre de 5 à  $8 \text{ mg.l}^{-1}$ ...

- Lorsqu'il n'y a plus d'oxygène dissous l'Eh est inférieur à 700 mV.



## 17.4. DENITRIFICATION

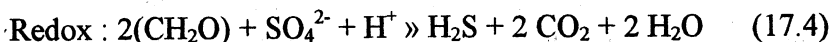
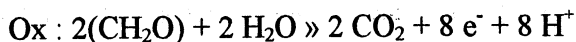
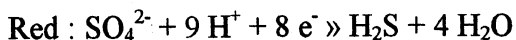
Lorsque tout l'oxygène dissous a été consommé, commence la *respiration des nitrates*. Les processus sont complexes avec comme intermédiaires  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ , mais globalement on peut écrire :



Cette réaction est catalysée par des bactéries dénitrifiantes qui tirent leur énergie de celle libérée lors du transfert d'électrons de la matière organique (donneur) vers les  $\text{NO}_3^-$  (accepteur). La présence d' $\text{O}_2$  dissous ne peut donc qu'inhiber la dénitrification.

Notons enfin que cette dénitrification s'accompagne d'une baisse de pH. Ce système redox seul ne peut fonctionner que pour des  $\text{Eh} < 700 \text{ mV}$ .

## 17.5. RÉDUCTION DES SULFATES



La présence d' $\text{H}_2\text{S}$  dans les eaux est décelable par l'odeur d'oeufs pourris qui s'en dégage.

Ce système redox seul fonctionne pour des  $\text{Eh} < -250 \text{ mV}$ .

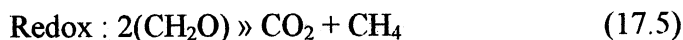
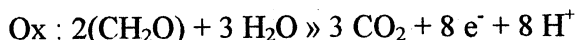
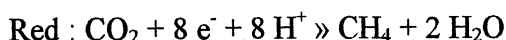
## 17.6. RÉDUCTION DES OXYDES DE FER ET DE MANGANÈSE

La réduction d'oxydes et d'hydroxydes de fer et de manganèse, s'ils sont suffisamment abondants dans le milieu, entraîne la production de  $\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$  et de  $\text{Mn}^{2+}_{(\text{aq})}$ . Le système du fer fonctionne pour des

Eh < + 500 mV et celui du fer pour Eh < - 300 mV. Lors de la remontée de ces eaux anoxiques et généralement profondes à la surface la présence de l'oxygène de l'air provoque la précipitation du fer sous forme d'hydroxyde de fer de couleur rouge et du manganèse sous forme d'oxyde de manganèse de couleur noire.

### 17.7. RÉDUCTION DU CO<sub>2</sub> EN MÉTHANE: CH<sub>4</sub>

Ce couple peut se rencontrer dans les lacs et les eaux souterraines profonds :



Ce système seul fonctionne pour Eh < - 300 mV. La présence de CH<sub>4</sub> dans les forages profonds peut être décelée par la flamme non fuligineuse qu'il produit.

### 17.8. SÉQUENCE DES SYSTÈMES REDOX

Sur le tableau 17.2 on a représenté la séquence des couples redox que l'on rencontre habituellement :

*Tableau 17.2*

#### Séquence des systèmes redox dans une eau souterraine ou un lac profond

	Consommation de l'accepteur d'électrons	Processus	Produit final d'accumulation
1	O <sub>2</sub>	Réduction de O <sub>2</sub>	
2	NO <sub>3</sub>	Réduction de NO <sub>3</sub>	N <sub>2</sub>
3	SO <sub>4</sub>	Réduction de SO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> S
4		Méthanogénèse	CH <sub>4</sub>

Ce tableau appelle un certain nombre de commentaires :

- La mise en évidence de ces 4 principaux couples redox ne va pas tant résulter de la mesure du Eh mais plutôt de la diminution progressive dans des forages de plus en plus profonds ou dans les sédiments lacustres de l'oxygène, des nitrates, des sulfates et l'augmentation de l'hydrogène sulfuré et du méthane.

- Mais la réduction des sulfates ne s'accompagne pas nécessairement de la baisse de leur teneur. En effet si la matrice de l'aquifère est riche en gypse leur dissolution va maintenir leur concentration constante (§ 15).

- La présence de méthane ne traduit pas obligatoirement un phénomène de méthanogénèse dans l'eau de l'aquifère étudié. Il peut provenir d'un aquifère plus profond.

- On a toujours considéré que le donneur d'électrons était la matière organique. On peut envisager que ce rôle soit joué par exemple par de la pyrite ( $\text{FeS}_2$ ) :



- Dans ces processus complexes l'emploi de l'outil isotopique:  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ ,  $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$  s'avère d'un très grand intérêt car dans ces réactions ou  $\text{NO}_3 \gg \text{N}_2$ ,  $\text{SO}_4 \gg \text{SH}_2$  et  $\text{CO}_2 \gg \text{CH}_4$  le produit s'appauvrit toujours en isotope lourd ( $^{15}\text{N}$ ,  $^{34}\text{S}$ ,  $^{13}\text{C}$ ). Le réactif ( $\text{NO}_3$ ,  $\text{SO}_4$ ,  $\text{CO}_2$ ) s'enrichit, par simple bilan isotopique, en isotope lourd.

# 18

## BALANCE IONIQUE, DIAGRAMME DE PIPER ET MODELE DE MINERALISATION D'UNE EAU

Toute étude hydrochimique est basée sur une analyse. Prenons l'exemple de l'eau de la source de la Versoie à Thonon (tab.18.1).

Tableau 18.1

### Analyse des éléments majeurs de l'eau de la Versoie

Source de la Versoie à Thonon le 15/02/90					
Mesures sur le terrain		$t = 10,6 \pm 0,1 \text{ } ^\circ\text{C}$ $\text{pH} = 7,38 \pm 0,02$ alcalinité = $5,88 \pm 0,05 \text{ m. q.l}^{-1}$			
Eléments	mg.mmole <sup>-1</sup>	mg.l <sup>-1</sup>	mmole.l <sup>-1</sup>	még.l <sup>-1</sup>	Activité x 10 <sup>3</sup>
Ca <sup>2+</sup>	40,1	110,0	2,74	5,49	1,795
Mg <sup>2+</sup>	24,3	13,9	0,57	1,14	0,374
Na <sup>+</sup>	23,0	5,4	0,23	0,23	0,211
K <sup>+</sup>	39,1	1,2	0,03	0,03	0,028
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	61,0	358,8	5,88	5,88	5,288
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	96,1	16,0	0,17	0,33	0,109
Cl <sup>-</sup>	35,5	10,9	0,31	0,31	0,276
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	62,0	15,14	0,24	0,24	0,220

### 18.1. BALANCE IONIQUE

Le premier travail, indispensable, consiste à calculer la balance ionique afin de vérifier si l'analyse est acceptable.

- On transforme les concentrations exprimées en mg.l<sup>-1</sup> en concentrations molaires exprimées en millimoles.l<sup>-1</sup>. Exemple :

$$\text{Ca}^{2+} = 110 \text{ mg.l}^{-1} / 40,1 \text{ mg.m mole}^{-1} = 2,74 \text{ mmole.l}^{-1}$$

• Puis on effectue le produit de cette molarité par la charge de l'ion. On obtient des milliéquivalents par litre (még.l<sup>-1</sup>):

$$\text{Ca}^{2+} = 2,74 \text{ mmole.l}^{-1} \cdot 2 = 5,49 \text{ még.l}^{-1}$$

• Enfin en désignant par ( $\Sigma\text{C}^+$ ) la somme des cations en még.l<sup>-1</sup> et par ( $\Sigma\text{A}^-$ ) la somme des anions en még.l<sup>-1</sup> on calcule la balance ionique :

$$100 [(\Sigma^+) - (\Sigma\text{A}^-)] / [(\Sigma\text{C}^+) + (\Sigma\text{A}^-)] [\%]$$

Ce n'est rien d'autre que l'équation d'électroneutralité.

Si cette balance est supérieure à + 3 % ou inférieure à - 3 % on recherche soit un ion qui n'a pas été dosé, ou... une erreur analytique.

Pour la Versoie l'analyse est acceptable :

$$100 (6,89 - 6,76) / (6,89 + 6,76) = 1 \%$$

## 18.2. DIAGRAMME DE PIPER

La question qui se pose est alors de caractériser le type de cette eau. Généralement on le détermine par l'anion principal et le cation principal. Pour la Versoie il s'agit d'une eau bicarbonatée calcique.

Mais si l'on dispose de nombreuses analyses réalisées dans une région on a tout intérêt à définir un certain nombre de familles d'eaux en utilisant le diagramme trilinéaire de Piper. On part des teneurs exprimées en még.l<sup>-1</sup> et l'on calcule :

$$100 (\text{Ca}^{2+}) / (\Sigma\text{C}^+) = 100 (5,49 / 6,89) \approx 80 \%$$

$$100 (\text{Mg}^{2+}) / (\Sigma\text{C}^+) = 100 (1,14 / 6,89) \approx 17 \%$$

$$100 [(\text{Ca}^{2+}) + (\text{Mg}^{2+})] / (\Sigma\text{C}^+) = 100 [(5,49 + 1,14) / 6,89] \approx 96 \%$$

$$100 (\text{HCO}_3^-) / (\Sigma\text{A}^-) = 100 (5,88 / 6,76) \approx 87 \%$$

$$100 (\text{SO}_4^{2-}) / (\Sigma\text{A}^-) = 100 (0,33 / 6,76) \approx 5 \%$$

$$100 [(Cl^-) + (NO_3^-)] / (\Sigma A^-) = 100 [(0,31 + 0,24) / 6,76] \approx 8 \%$$

On porte alors les 3 points représentatifs sur le diagramme de Piper (fig.18.1). Attention aux teneurs en  $SO_4^{2-}$  et  $Mg^{2-}$  qui sont des horizontales et non des obliques.

On a donc une représentation qui permet de définir 9 grandes familles d'eaux et surtout, si le cadre hydrogéologique est connu, de mettre clairement en évidence l'évolution de la minéralisation.

### 18.3. MODÈLE DE MINÉRALISATION DE L'EAU

Une fois définis les éléments cardinaux de l'eau il est intéressant de rechercher quelles sont les dissolutions qui ont entraîné cette minéralisation. Le modèle simple proposé fait appel à la dissolution du  $CO_{2(g)}$  et de  $CaCO_{3(s)}$  (chapitre14), de  $SO_4Ca.2H_2O_{(s)}$  et  $NaCl_{(s)}$  (chapitre 15) et d'échanges avec les argiles. Il n'est pas tenu compte des apports comme le salage des routes, les pluviollessivats, les épandages d'engrais, ...

Les 5 étapes sont les suivantes. Nous prendrons comme exemple l'eau de la Versoie (tableau 18.1) .

- *Dissolution de l'halite (Hal)*:



Admettons que toute la concentration en  $Cl^-$  provienne de la dissolution de l'halite :

$$(Cl^-) = (Hal) \quad (18.2)$$

Versoie:  $(Hal) = 0,31 \text{ mmole.l}^{-1}$ .

- *Echange avec les argiles (Arg)* :

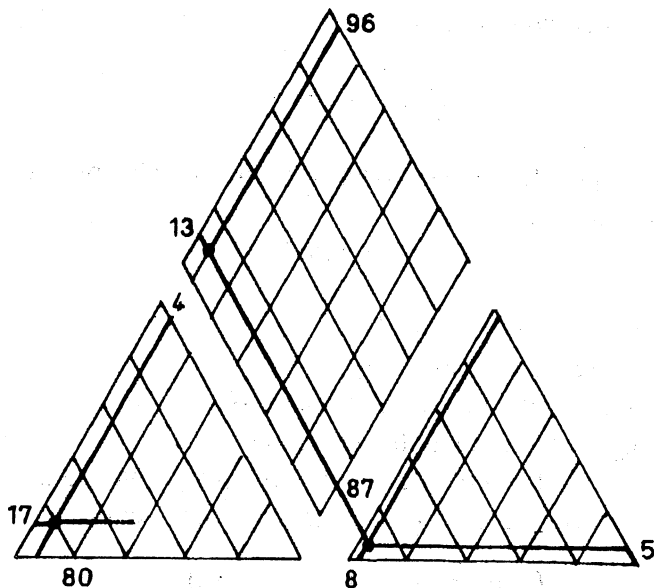
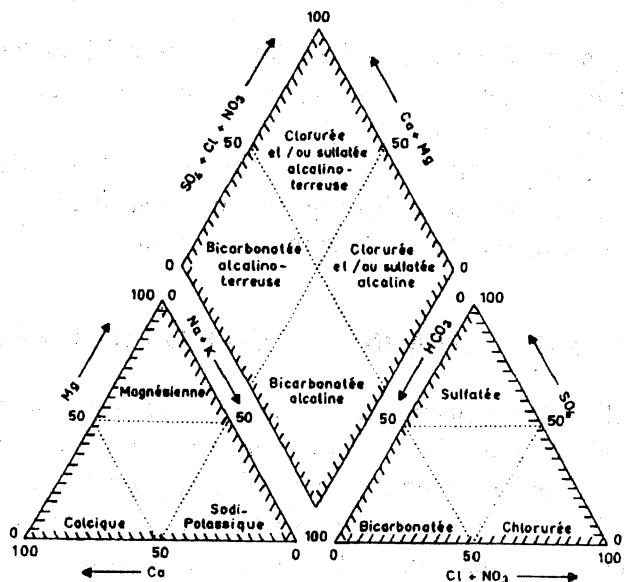
L'ensemble des colloïdes (argiles, composés humiques , ...) sont dotés de charges négatives susceptibles de retenir les cations sous une forme dite échangeable c'est-à-dire pouvant être remplacée par d'autres cations.

Ecrivons que  $(Na^+)$  et  $(K^+)$  proviennent de l'halite et des argiles :

$$(Na^+) + (K^+) = (Hal) + (Arg) \quad (18.3)$$

$$\text{Versoie : } 0,23 + 0,03 = 0,31 + (Arg) \quad (18.4)$$

$$(Arg) = - 0,05 \text{ mmole.l}^{-1}$$

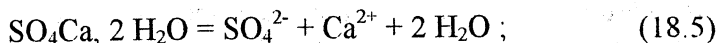


**Fig. 18.1.** En haut: les familles d'eaux telles qu'elles peuvent être distinguées par le diagramme trilineaire de Piper. En bas : application à l'eau de Thonon.

Les argiles de l'aquifère de la Versoie ont donc retenu 0,05 mmole.l<sup>-1</sup> d'alcalins.

• *Dissolution du gypse (Gyp):*

On admet que la teneur en SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> provient du gypse:



$$(\text{SO}_4^{2-}) = (\text{Gyp}). \quad (18.6)$$

Versoie : (Gyp) = 0,17 mmole.l<sup>-1</sup>.

• *Dissolution des carbonates (Car):*

Les teneurs en Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> proviennent de la dissolution des carbonates (8), du gypse (17) et d'échanges avec les argiles.

$$(\text{Ca}^{2+}) + (\text{Mg}^{2+}) = (\text{Car}) + (\text{Gyp}) - 0,5(\text{Arg}) \quad (18.7)$$

On notera que l'équilibre des charges est bien respecté lors des échanges avec les argiles :

$$(\text{Arg} - \text{Na}^+) + 0,5 \text{Ca}^{2+} \ll (\text{Arg} - \text{Ca}^{2+}) + \text{Na}^+, \text{ donc:}$$

$$\text{Versoie: } (2,74) + (0,57) = (\text{Carb}) + (0,17) - (-0,5/2).$$

$$(\text{Carb}) = 3,115 \text{ mmoles.l}^{-1}.$$

• *Dissolution du CO<sub>2</sub>:*

Le CMTD provient de la dissolution du CO<sub>2</sub> et des carbonates

$$(\text{CMTD}) = (\text{CO}_2) + (\text{Carb}). \quad (18.8)$$

$$(\text{CMTD}) \approx (\text{ALC}) (10^{\text{pK}_1 - \text{pH}} + 1) \quad (18.9)$$

$$\text{Versoie: } 6,57 = (\text{CO}_2) + 3,115$$

$$(\text{CO}_2) = 3,455 \text{ mmoles.l}^{-1}.$$



• Vérification: (Carb) et (Gyp) ont fourni  $3,115 + 0,17 = 3,285$  mmole.l<sup>-1</sup> de Ca<sup>2+</sup> et Mg<sup>2+</sup>. Or l'eau de la Versoie en contient: 3,310.

La différence provient du fait que les argiles en ont relâché:  $3,310 - 3,285 = 0,025$  mmole.l<sup>-1</sup> et ont fixé, en échange, 0,050 mmole.l<sup>-1</sup> d'alcalins. Ce qui correspond très exactement au déficit entre la dissolution de l'halite (0,31) et la teneur mesurée en alcalins (0,23 + 0,03).

Donc la minéralisation d'1 litre d'eau de la Versoie résulte, suivant ce modèle, de la dissolution de :

3,455 mmole de CO<sub>2</sub> ;

3,115 mmole de carbonates ;

0,310 mmole d'halite ;

0,170 mmole de gypse ;

0,005 mmole d'alcalins fixés par les argiles .

Maintenant rien ne vous empêche de réaliser les mêmes traitements en partant de la composition chimique portée sur l'étiquette de votre eau minérale favorite...

## POUR EN SAVOIR PLUS

Le livre de référence en hydrologie isotopique est constitué par les 3 volumes de : Fritz P., Fontes J.C., Eds : *Handbook of Environmental Isotope Geochemistry*, Elsevier, vol. 1 : *The Terrestrial Environment A*, 1980 (545 p.), vol. 2 : *The Terrestrial Environment B*, 1986 (557 p.), vol. 3 : *The Marine Environment A*, 1989 (425 p.).

Pour des études de cas pratiques on consultera les mémoires des colloques d'hydrologie isotopique organisés tous les 4 ans par l'Agence Internationale de l'Energie Atomique (AIEA) à Vienne en Autriche.

- Le livre de référence pour la chimie des eaux : Stumm W., Morgan J.J., 1981, *Aquatic chemistry*, seconde édition, Ed. Wiley, 780 p.

- Concernant les techniques d'analyses des eaux naturelles, résiduaire, de l'eau de mer, ... : Rodier J., 1984, *L'analyse de l'eau*, septième édition, Ed. Dunod, 1365 p.

- Pour les questions concernant le traitement des eaux de consommation, les eaux industrielles, les effluents, ... , Degremont, *Mémento technique de l'eau*, 1989, neuvième édition, Ed. Lavoisier, 2 tomes, 1459 p.

## ANNEXES

### ISOTOPES STABLES

• **Etalons internationaux:**

<b>SMOW</b> Standard Mean Ocean Water	$\frac{^{18}\text{O}}{^{16}\text{O}}$ (2005,20 ± 0,45)10 <sup>-6</sup> <b>D/H</b> (155,76 ± 0,05)10 <sup>-6</sup>
<b>PDB</b> Bélemnite de la couche Peedee de Caroline du Sud	$\frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}}$ 1123,72.10 <sup>-5</sup>
$\text{N}_2$ Azote de l'air	$\frac{^{15}\text{N}}{^{14}\text{N}}$ (0,3663 ± 0,0004).10 <sup>-2</sup>
<b>CD</b> Troïlite de la météorite de Canon Diablo	$\frac{^{34}\text{S}}{^{32}\text{S}}$ 4,22.10 <sup>-2</sup>

• **Fractionnement ( $\alpha$ ) et enrichissement ( $\epsilon$ )** entre un produit  $P$  et un réactif ( $R$ ) dans la réaction :

Réactif  $R$  » produit  $P$  ;

$$\alpha_{P/R} = R_P/R_R;$$

$R$  = Isotope lourd/Isotope léger .

En notation  $\delta$  où  $R_S$  est le rapport isotopique de l'étalon :

$$\delta_p = [(R_P/R_S) - 1]10^3$$

$$\delta_p/10^3 = (R_P/R_S) - 1$$

et

$$\delta_p/10^3 = (R_P/R_S) - 1, \text{ d'où:}$$

$$R_P/R_S = (\delta_p/10^3) + 1$$

$$R_R/R_S = (\delta_R/10^3) + 1, \text{ donc :}$$

$$\alpha_{P/R} = [(\delta_P/10^3) + 1]/[(\delta_R/10^3) + 1].$$

Comme  $\delta_R/10^3$  est petit devant 1 :

$$1/[(\delta_R/10^3) + 1] \approx 1 - \delta_R/10^3, \text{ donc :}$$

$$\alpha_{P/R} \approx [(\delta_P/10^3) + 1] \cdot [1 - (\delta_R/10^3)]$$

$$\alpha_{P/R} \approx (\delta_P/10^3) + 1 - (\delta_R/10^3)$$

$$\delta_P - \delta_R \approx (\alpha_{P/R} - 1)10^3 \approx \epsilon_{P/R} \approx 10^3 \text{ Ln}\alpha_{P/R}.$$

Cet enrichissement  $\epsilon$  est parfois écrit sous la forme de  $10^3 \text{ Ln}\alpha$ . En effet comme  $\alpha \approx 1$ , on a  $\text{Ln}\alpha \approx \alpha - 1$ .

• **Thermodépendance du fractionnement:**  
Entre l'eau et sa vapeur (Majoube, 1971) :

$$10^3 \text{ Ln}\alpha^{18} = 1,137 \cdot 10^6/T^2 - 0,4156 \cdot 10^3/T - 2,0667$$

$$10^3 \text{ Ln}\alpha^D = 24,884 \cdot 10^6/T^2 - 76,248 \cdot 10^3/T + 52,612.$$

La température T est en °K ( $T = 273,15 + t$  en °C) et Ln est le logarithme népérien. Il s'agit ici de  $\alpha_{L/V}$ .

Pour le carbone-13 (Mook, 1980) :

$$\delta^{13}\text{CO}_{2(g)} - \delta^{13}\text{HCO}_3^-(\text{aq}) = -9,48 \cdot 10^3/T + 23,89\text{‰}$$

et d'après Turner (1982) à 25 °C :

$$\delta^{13}\text{H}_2\text{CO}_{3(\text{aq})} - \delta^{13}\text{CO}_{2(g)} = 0,17 \pm 0,3\text{‰}$$

$$\delta^{13}\text{CO}_3^{2-}(\text{aq}) - \delta^{13}\text{CO}_{2(g)} = 6,49 \pm 0,3\text{‰}$$

$$\delta^{13}\text{HCO}_3^-(\text{aq}) - \delta^{13}\text{CO}_{2(g)} = 8,34 \pm 0,3\text{‰}$$

$$\delta^{13}\text{CaCO}_{3(s)} - \delta^{13}\text{CO}_{2(g)} = 9,1 \pm 0,5\text{‰}$$

## ISOTOPES RADIOACTIFS

	Période en années	Vie moyenne en années	Unités
${}^3_1\text{H}$	$12,43 \pm 0,05$	18	$1 \text{ UT} = 1 \text{ TR} = {}^3\text{H}/{}^1\text{H} = 10^{-18} = 0,118 \text{ Bq.l}^{-1}$
${}^{14}_6\text{C}$	$5730 \pm 40$	8267	$100 \text{ pcm} = 13,56 \pm 0,07 \text{ dpm.g}^{-1} \text{ de C} = 0,226 \text{ Bq.g}^{-1} \text{ de C}$

Le nombre de désintégrations  $dn$ , d'un élément radioactif, pendant le temps  $dt$  est proportionnel au nombre d'atomes radioactifs  $n_t$  présents à l'instant  $t$  :

$$dn/dt = -kn_t,$$

où  $k$  est la constante radioactive. C'est un coefficient de proportionnalité. On tire en séparant les variables :

$$dn/n_t = -kdt \text{ et intégrons :}$$

$$n_t = n_o \exp(-kt), \text{ avec exp pour exponentielle}$$

où  $n_o$  est le nombre d'atomes radioactifs présents à  $t = 0$ .

$$\text{Ln}(n_o/n_t) = kt$$

avec Ln pour logarithme népérien.

$$t = (1/k) \text{Ln}(n_o/n_t).$$

La période  $T$  est le temps nécessaire pour que  $n_t = n_o/2$  :

$$n_o/2 = n_o \exp(-kT)$$

$$1/2 = \exp(-kT)$$

$$\text{Ln}(1/2) = -kT \text{ et } \text{Ln} 2 = kT$$

$$k = \text{Ln} 2/T [\text{an}^{-1}].$$

Prenons l'inverse de  $k$ , c'est la vie moyenne  $\sigma$  du radioélément :

$$\sigma = 1/k = T/\text{Ln } 2 \text{ [années]} .$$

On ne confondra donc pas période  $T$  et vie moyenne  $\sigma$ .

Pour le  $^{14}\text{C}$  l'activité originelle  $A_o$  sera le nombre de désintégrations  $n_o$  du CMTD au moment de l'infiltration et l'activité résiduelle  $A_t$  sera le nombre de désintégration  $n_t$  du CMTD au moment du prélèvement:

$$\text{Pour le } ^{14}\text{C} : t = 8267 \cdot \text{Ln} (A_o/A_t) \text{ [années]}$$

$$\text{Pour le } ^3\text{H} : C_t = C_o \cdot \exp(-t/18) .$$

Risquons une image de cette loi de la décroissance radioactive. Un pneu se dégonfle. Au début il y a beaucoup d'air encore présent et le sifflement ( $dn/dt$ ) est fort. Il s'atténue au fur et à mesure que la quantité d'air ( $n_t$ ) diminue. Le coefficient  $k$  est proportionnel à l'importance de l'orifice par lequel l'air s'échappe.

Cette loi peut s'appliquer au tarissement d'une rivière après une crue (loi de Maillet, fig. 3.10). Portons en abscisse le temps en heures et en ordonnée logarithmique le débit. On peut mettre en évidence de 9 h à 12 h le ruissellement direct, puis de 12 h à 16 h le ruissellement hypodermique et enfin le tarissement proprement dit jusqu'à 32 h. La pente de ces 3 segments de droite, le coefficient  $k$ , représente les taux de vidange, de plus en plus petits des 3 réservoirs considérés.

Nous avons aussi utilisé cette loi très générale dans les phénomènes naturels connue aussi sous le nom de cinétique d'ordre 1 pour le temps de séjour des eaux dans le Léman en écrivant :

$$n_o - n_t = n_o - n_o \exp -(t/\sigma)$$

$$f = (n_o - n_t)/n_o = 1 - \exp-(t/\sigma)$$

où  $f$  est la fraction de l'eau dont l'âge est égal ou inférieur à  $t$ .

## DISTILLATION DE RAYLEIGH

Dans une réaction isotopique  $R \gg P$  telle que les produits  $P$  sont immédiatement isolés des réactifs  $R$ . Ce peut être par exemple les gouttes de pluie qui quittent un nuage (§ 3.1) ou bien un plan d'eau en cours d'évaporation (§ 3.7), ou bien la dénitrification (§ 5).

Ecrivons que les vitesses de réaction  $dn/dt$  sont proportionnelles à la quantité de réactif  $n$  :

$$dn = -kndt \text{ pour l'isotope abondant et léger ;}$$

$$dn' = -k'n'dt \text{ pour l'isotope rare et lourd ;}$$

$$dn'/dn = (k'/k)(n'/n)$$

$k'/k$  n'est autre que le fractionnement isotopique  $\alpha$  :

$$dn'/dn = \alpha n'/n$$

$$dn'/n' = \alpha dn/n$$

$$\text{Ln}(n'/n'_0) = \alpha \text{Ln}(n/n_0)$$

$$n'/n'_0 = (n/n_0)^\alpha$$

Divisons par  $n/n_0$  (c'est l'astuce) :

$$(n'/n)/(n'_0/n_0) = (n/n_0)^{\alpha-1}$$

Posons  $f = n/n_0$ , fraction restante :

$$(n'/n)/(n'_0/n_0) = f^{\alpha-1}$$

Passons en notation  $\delta$  (sans tenir compte du facteur 1000),

$$\delta = (R_E/R_S) - 1 ;$$

$$(\delta + 1)/(\delta_0 + 1) = f^{\alpha-1} ;$$

$$\text{Ln}(\delta + 1)/(\delta_0 + 1) = (\alpha - 1) \text{Ln} f ;$$

$$\text{Ln}(\delta + 1) - \text{Ln}(\delta_0 + 1) = (\alpha - 1) \text{Ln} f .$$

Comme  $\text{Ln}(1+x) \approx x - x^2/2 + x^3/3 - \dots$

$$\delta - \delta_o = (\alpha - 1)10^3 \text{ Ln } f.$$

On a remis le facteur  $10^3$ , soit :

$$\delta - \delta_o \approx \varepsilon \text{ Ln } f,$$

où  $\varepsilon_{P/R}$  est l'enrichissement entre le produit et le réactif :

$$\delta_R \approx \delta_{R_0} + \varepsilon \text{ Ln } f [\text{‰}];$$

$$\delta_P \approx \delta_R + \varepsilon [\text{‰}].$$

Si maintenant le produit reste dans le milieu on écrit un classique bilan :

$$f\delta_R + (1 - f)\delta_P = \delta_{R_0};$$

$$\delta_P = (\delta_{R_0} - f\delta_R)/(1 - f).$$

Comme  $\delta_R = \delta_{R_0} + \varepsilon \text{ Ln } f [\text{‰}]$  :

$$\delta_P = (\delta_{R_0} - f\delta_{R_0} - \varepsilon f \text{ Ln } f)/(1 - f)$$

$$\delta_P = \delta_{R_0} - (\varepsilon f \text{ Ln } f)/(1 - f) [\text{‰}].$$



**Format : 16 / 70 × 100**  
**Nr. plan : 9895. Coli tipar : 8**  
**B.T. 28. I. 1997**

Tiparul executat la  
Imprimeria „ARDEALUL” Cluj  
Comanda nr. 60600

Programme: TEMPUS "Gestion et Protection de la Ressou

Liste des publications:

- |                    |   |
|--------------------|---|
| Ph. ACKERER        | — Identification des parametres e<br>par approche inverse           |
| Gh. BREZEANU       | — Hidrobiologie generală  |
| AI. CONSTANTINESCU | — Supravegherea construcțiilor h                                    |
| Gh. CREȚU          | — Gospodărirea apelor   |
| AI. DASSARGUES     | — Prévention, rémédiation et étud<br>dans des nappes aquifères allu |
| I. DAVID           | — Modele matematice ale curgerii                                    |
| I. DAVID           | — Modele matematice de transpor<br>în acvifere                      |
| C. DINU            | — Geologia formațiunilor acvifere                                   |
| R. DROBOT          | — Metode de optimizare numerică                                     |
| R. DROBOT,         | — Gospodărirea apelor subterane                                     |
| M. ALBU            |   |
| R. DROBOT,         | — Hidrologie - Aplicații  |
| P. ȘERBAN          |   |
| I. GIURMA          | — Colmatarea lacurilor de acumul                                    |
| I. HAIDU           | — Analiza seriilor de timp  |
| P. HUBERT          | — Eaupuscule  |
| F. LEHRANN,        | — WAMOS 1D: Water Movement in                                       |
| Ph. ACKERER        | Model description and User's G                                      |
| M. MANOLIU,        | — Noțiuni de dreptul mediului înc                                   |
| C. IONESCU         |   |
| M. MOREL,          | — Collecte et traitement des donn                                   |
| V. AI. STĂNESCU    |   |
| Ph. OLIVE          | — Introduction à la géochimie des                                   |
| R. POPA,           | — Hidrodinamica și biochimia râu                                    |
| M. MIHĂILESCU      |   |
| M. ȘELĂRESCU,      | — Ingineria apelor subterane  |
| D. STEMATIU,       |   |
| R. DROBOT          |   |
| A. VARDUCA         | — Hidrochimie   |
| A. VARDUCA         | — Monitoring și protecția calității                                 |