



Les techniques isotopiques : *application aux eaux minérales*

Note technique n° 7

Août 1996

**DIVISION NATIONALE DES EAUX
MINERALES ET THERMALES**

**BUREAU DE RECHERCHES
GEOLOGIQUES ET MINIERES**

R E S U M E

L'étude de la répartition des isotopes stables ou radioactifs de l'eau et des espèces qui y sont dissoutes, apporte des informations concernant l'origine de l'eau minérale, ou des éléments dissous, la durée du transit souterrain de cette eau (son âge) et permet dans certains cas de caractériser des processus dits secondaires, mais qui peuvent parfois contribuer de façon importante à l'originalité du faciès de cette eau.

Les méthodes d'application les plus courantes font appel au deutérium, à l'oxygène 18 et au tritium de la molécule d'eau, ainsi qu'aux isotopes du carbone des carbonates dissous.

Les autres méthodes sont relativement lourdes et ne sont mises en œuvre que dans des cas bien précis.

S O M M A I R E

1. GENERALITES.....	1
1.1 Les isotopes de la molécule de l'eau.....	1
1.2 Les isotopes des espèces dissoutes	3
1.3 Application de ces méthodes aux eaux minérales	3
2. UTILISATION DES ISOTOPES DE LA MOLECULE DE L'EAU	4
2.1 Origine météorique des eaux minérales.....	4
2.2 Localisation de la zone d'alimentation	4
2.3 Le problème de l'effet paléoclimatique.....	5
2.4 Vérification des échanges avec l'encaissant.....	5
2.5 Datation de l'eau minérale par le tritium.....	6
2.6 Mise en évidence de mélanges à l'émergence	7
3. UTILISATION DES ISOTOPES DES ESPECES DISSOUTES.....	7
3.1 Origine du carbone minéral dissous.....	7
3.2 La datation de l'eau minérale par le carbone 14.....	9
3.3 Origine du soufre et activité bactérienne	10
3.4 La datation par le chlore 36	11
4. CONCLUSION.....	11
BIBLIOGRAPHIE.....	12

1 - GENERALITES

Toutes les méthodes dont il va être question ne sont ni plus ni moins que des méthodes de traçage par les isotopes du milieu naturel, donc par des isotopes dont les variations de teneurs dans les eaux naturelles sont (en principe) indépendantes de l'intervention humaine.

On distingue ainsi :

1.1 LES ISOTOPES DE LA MOLÉCULE D'EAU

Parmi ceux-ci :

- l'oxygène 18 (^{18}O)
- le deutérium (^2H)
- et le tritium (^3H)

sont particulièrement utiles.

Élément	Isotope	Abondance naturelle moyenne %	Propriétés
Hydrogène	^1H	99,985	stable
	$^2\text{H} = \text{D}$ (Deutérium)	0,015	stable
	$^3\text{H} = \text{T}$ (Tritium)	10^{-18}	radioactif (période T = 12,43 ans)
Oxygène	^{16}O	99,76	stable
	^{17}O	0,04	stable
	^{18}O	0,20	stable

Tableau 1 : Isotopes du milieu de l'oxygène et de l'hydrogène : traceurs intimes de la molécule de l'eau.

Les deux premiers sont stables et présents en concentration significative ; l'atome de tritium, lui, est rarissime à l'état naturel (cf tableau 1) ; il est produit naturellement dans la haute atmosphère par bombardement cosmique des atomes d'azote ($^{14}\text{N} + ^1_0\text{n} \rightarrow ^{12}\text{C} + ^3_1\text{H}$).

Depuis 1952 (premier essai nucléaire d'Eniwetok), du tritium d'origine artificielle a envahi la stratosphère, puis l'atmosphère et contribué à "ensemencer" les précipitations ; on en retrouve la trace dans les eaux souterraines.

NOTA : La tropopause, barrière qui sépare la stratosphère de l'atmosphère, présente au cours de l'année des discontinuités qui facilitent le "délestage" du tritium hors du réservoir stratosphérique vers l'atmosphère et donc vers les eaux.

Ces discontinuités se présentent de façon saisonnière. Le délestage est donc maximal au printemps et en été (pic de printemps qui correspond à 3 fois la teneur moyenne pondérée de l'année), et minimal en hiver ("vallée" d'hiver qui correspond à la moitié de cette même teneur).

Depuis l'accord sur l'arrêt des essais nucléaires aériens (après les essais de 1962/1963), le réservoir stratosphérique a commencé à s'épuiser en tritium artificiel (Fig. 1). Cependant, le taux moyen de délestage, très élevé entre 1963 et 1970 (chute de moitié des teneurs tous les 15 mois environ), s'est ralenti par la suite, sous l'effet notamment de bouffées actives relâchées par les réacteurs nucléaires de plus en plus nombreux dans les zones industrialisées. Les activités dues au tritium artificiel ont été et, tout en s'amenuisant, sont bien souvent encore supérieures aux teneurs naturelles en tous points du globe.

Dosage du tritium

Rarissime, le tritium est heureusement instable (période 12,43 ans) et émetteur β (selon la réaction ${}^3\text{H} \rightarrow {}^3\text{He} + \beta^-$).

Cette radioactivité β , bien que faible (énergie maximale 18,1 KeV) est cependant détectable par spectrométrie à scintillation après préparation particulière des échantillons.

Les concentrations sont exprimées en unité tritium (UT), qui exprime le rapport ${}^3\text{H}/{}^1\text{H}$:

Par définition 1UT = activité d'une eau qui contient 1 atome de ${}^3\text{H}$ pour 10^{18} atome de ${}^1\text{H}$.

Cela représente pour 1 litre d'eau dont la concentration est 1UT, une radioactivité de 0,118 Becquerel.

Dosage du deutérium et de l'oxygène 18

Il se fait par spectrométrie de masse : on quantifie, les variations relatives des teneurs de ces isotopes par rapport à un échantillon étalon.

Dans le cas des eaux, l'étalon est constitué par le SMOW (Standard Mean Ocean Water), représentatif de la totalité de l'hydrosphère.

Les résultats sont exprimés en unité δ ou "part" pour mille :

$$\delta = \frac{R \text{ échantillon} - R \text{ étalon}}{R \text{ étalon}} \times 1000 \quad \text{avec} \quad R = \frac{{}^{18}\text{O}}{{}^{16}\text{O}} \text{ ou } \frac{{}^2\text{H}}{{}^1\text{H}}$$

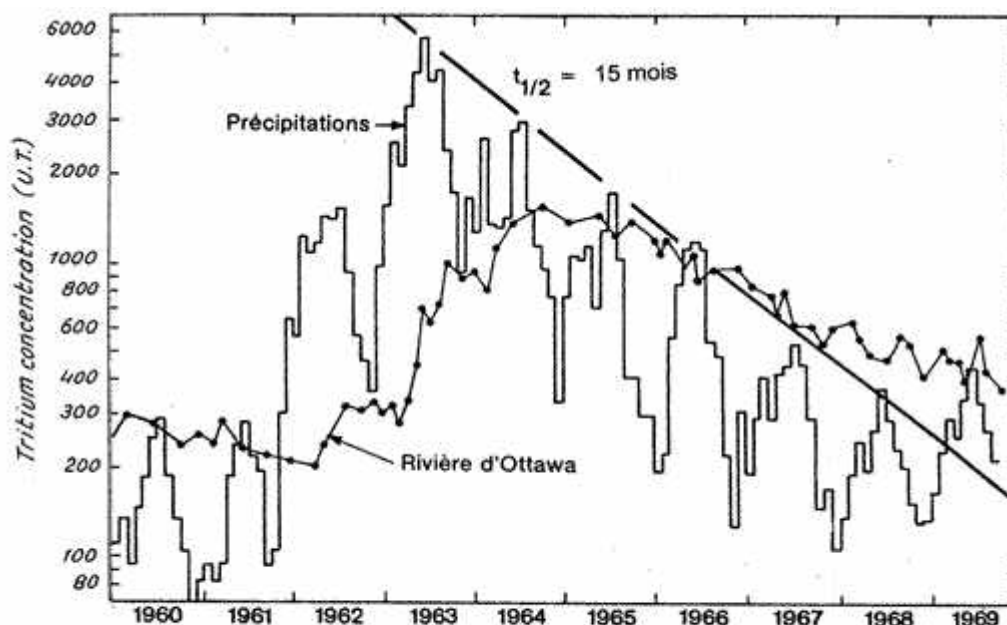


Fig. 1 - Evolution des teneurs en tritium des précipitations et des eaux de surface à Ottawa

1.2 LES ISOTOPES DES ESPÈCES DISSOUTES

Ce sont principalement les isotopes du carbone, du soufre, de l'azote et du chlore.

Les méthodes d'analyse mises en œuvre sont celles déjà citées.

Élément	Isotope	Abondance naturelle moyenne %	Propriétés
Carbone	¹² C	98,89	stable
	¹³ C	1,11	stable
	¹⁴ C	10 ⁻¹⁰	radioactif (T=5730 ans)
Soufre	³² S	95,01	stable
	³³ S	0,75	stable
	³⁴ S	4,22	stable
	³⁶ S	0,02	stable
Azote	¹⁴ N	99,634	stable
	¹⁵ N	0,366	stable
Chlore	³⁵ Cl	75,53	stable
	³⁶ Cl		radioactif (T=3,04 10 ⁵ ans)
	³⁷ Cl	24,47	stable

1.3 APPLICATIONS DE CES MÉTHODES AUX EAUX MINÉRALES

Le tableau ci-dessous en résume l'essentiel.

Outil	Applications
¹⁸ O et ² H de l'eau	nature et origine de l'eau température du réservoir altitude de l'aire d'alimentation mise en évidence de mélanges circuit hydrodynamique
³⁴ S et ¹⁸ O des sulfates	nature du soufre et origine mise en évidence de mécanismes bactériens thermométrie isotopique oxydo-réduction du système
¹³ C du CITD *	origine et nature des composés carbonés mise en évidence de processus diagénétiques
¹⁴ C du CITD *	datation des eaux jusqu'à 45 000 ans estimation des vitesses de circulation dans un aquifère
³ H de l'eau	indicateur de temps de transit ³ H>1 UT indique un apport post 1952 dans le système degré de vulnérabilité d'une nappe
³⁶ Cl de l'eau	Datation de l'eau (en théorie) jusqu'à 3,10 ⁶ ans, âge du chlorure dissous

* CITD : Carbone Inorganique Total Dissous

2. UTILISATION DES ISOTOPES DE LA MOLECULE D'EAU

2.1 - ORIGINE MÉTÉORIQUE DES EAUX MINÉRALES

NB : Dans la suite de cette note, de larges emprunts ont été faits à l'article de B. BLAVOUX (La Houille Blanche n° 2/3 - 1995).

"En considérant leurs teneurs en oxygène 18 et deutérium, on peut affirmer que toutes les eaux minérales françaises ont une origine météorique."

- Tout d'abord parce que les eaux minérales à l'émergence présentent des teneurs en ^{18}O et ^2H toujours assez proches à la fois de la composition des eaux météoriques locales et de celle des sources banales de leur environnement. Le fait que les teneurs isotopiques des sources minérales suivent la variabilité régionale des pluies est un argument déterminant.
- Ensuite parce que toutes les eaux analysées se situent dans un diagramme $\delta^{18}\text{O}$ - δD , sur la droite des eaux météoriques définie par Craig de pente sensiblement égale à 8 et d'ordonnée à l'origine ou excès en deutérium compris entre 10 et 14 (Fig. 2).

Par exemple, sur la figure 3 où ont été reportées les teneurs de sources thermominérales du Sud-Est de la France, les points représentatifs sont tous très proches de la droite météorique et ce, dans un domaine très large de variations depuis des valeurs très négatives ($\delta\text{D} = 100 \lambda$ et $\delta^{18}\text{O} = 13,8 \lambda$) pour des sources situées dans les Alpes comme Monétier-les-Bains ou la Liche des Chamois comportant des zones de recharge à l'altitude moyenne de 2300 m jusqu'à des valeurs plus fortes de $\delta\text{D} = 40 \lambda$ et $\delta^{18}\text{O} = 7 \lambda$, à Jaujac en Ardèche avec zone d'alimentation à l'altitude de 450 m.

Si les eaux minérales étaient juvéniles, elles présenteraient des teneurs isotopiques sans doute homogènes et de toute façon très différentes de celles observées puisque l'on situe les concentrations de l'eau juvénile dans l'intervalle +5 à +9 λ en ^{18}O et -80 à -40 λ en ^2H .

2.2 LOCALISATION DE LA ZONE D'ALIMENTATION

On concevra facilement, mais la théorie le prévoit et l'expérience le confirme, que les molécules "lourdes" sont moins volatiles que les espèces légères. Lors des changements de phase (condensation, évaporation) qui gouvernent les cycles de l'eau, les isotopes lourds se trouvent concentrés dans les phases condensées (eau, neige, glace). Les épisodes de condensations sont essentiellement liés aux refroidissements ; on peut donc s'attendre à la thermodépendance des compositions isotopiques de l'eau de condensation. A saturation, chaque abaissement de température entraîne une condensation partielle qui appauvrit le réservoir en isotopes lourds. A fraction condensée égale, toute nouvelle précipitation engendrée par un refroidissement montrera une concentration plus faible en oxygène 18 et en deutérium. Les teneurs isotopiques des eaux de pluie vont donc varier en fonction de l'altitude.

Il en résulte la possibilité de déterminer l'altitude moyenne de l'aire d'alimentation d'une source minérale en situant sa teneur isotopique moyenne sur une droite régionale isotope stable-altitude. Cette droite est construite à partir des teneurs des pluies ou de préférence de sources aux bassins versants bien connus sélectionnées à différentes altitudes.

Les techniques isotopiques :
application aux eaux minérales

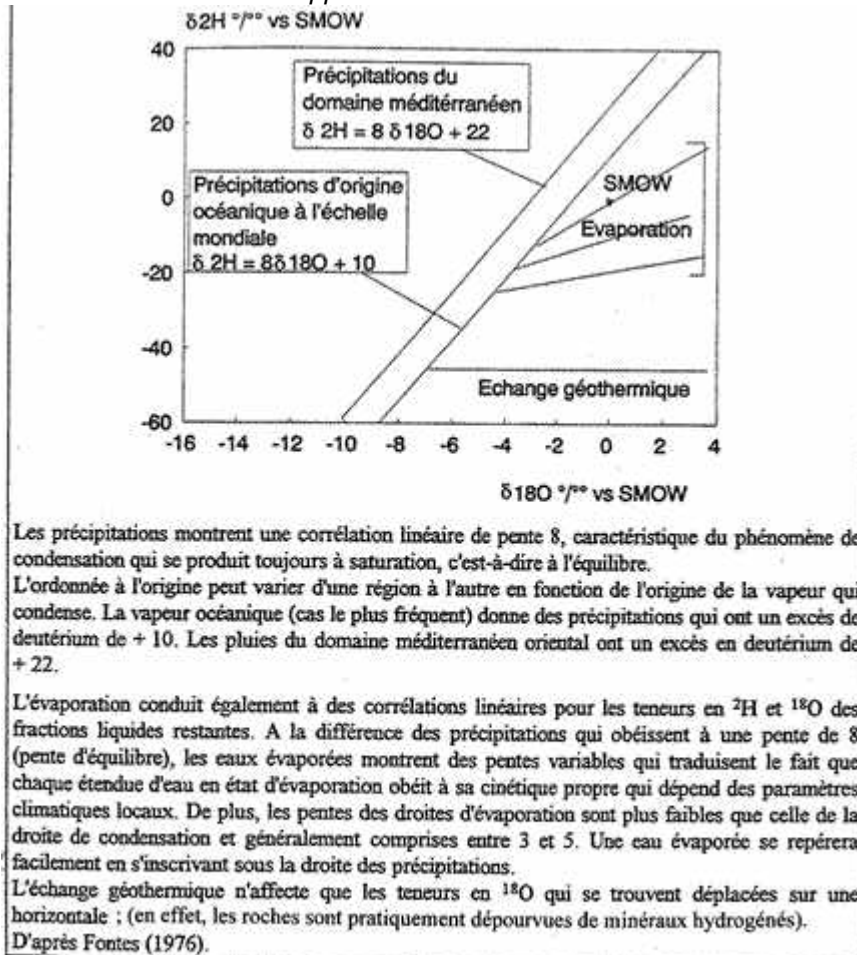


Fig. 2 : Résumé des modalités de traçage par les isotopes stables de la molécule d'eau

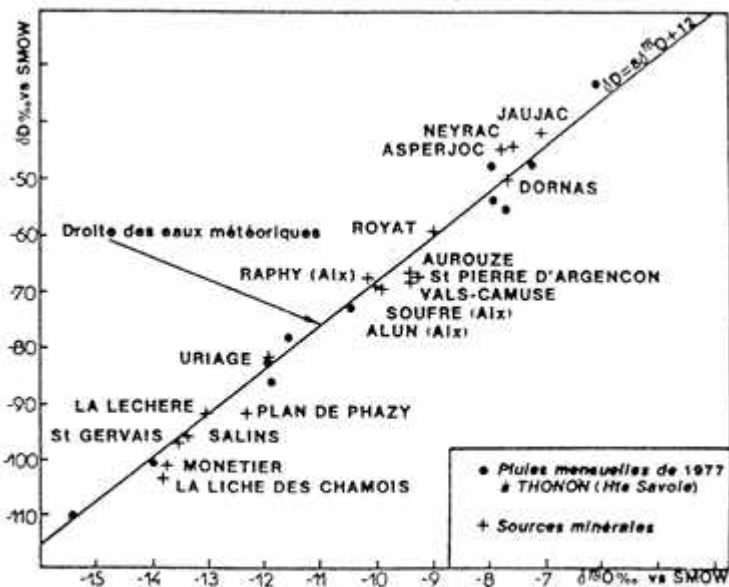


Fig. 3 - Variations des compositions isotopiques en Oxygène 18 et en Deutérium des sources minérales du Sud-Est de la France

*Les techniques isotopiques :
application aux eaux minérales*

Une des premières applications de ce type a été la localisation, sur le plateau de Gavot à 850 m d'altitude, de la zone d'alimentation des eaux minérales d'Evian à partir d'une étude fine de la variation des teneurs en ^{18}O des précipitations sur la rive sud du Léman.

A partir des teneurs en ^{18}O des sources échantillonnées à différentes altitudes sur le massif du Sancy (figure 4), les altitudes respectives de 1500 m pour l'impluvium des sources minérales du Mont-Dore et de 1200 m pour celles de la Bourboule ont été déterminées ce qui est compatible avec les structures géologiques de cette région volcanique.

Dans ce cas les gradients sont faibles, de l'ordre de $-0,16 \lambda$ en ^{18}O par 100 m d'élévation, valeur comparable à celle de $-0,15 \lambda$ trouvée entre 1200 et 2000 m dans les Pyrénées Orientales probablement parce qu'une grande partie de la recharge provient de la neige et que l'effet d'altitude et de température sur la neige est négligeable. Ailleurs, ils sont généralement voisins de $0,22 \lambda$ mais cette variabilité des gradients de $0,15$ à $0,30 \lambda$ impose d'établir au cas par cas la droite de variation locale si l'on veut obtenir une bonne précision sur l'altitude de la zone d'alimentation du circuit hydrominéral.

2.3 LE PROBLÈME DE L'EFFET PALÉOCLIMATIQUE

La localisation de la zone d'alimentation doit être abordée avec circonspection si l'on estime avoir affaire à des eaux très vieilles. Il est possible en effet que des eaux minérales infiltrées lors d'une période plus froide que l'actuelle, comme la dernière période glaciaire, enregistrent un appauvrissement de leurs teneurs en isotopes lourds du à la baisse générale des températures, effet paléoclimatique qui se surajoute au seul effet de l'altitude.

Des études géochimiques, isotopiques et des datations menées sur des aquifères captifs des grands bassins sédimentaires français ont révélé la réalité de cet effet paléoclimatique; c'est ainsi que les sources minérales chaudes d'Eugénie-les-Bains et de Barbotan qui sont des exutoires de l'aquifère des sables sous-molassiques de l'Eocène du Bassin d'Aquitaine sont appauvries de $1,5 \lambda$ en ^{18}O par rapport aux eaux actuelles qui s'infiltrent sur la zone d'alimentation constituée par leur affleurement. Il en est de même de l'eau du forage de Nancy thermal exploitée depuis l'aquifère des grès du Trias inférieur lorrain et appauvrie de $1,5 \lambda$ en ^{18}O par rapport aux infiltrations actuelles sur leur affleurement dans le massif vosgien.

2.4 VÉRIFICATION DES ÉCHANGES AVEC L'ENCAISSANT

On doit envisager la possibilité qu'ont les eaux météoriques infiltrées très profondément et portées à des températures élevées d'échanger l'oxygène 18 de la molécule d'eau avec celui des silicates ou carbonates constituant le réservoir. Mais dans ce cas, le point représentatif de l'eau minérale sur un diagramme ^{18}O - ^2H ne se situe plus sur la droite des eaux météoriques mais en dessous (cf Fig. 2 : échange géothermique) puisqu'il y a eu enrichissement en ^{18}O au contact de la roche dont les teneurs sont fortes ($+5$ à $+10 \lambda$ en ^{18}O) sans que les teneurs en ^2H n'en soient affectées, le réservoir étant pratiquement dépourvu en minéraux hydrogénés.

Ce phénomène de déplacement a été observé sur les champs géothermiques mais n'a pas été mis en évidence sur les sources minérales françaises à l'exception peut-être de la région de Coren-les-Eaux dans le Cantal. Nous pensons que cet échange n'est effectif qu'à partir d'une température profonde de 250°C dans le meilleur des cas, et dépend aussi de la nature de la roche encaissante, de son état d'altération et des paramètres hydrauliques commandant le temps de séjour de l'eau.

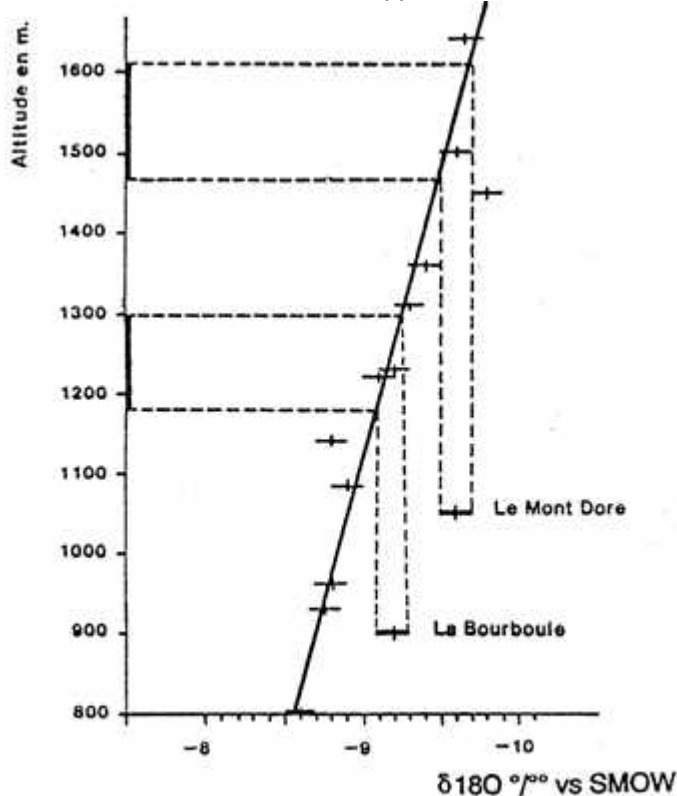


Fig. 4 - Relation teneur en 18 Oxygène / altitude du bassin d'alimentation
(sources du massif du Sancy)

2.5 DATATION DE L'EAU MINÉRALE PAR LE TRITIUM

La production artificielle de tritium depuis les années 1950, permet de différencier les eaux minérales qui résultent de précipitations sans ^3H nucléaire d'avant 1952, de celles résultant de précipitations formées dans une atmosphère contenant du ^3H nucléaire, postérieurement à cette date.

Le seuil de différenciation se situe actuellement à 2 UT qui est le seuil de mesure en routine du tritium même si le seuil véritable est encore plus bas puisque la teneur en ^3H des pluies avant 1952 étant de 5 UT, il n'en subsiste, 42 ans après, pas plus que 0,5 UT compte tenu de la décroissance radioactive. Les contrôles effectués sur de nombreuses eaux minérales françaises indiquent très souvent des eaux anciennes antérieures à 1952.

Pour les eaux minérales contenant du tritium, il est difficile d'estimer l'âge de l'eau si l'on ne dispose pas d'une série d'analyses permettant de dégager une évolution des teneurs sur de nombreuses années. Par exemple l'eau minérale d'Evian ne contenait pas de tritium en 1963. La poursuite des mesures jusqu'à ce jour a permis d'observer les faits suivants :

- apparition d'un premier pic en 1964/1965 qui est interprété comme l'arrivée d'une eau majoritairement ancienne avec environ 3% d'eau contemporaine (les aquifères libres contenaient à l'époque 700 UT) ; ce sont les infiltrations de la partie basse du bassin d'Evian ;
- apparition d'un pic majeur, mais amorti, en 1979, en réponse à l'impulsion majeure de l'année 1963 ; le temps de filtration est donc au moins égal à 16 ans (Fig. 5) ;
- toutefois, le grand amortissement de cette impulsion permet d'envisager un temps de séjour plus élevé de l'ordre de 50 ans.

*Les techniques isotopiques :
application aux eaux minérales*

Le choix entre ces deux interprétations est conditionné par les hypothèses adoptées concernant le mécanisme de transfert de l'eau minérale dans l'aquifère (transfert de type piston ou de type mélange).

A défaut de longues chroniques, on peut actuellement retenir la "recette" suivante :

- si la teneur de l'eau minérale dépasse 25 UT, son âge moyen est de quelques dizaines d'années parce qu'elle est marquée par les fortes teneurs des pluies du pic de 1963.
- si la teneur est comprise entre 10 et 25 UT, il s'agit généralement d'une eau infiltrée durant la dernière décennie mais il peut aussi s'agir d'une eau post nucléaire se mélangeant pour partie avec une eau ancienne.
- si la teneur est comprise entre 2 et 10 UT, il s'agit d'un apport d'eau post nucléaire dans une eau ancienne.

NOTA : Ces interprétations supposent que l'on ait par ailleurs (sur la base de considération liée à la géochimie des sources) des idées précises sur la représentativité des eaux considérées (échantillon correspondant à de l'eau profonde non mélangée, à un mélange naturel de plusieurs types d'eaux).

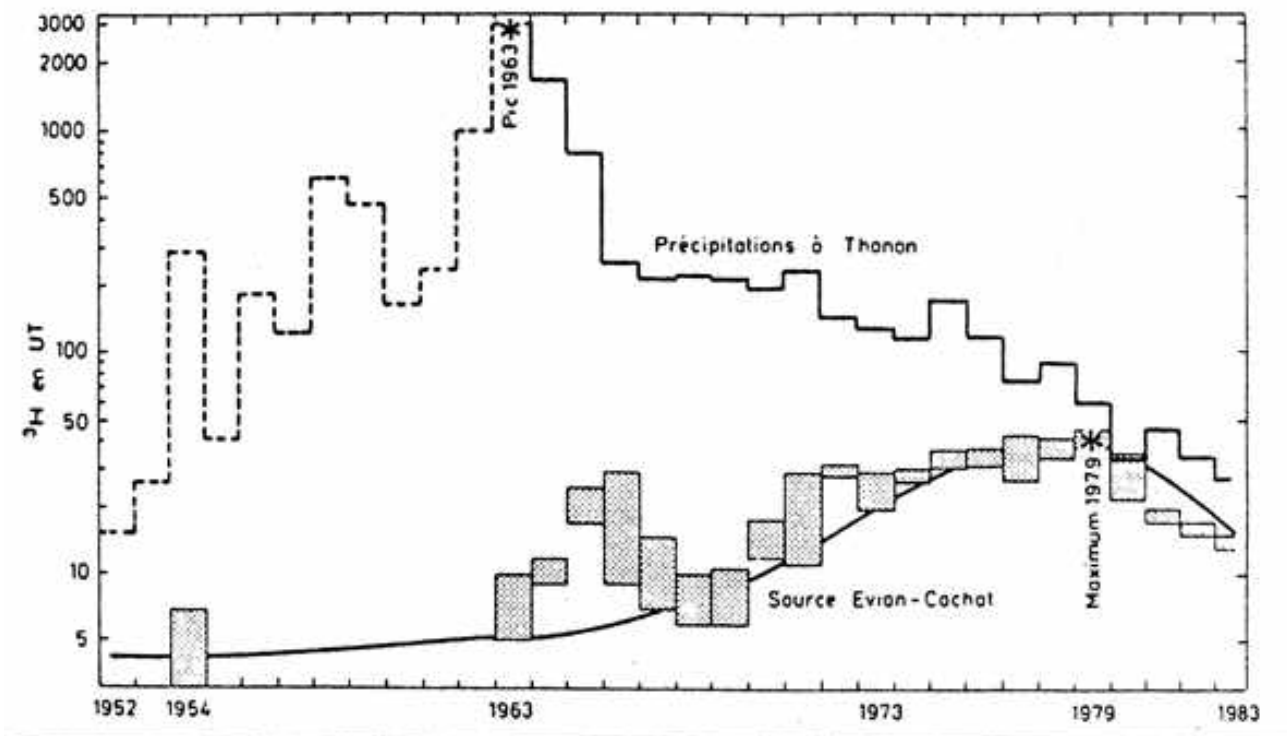


Fig. 5 - Evolution des teneurs en tritium dans les précipitations et la source minérale d'Evian-Cachat

On en déduit ainsi une limitation de cette méthode : elle ne peut être utilisée valablement qu'en appoint, pour étayer des interprétations déjà esquissées sur d'autres critères (chimie des eaux).

2.6 MISE EN ÉVIDENCE DES MÉLANGES À L'ÉMERGENCE

L'eau minérale peut difficilement rejoindre la surface sans être affectée par un mélange avec des eaux superficielles. Ainsi, on observe généralement dans la zone d'émergence plusieurs sources correspondant à des mélanges en proportions différentes mais appartenant toutefois à la même lignée géochimique.

*Les techniques isotopiques :
application aux eaux minérales*

Pour étudier ces mélanges généralement binaires, il est usuel d'examiner les relations de chaque élément de la minéralisation de tous les points d'eau avec l'élément conservatif le plus représentatif des eaux profondes comme les chlorures, le sodium ou les sulfates suivant les cas.

Si le contexte le permet, les isotopes de l'eau, puisqu'ils font partie intégrante de la molécule, restent les meilleurs marqueurs de ce mélange. C'est ainsi qu'il est souvent possible de distinguer dans une aire d'émergence, la (ou les) source principale, exempte de tritium parce qu'ancienne, des sources secondaires affectées d'un mélange avec des eaux plus récentes, marquées par quelques unités Tritium, proportionnellement à l'importance du mélange.

On a démontré également à l'aide des isotopes stables que l'eau minérale de Badoit (Saint Galmier) est la résultante d'un mélange entre une composante profonde gazeuse, très minéralisée et appauvrie en oxygène 18 et une composante du granit à moyenne profondeur qui se distingue cependant des aquifères de la plaine du Forez. Ce marquage résulte du fait que le circuit profond a une aire d'alimentation sur les monts du Forez à une altitude plus élevée que le circuit à moyenne profondeur sur les monts du Lyonnais et (ou) un temps de séjour très grand entraînant un effet paléoclimatique.

3. UTILISATION DES ISOTOPES DES ESPECES DISSOUTES

3.1 ORIGINE DU CARBONE MINÉRAL DISSOUS

Les rapports des isotopes stables $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ sont exprimés en $\delta^{13}\text{C}$ par rapport à un étalon de référence (P.D.B.), une bélemnite de la Pee Dee formation du Crétacé de Caroline du Sud. Les $\delta^{13}\text{C}$ du carbone minéral dissous, bicarbonates (HCO_3^-) et gaz (CO_2) permettent quand ils sont employés avec précaution de retracer l'origine du carbone.

Le problème est particulièrement d'acuité pour les sources minérales à dégagement gazeux.

La minéralisation carbonatée d'une eau souterraine s'acquiert communément par dissolution, d'une part du CO_2 du sol résultant de la décomposition par les micro-organismes de la matière organique du sol, d'autre part des carbonates du sol et des roches en contact avec l'eau. La matière organique a une composition isotopique de $-27 \pm 5 \lambda$ et le CO_2 biogénique légèrement enrichi une valeur moyenne de -24λ . La matrice calcaire des sédiments marins a une teneur isotopique moyenne de $0 \pm 2 \lambda$ en ^{13}C .

Si la mise en solution des carbonates s'effectue sans fractionnement, il n'en est pas de même de la mise en solution du CO_2 , toutefois peu fractionnante ($-0,1,1 \lambda$ à 25°C) et surtout de sa dissociation en bicarbonates qui enrichit les bicarbonates de $+8 \lambda$ en ^{13}C par rapport au CO_2 ambiant. Ainsi le $\delta^{13}\text{C}$ du carbone minéral dissous d'une eau souterraine dépend, à l'infiltration en milieu ouvert, des proportions de CO_2 dissous et de bicarbonates donc de la pression partielle de CO_2 et du pH. Il évolue dans l'aquifère en milieu fermé en fonction de l'état de saturation de l'eau vis-à-vis des carbonates du réservoir. Les $\delta^{13}\text{C}$ du carbone minéral sont dans les conditions normales compris entre -18λ dans le sol et -12λ à saturation. La précipitation éventuelle de calcite appauvrit légèrement par effet de bilan le carbone minéral dissous car elle est enrichie d'environ 2λ .

Dans des conditions plus exceptionnelles, qui peuvent être celles des circuits très profonds, la production de CO_2 in situ est plus perturbatrice :

- La fermentation méthanique dans des milieux très réducteurs entraîne un fractionnement isotopique considérable de l'ordre de 50λ entre le CH_4 appauvri (par exemple $\delta^{13}\text{C} = -50 \lambda$) et le CO_2 enrichi (0λ)

*Les techniques isotopiques :
application aux eaux minérales*

transformés à parts égales de la matière organique (-25 ‰). L'eau rendue agressive par ce dégagement de CO₂ retourne à saturation par dissolution de carbonate. L'effet conjugué d'un apport de CO₂ plus riche en ¹³C et d'une nouvelle mise en solution de calcite enrichit le δ¹³C du carbone minéral dissous. Des valeurs de -5 ‰ sont couramment atteintes.

- L'arrivée par les grands accidents du socle de CO₂ magmatique avec un δ¹³C voisin de -5 ‰ provoque de la même façon un enrichissement en ¹³C du carbone minéral dissous. Mais les conséquences en sont généralement plus spectaculaires car ces dégagements de CO₂ extrêmement abondants arrivent à masquer complètement la minéralisation initiale de la zone d'infiltration en imposant leur marquage à l'eau minérale carbogazeuse compte tenu des conditions de pression et de pression partielle de CO₂ en profondeur.

Une application sur l'origine du carbone a été menée à partir d'un inventaire des analyses isotopiques effectuées sur le CO₂ des gaz associés aux sources minérales françaises. Leurs δ¹³C sont rassemblés sur la figure 6 avec des indications sur leur provenance et la composition du dégagement gazeux.

- Pour les sources carbogazeuses typiques dont le CO₂ constitue l'essentiel de la phase gazeuse en dépassant généralement 95 pour cent, la composition isotopique du carbone 13 du CO₂ libre est très regroupée autour de la valeur -6±2 ‰ et est comparable à celle du carbone des gaz volcaniques directement libérés du magma. Le CO₂ a donc une origine endogène et résulte de phénomènes géologiques profonds comme le dégazage du manteau.
- Pour les sources à dégagement gazeux où prédomine l'azote (Pyrénées), en dépassant souvent 90 pour cent, le CO₂ a une composition isotopique qui varie de -12 à -20 ‰ en ¹³C et indique une origine biogénique pour le carbone. Cette origine exogène est confirmée par les teneurs en azote et en argon assez voisines de celles de l'atmosphère. Ces gaz sont donc véhiculés par des eaux de pluie infiltrées profondément qui remontent à la surface à la faveur de failles.

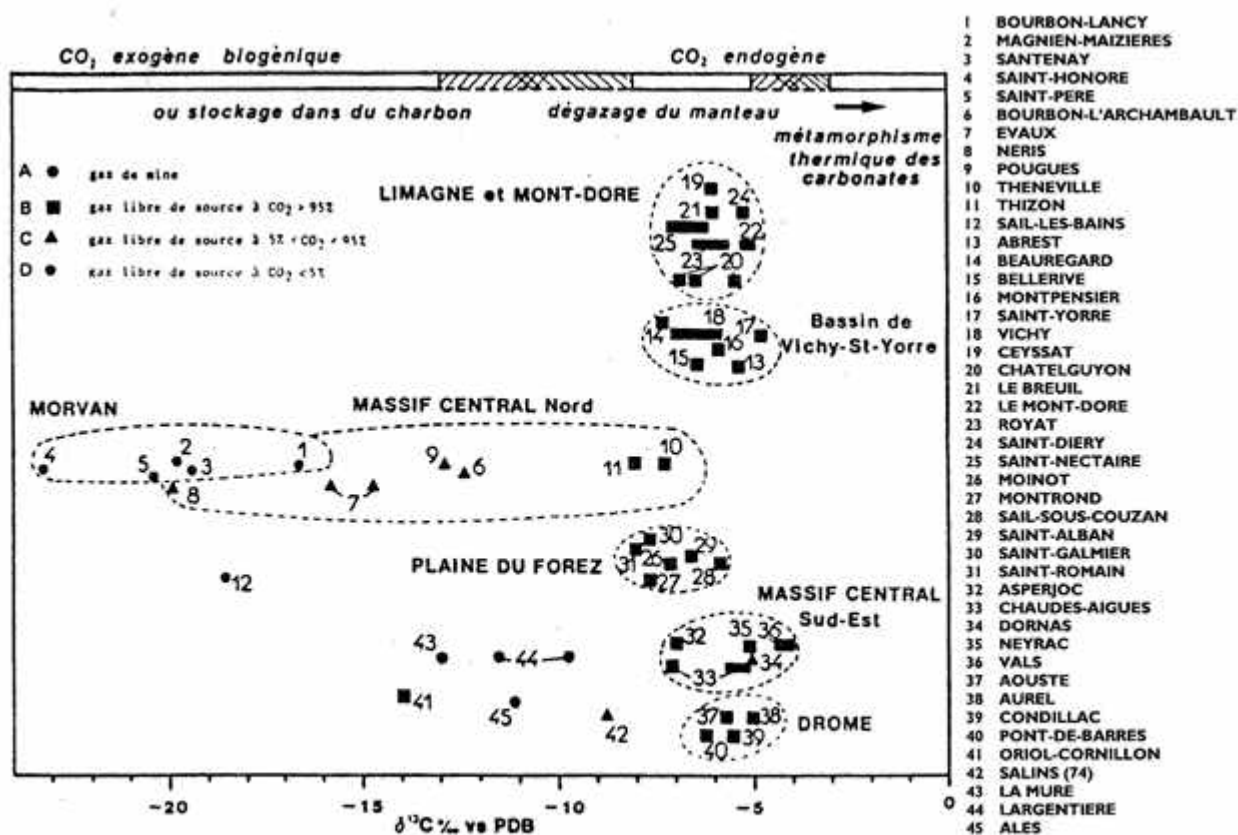


Fig. 6 - Teneurs en 13C et origine du CO₂ libre des sources minérales

- On n'a pas retrouvé en France de teneurs isotopiques du CO₂ appartenant au domaine des carbonates marins et indiquant clairement la décomposition des calcaires à haute température (thermodécarbonatation).

Cette application porte sur le gaz CO₂ se dégageant d'un griffon d'eau minérale ou sur la tête d'un forage. Il conviendrait en toute rigueur d'établir la teneur en ¹³C du carbone minéral total dissous en profondeur, avant le point de bulle de l'eau carbogazeuse entraînant le départ de CO₂ dissous appauvri par rapport aux bicarbonates et par effet de bilan dans un système non réapprovisionné un enrichissement du carbone minéral dissous restant. De telles vérifications sont en cours sur des forages d'exploitation profonds équipés pour de tel prélèvements.

3.2 LA DATATION DE L'EAU MINÉRALE PAR LE CARBONE 14

En l'absence de tritium, la datation par le radiocarbone peut être tentée. La période de demi-vie du carbone 14 est de 5.730 ans. La mise en œuvre de cette méthode implique d'abord une détermination du carbone 13 pour préciser le mode d'introduction du carbone dans l'eau ; le ¹⁴C permet ensuite théoriquement, par sa décroissance radioactive de déterminer l'époque à partir de laquelle le composé carbonaté étudié a pu s'isoler de l'atmosphère.

Dans la pratique, on est obligé de recourir à de nombreuses hypothèses qui peuvent constituer des limitations sérieuses à la validité des interprétations réalisées ; par ailleurs cette méthode oblige à déterminer au préalable les informations suivantes :

- analyse chimique (éléments majeurs) ;
- paramètres physico-chimiques mesurés in situ (température pH, alcalinité et éventuellement potentiel redox);
- teneurs en carbone 13 du carbone inorganique total dissous, des carbonates de l'aquifère et du CO₂ du sol de la zone d'alimentation.

Quelques datations ont été obtenues sur les eaux minérales sulfurées sodiques, dans les Pyrénées à Cauterêts (5.100 ans sur le groupe nord) et à Luchon (14.000 ans), en Corse à Guagno-les-Bains (6.000 ans) qui confirment les vitesses d'écoulement extrêmement lentes des eaux dans la profondeur des massifs de granite.

En milieu sédimentaire les temps de séjour peuvent aussi être très élevés et ont été estimés par exemple pour les eaux minérales chaudes issues des sables sous-molassiques d'Aquitaine enregistrant un marquage paléoclimatique (cf 2.3) à 29.500 ans à Eugénie-les-Bains et 20.000 ans à Barbotan.

On doit hélas renoncer à la datation par le carbone 14 des eaux minérales carbogazeuses dont la minéralisation carbonatée est héritée en quasi totalité d'un CO₂ profond magmatique et de carbonates sédimentaires ou hydrothermaux à carbone 14 "mort".

3.3 ORIGINE DU SOUFRE ET ACTIVITÉ BACTÉRIENNE

Les isotopes utilisés sont les isotopes stables les plus abondants de l'atome de soufre, ³²S banal (95,02%) et ³⁴S (4,21 %). Pour le rapport ³²S/³⁴S l'étalon de référence est la troïlite (FeS) de la météorite de Canyon Diablo aux États Unis (CDT). L'étude isotopique du soufre peut renseigner sur l'origine des espèces dissoutes et rend possible l'identification des processus géochimiques et biochimiques qui les affectent. Quand il s'agit de sulfates, les études sont facilitées si l'on dispose aussi de la composition isotopique de l'oxygène ($\delta^{18}\text{O}$).

Ces études sont souvent assez lourdes, et ne peuvent être menées que sur des sites déjà relativement bien étudiés par ailleurs.

*Les techniques isotopiques :
application aux eaux minérales*

Grossièrement, les résultats disponibles sur quelques eaux minérales françaises permettent de distinguer isotopiquement 2 groupes :

- celui des fortes valeurs, à sulfates dérivant des évaporites, dont les $\delta^{34}\text{S}$ sont assez regroupés entre +15 et +20 comme par exemple à Vittel ($+16 \pm 0,5 \lambda$) ou pour les sources chaudes du Briançonnais à l'Ouest du front de chevauchement ($+16 \pm 1 \lambda$).
- celui des sulfates relativement appauvris dérivant de l'oxydation des sulfures métalliques dont les teneurs isotopiques sont habituellement inférieures à +11 λ , particulièrement pour les eaux ayant circulé dans les granitoïdes, par exemple dans les Vosges à Plombières ($+10,7 \lambda$ et $+11,8 \lambda$), dans les Pyrénées Orientales à la Preste ($+6,5 \lambda$) ou dans le Massif Central pour la source Badoit à Saint Galmier ($+6,4 \lambda$) et à Royat ($+11 \lambda$).

Cependant, cette distinction n'est plus valable s'il s'agit d'une eau sulfurée dans laquelle sont présents sulfures et sulfates témoignant de phénomènes d'oxydo-réduction. En effet, la réduction bactérienne du sulfate dissous enrichit le sulfate résiduel en isotopes lourds et les produits réduits sont appauvris. Le fractionnement instantané est alors important contrairement aux réactions précédentes et une valeur de 1,040 est communément admise dans le cas d'une réduction par les bactéries désulfovibrio désulfuricans. Le fractionnement apparent qui en résulte entre sulfates et sulfures est une fonction exponentielle de la fraction restante du sulfate réactant. Il témoigne en quelque sorte de l'ampleur de l'activité bactérienne. La réduction du sulfate est par ailleurs marquée sur un diagramme ^{34}S - ^{18}O par une droite de pente moyenne égale à 4 entre le sulfate initial et le sulfate résiduel.

Une étude isotopique du soufre dans les eaux thermonérales des Landes indique un fractionnement résultant entre sulfates enrichis et sulfures, voisin de 23 λ , comparable à celui d'autres sources sulfurées françaises (Allevard, Enghien-les-Bains, Puzichello).

Ce fractionnement est plus faible que celui connu pour les eaux géothermales du Dogger du Bassin Parisien qui atteint jusqu'à 45 λ dans un milieu réducteur sans doute plus confiné.

Dans le cas des Landes, l'étude isotopique des formes du soufre permet d'apprécier l'ampleur de la réduction bactérienne à partir d'une minéralisation sulfatée acquise au contact des diapirs triasiques. Les fortes valeurs du $\delta^{34}\text{S}$ (de l'ordre de +25 λ attestent de l'existence d'une réduction même quand les sulfures ne sont plus présents à l'émergence par suite d'une complète réoxydation comme à Dax.

3.4 LA DATATION PAR LE CHLORE 36

Les chlorures sont presque toujours présents dans les eaux minérales naturelles, et ne sont que rarement impliqués dans les interactions eaux rochers.

Le chlore 36, d'une période de 300 000 ans est un traceur de temps particulièrement bien adapté à l'étude des eaux souterraines anciennes.

Toutefois, cette méthode relativement lourde, n'est encore que peu utilisée.

4. CONCLUSION

L'étude d'un échantillon d'eau, peut apporter des informations d'une richesse étonnante, en portant à la fois sur les espèces dissoutes dans l'eau, et sur l'eau elle-même.

Les outils isotopiques constituent à ce titre des méthodes de traçage particulièrement précieuses, notamment les techniques les plus anciennes et les mieux développées faisant appel aux isotopes de l'oxygène, de l'hydrogène et éventuellement du carbone ; elles apportent des réponses fiables aux différentes questions que l'on est amené à se poser quand on cherche à préciser le gisement de l'eau minérale.

BIBLIOGRAPHIE

- 📖 FONTES J.Ch. (1976) Les Isotopes du milieu dans les eaux naturelles - La Houille Blanche 3/4 - 205-221
- 📖 ROTH E. POTY B. (1985) Méthodes de datation par les phénomènes nucléaires naturels - Applications - Collection CEA - Masson
- 📖 CRAIG H. (1961) Isotopic variations in meteoric waters - Science 133 1702 1703
- 📖 BLAVOUX B (1995) Apport des techniques isotopiques à la connaissance des gisements d'eau minérale - La Houille Blanche 2/3 1995
- 📖 CHERY L, EBERSCHWEILER C. (1994) Conseils pratiques pour la réalisation d'une étude isotopique dans le domaine de l'eau - BRGM R38126